

FACULTE des SCIENCES
de
l'UNIVERSITE de PARIS

CERTIFICAT de LIAISONS CHIMIQUES et SPECTROSCOPIE

THEORIE QUANTIQUE de la LIAISON CHIMIQUE
Troisième partie :

LES MOLECULES CONJUGUEES

notes prises au cours de Mr. le Professeur PULLMAN

par **Cyril Deicha**
Délégué

N° 1705

participation aux frais

2010

Association Corporative des Etudiants en Sciences

A L' ETUDIANT

Dans ce fascicule complétant la série des cours de chimie physique déjà parus, j'ai simplement rassemblé les notes que j'ai prises au cours de Monsieur le Professeur Pullman.

De ce fait, ce polycopié ne saurait rivaliser avec d'autres éditions réalisées d'après le texte original des Professeurs, ou du moins relues par eux. Malgré tous ces inconvénients j'espère que mon labeur n'aura pas été vain.

Ce polycopié prétend être un simple document de travail et non un texte à apprendre par coeur. Il ne dispense pas les étudiants de participer à l'enseignement oral (qui varie évidemment d'une année à l'autre), ni de le compléter par la consultation des livres traitant de la question (notamment "Les théories électroniques de la Chimie Organique" et "La structure moléculaire" de B. Pullman.)

Il rendra certainement service aux étudiants travailleurs qui souffrent de l'absence de cette Politique Sociale de l'Université que nous réclamons. De plus, en créant un nouvel outil de travail, je pense susciter ici ou là de nouvelles méthodes pédagogiques. Aucune maison n'eut accepté d'éditer cet opuscule à un prix abordable. Même avec un centre de polycopiage géré par elle, la faculté n'aurait pas pu s'occuper de ce texte qui n'a aucune valeur officielle. Pour la même raison aucun labo ne pouvait le prendre en charge.

Seule, la polycopie de la Corpo, autogérée par les étudiants eux-mêmes, était capable de publier ce polycopié fait par des étudiants pour les étudiants. Evidemment, un tel travail ne peut être mené à bien sans un certain idéalisme, idéalisme qui, à mon avis, doit animer le syndicalisme étudiant tout entier. En effet l'autogestion n'est qu'un des aspects du Mouvement étudiant à côté de la cogestion et de la revendication.

Puisque nous sommes capables de gérer un centre de poly dont le budget est bien plus important que celui de maint laboratoire, personne ne peut contester notre participation à la co-gestion des départements. Nos actions revendicatives auront plus de poids si on sait que nous sommes responsables et que nous prenons notre avenir en mains.

Toi, qui te sers de ce polycopié, as-tu conscience de toutes les perspectives qui s'offrent à nous si nous mettons nos efforts en commun?

Quelles que soient tes opinions politiques, tu soutiendras l'Association qui n'a jamais cessé d'être TON ASSOCIATION, pour la défense de TES intérêts et le renouveau de l'Université.

Cyril Deicha Mai 1969

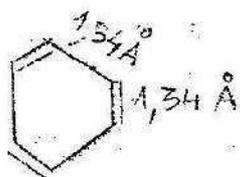
CAS DES MOLECULES CONJUGUEES

Alors que les molécules non conjuguées pouvaient être décrites dans l'approximation dite des liaisons localisées, les molécules conjuguées ne peuvent être décrites qu'en supposant les liaisons "délocalisées" c'est-à-dire que, même en première approximation, il y a des interactions mutuelles entre toutes les parties de la molécule.

A la différence avec les molécules non conjuguées, il n'est plus possible d'interpréter simplement les propriétés des molécules conjuguées à partir des grandeurs additives, ni de rendre compte de leur stéréochimie à partir des formes des orbitales simples.

On est alors obligé d'envisager l'hybridation des orbitales.

Exemple : Supposons que le benzène soit représenté par la formule kekuléenne



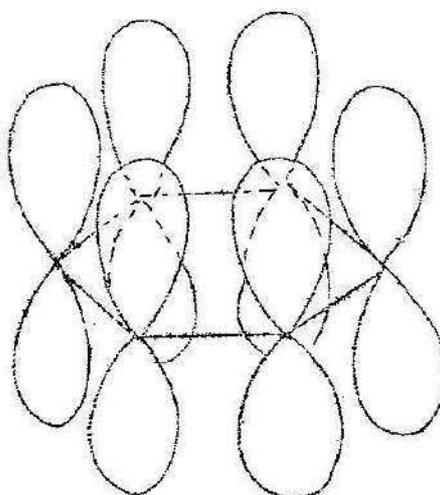
$$\begin{aligned} \text{Energie} &= \sum \text{C}=\text{C} + \sum \text{C}-\text{C} + \sum \text{C}-\text{H} \\ &= 999 \text{ kcal par mole} \end{aligned}$$

Mais expérimentalement on constate que la molécule est un hexagone régulier de côté $1,39 \text{ \AA}$ et que l'énergie de formation de la molécule est 1039 kcal par mole soit une différence de 40 kcal (dans le sens de la stabilisation) par rapport à l'énergie hypothétique.

Pour qu'il y ait formation d'une liaison il faut obtenir le recouvrement d'orbitales.

Il n'y a pas conjugaison s'il n'y a pas interaction entre plusieurs orbitales.

Exemple d'hybridation : l'hybridation sp^2



Ce schéma représente un hexagone d'atomes de carbone, chaque atome possédant une orbitale p non encore engagée dans une liaison.

Evidemment à la distance d'équilibre deux orbitales p voisines se recouvrent et pourraient donc former une liaison. Mais cette liaison peut se former avec une chance égale d'un atome à son voisin de droite ou à son voisin de gauche. La conjugaison introduit un élément fondamentalement nouveau qui est l'absence de liaison : ce n'est pas une liaison mais un "nuage électrique", ici entre chaque atome il n'y a ni une liaison simple, ni une liaison double, mais une liaison simple dotée d'un caractère de double liaison et les électrons qui auraient dû former la double liaison sont dits électrons délocalisés ou électrons libres.

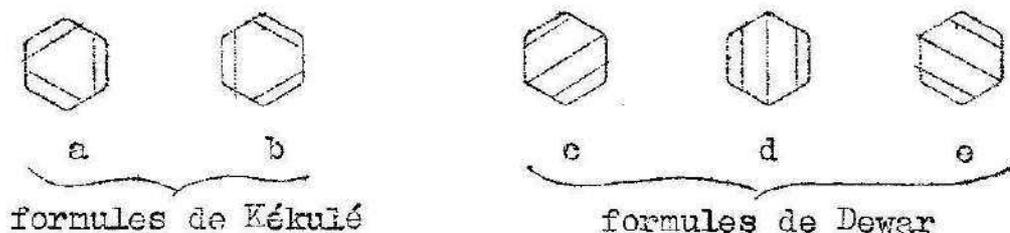
Ceci ne se rapporte qu'aux électrons des orbitales p indiquées ci-dessus et non à ceux déjà engagés dans la première liaison entre les atomes.

Il faut superposer l'étude des électrons σ qui se trouvent dans le plan de la molécule et celle des électrons π qui forment un nuage au dessus ou en dessous. La probabilité de présence des électrons π est nulle dans le plan σ ce qui justifie une étude séparée des 2 types de liaisons.

Les "liaisons π " sont plus faibles que les σ et ont des propriétés spéciales.

La méthode de la résonérie

On admet que la molécule ne peut pas être décrite par une seule formule mais qu'elle "résonne" entre divers schémas. Par exemple pour le benzène il y a au moins 5 formules probables



Ecrivons la fonction d'onde décrivant le système réel, intermédiaire entre les formes limites a, b, c, d, e :

$$\Psi = a_1 \Psi_a + a_2 \Psi_b + \dots + a_5 \Psi_e$$

On obtient le système d'équations séculaires

$$\begin{cases} a_1(H_{11} - ES_{11}) + a_2(H_{12} - ES_{12}) + \dots + a_5(H_{15} - ES_{15}) = 0 \\ \dots\dots\dots \\ a_1(H_{15} - ES_{15}) + \dots\dots\dots + a_5(H_{55} - ES_{55}) = 0 \end{cases}$$

avec $H_{rs} = \int \Psi_r H \Psi_s d\tau$ et $S_{rs} = \int \Psi_r \Psi_s d\tau$

Le déterminant séculaire est

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & \dots\dots\dots & H_{15} - ES_{15} \\ \dots\dots\dots & & \\ H_{15} - ES_{15} & \dots\dots\dots & H_{55} - ES_{55} \end{vmatrix} = 0$$

Il suffirait maintenant de répartir les valeurs trouvées, ce qui donnerait le poids de chaque formule mais la résolution rigoureuse est rendue impossible par la difficulté du calcul.

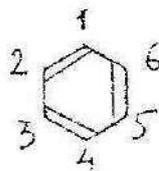
On en est donc réduit à des procédés graphiques semi-empiriques comme le procédé de Pauling et Slater pour obtenir les valeurs de $H_{rs} - E S_{rs}$.

Méthode de Pauling et Slater

- 4 -

La méthode de Pauling et Slater, exemple du benzène.

Pour chaque formule-limite on trace sur un papier transparent uniquement les liaisons doubles



donne



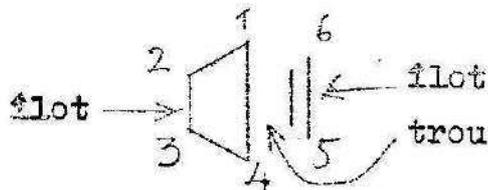
et



donne



En superposant les deux schémas on obtient



En se basant sur ce schéma on montre que

$$H_{rs} - ES_{rs} = \frac{1}{2^{n-1}} (Q - E + a \alpha)$$

où

- n est la moitié du nombre d'électrons π de la molécule (ici $n=3$)
- i est le nombre des flots obtenus en superposant les formules r et s (ici $i = 2$)
- Q est l'intégrale de Coulomb
- α est l'intégrale d'échange
- a est un coefficient valant $a = f_1 - \frac{1}{2} f_2$
- f_1 est le nombre de paires d'atomes adjacents se trouvant sur les flots (ici : paires 1-2, 2-3, 3-4 et 5-6, donc $f_1=4$)
- f_2 est le nombre de paires d'atomes adjacents non reliés par des liaisons (nombre de "trous" entre les flots) (ici paires 1-6 et 4-5, donc $f_2 = 2$).

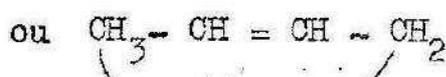
Si, de plus, on pose $X = Q - E$ on obtient, pour les formules du benzène étudiées $H_{rs} - E S_{rs} = \frac{1}{2} (X + 3\alpha)$

Alors on reporte les énergies puis on en tire les coefficients.

Application au butadiène



représentation I

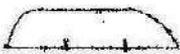


représentation II

Le déterminant séculaire s'écrit

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E S_{11} & H_{12} - E S_{21} \\ H_{12} - E S_{12} & H_{22} - E S_{22} \end{vmatrix} = 0 = \begin{vmatrix} (I,I) & (I,II) \\ (I,II) & (II,II) \end{vmatrix}$$

Les schémas sont les suivants

I donne	— —	II donne	
(I,I) donne		$n=2, i=2, f_1=2, f_2=1$	d'où (I,I) = $X + \frac{3}{2} \alpha$
(I,II) donne		$n=2, i=1, f_1=3, f_2=0$	d'où (I,II) = $\frac{1}{2}(X + 3\alpha)$
(II,II) donne		$n=2, i=2, f_1=1, f_2=2$	d'où (II,II) = X

Calculons maintenant le déterminant séculaire :

$$X^2 - 3\alpha^2 = 0 \implies X = \pm \alpha \sqrt{3}$$

D'où 2 valeurs de l'énergie : $E_0 = Q + \alpha \sqrt{3}$ (état fondamental)
 $E_1 = Q - \alpha \sqrt{3}$

Le fait que l'énergie soit fonction de 2 paramètres n'est pas gênant car ce qui nous intéresse ce sont les différences d'énergie : ici l'énergie d'excitation vaut $\Delta E = E_1 - E_0 = -2\alpha\sqrt{3}$

Ce résultat empirique peut être exploité :

1°) Si on trouve une valeur expérimentale de l'énergie on peut calculer α par identification (valeur semi-empirique de α).

2°) Sans connaître la valeur numérique de α il est possible de prévoir qualitativement certaines propriétés (par exemple l'effet bathochrome quand on passe du butadiène à l'hexatriène).

3°) On peut en déduire l'énergie de résonance : la molécule réelle est plus stable que l'un quelconque des arrangements représentés par les formules limites. L'énergie de résonance est la différence entre l'énergie hypothétique de la formule la plus stable et l'énergie vraie.

Dans le cas du butadiène l'énergie hypothétique est donnée par

$$H_{11} - ES_{11} = 0 \quad \text{d'où} \quad X = -\frac{3}{2}\alpha$$

La méthode de la mésométrie donne $X = \alpha\sqrt{3} = 1,732\alpha$
Donc l'énergie de résonance est

$$R = -0,5\alpha + 1,732\alpha = +0,232\alpha$$

Si on connaît une valeur expérimentale de R, on peut calculer α .

Calculons les poids a_1 et a_2 des deux formules limites

$$\Psi = a_1 \Psi_I + a_2 \Psi_{II}$$

Le système d'équations séculaires est

$$\begin{cases} \alpha \left(\frac{3}{2} - \sqrt{3}\right)a_1 + \frac{1}{2}\alpha(3 - \sqrt{3})a_2 = 0 \\ \frac{1}{2}\alpha(3 - \sqrt{3})a_1 - \alpha\sqrt{3}a_2 = 0 \end{cases}$$

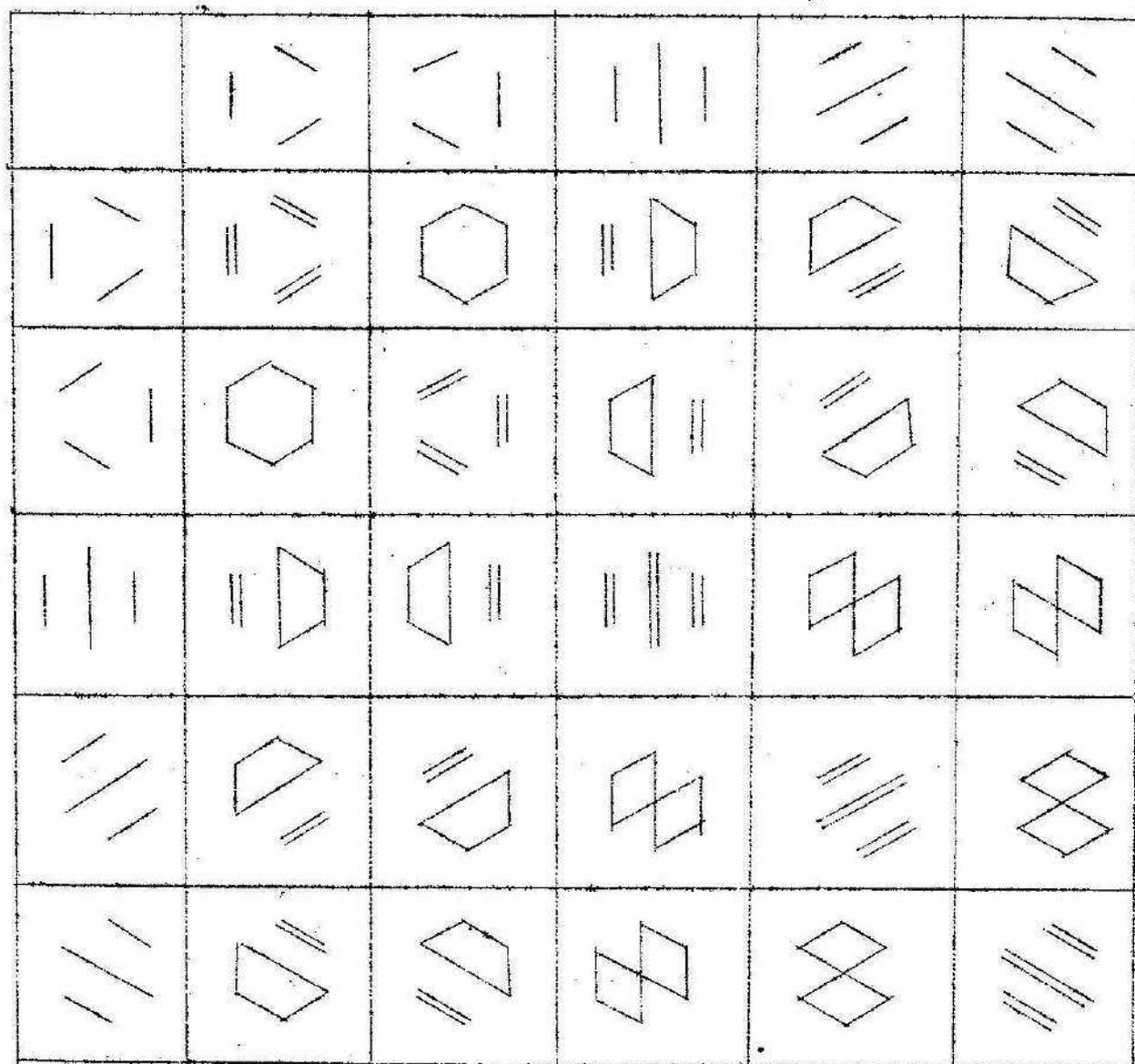
$$\Rightarrow \frac{a_2}{a_1} = 0,366 \quad \Psi_0 = a_1(\Psi_1 + 0,366\Psi_2)$$

En normalisant $\Psi = 0,8166 \Psi_1 + 0,2988 \Psi_2$

On définit ainsi les indices de structure électronique (88,22 % pour la formule I genre "Kekulé" et 11,8 % pour la II "Dewar").

Application au benzène

En tenant compte des 5 formules on obtient les schémas suivants :



Le calcul donne $W = Q + 2,6055 \mathcal{A}$
et chaque formule de Kekulé "pèse" 39 % et
chaque formule de Dewar "pèse" 7,3 %.

Si on n'avait tenu compte que des 2 formules de Kekulé on aurait
 $W_{2K} = Q + 2,4 \mathcal{A}$ et le poids de chaque formule serait 50 %

Si on n'avait tenu compte que des formules de Dewar (ce qui est
moins légitime) on aurait
 $W_D = Q + 2 \mathcal{A}$ et le poids de chaque formule serait (comme on s'y
attendait) 33 %.

Et si on ne tient compte que d'une seule formule de Kekulé
 $W_{1K} = Q + 1,5 \mathcal{A}$.

L'énergie de résonance est $R = 1,6055$.

Remarquons sur l'utilisation de la méthode de Pauling
et Slater

1°) Choix des formules de base

Nous aurions pu choisir d'autres formules pour le ben-

zène telles



ou



On montre qu'une molécule possédant $2n$ électrons π sur $2n$ atomes
peut être représentée par N formules

$$N = \frac{(2n)!}{2^n n!}$$

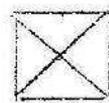
Exemple : Cyclobutène $n = 2 \rightarrow N = 3$ formules possibles.



(1)



(2)



(3)

mais on montre que la fonction d'onde du schéma (3) est une combi-
naison linéaire des fonctions des schémas (1) et (2).

Théorème : Toute fonction d'onde associée à un schéma contenant des liaisons croisées peut être exprimé linéairement à l'aide des schémas à liaisons non croisées.

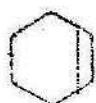
Le nombre de formules linéairement indépendantes est alors donné par la règle de Rumer :

$$N_{\text{ind}} = \frac{(2n)!}{n!(n+1)!}$$

L'ensemble de ces (N_{ind}) formules s'appelle système canonique. Ainsi il y a 2 formules canoniques pour le cyclobutène et 5 pour le benzène.

Le nombre de formules canoniques croît évidemment avec les dimensions de la molécule (42 pour le naphthalène, 429 pour l'anthracène). C'est ce qui limite beaucoup les possibilités de la méthode de la mésomérie.

On distingue les liaisons effectives doublant une liaison entre 2 atomes contigus et les liaisons inefficaces que l'on représente, reliant 2 atomes éloignés



liaison
effective



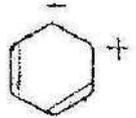
liaison
ineffective

Les formules ne contenant que des liaisons effectives sont dites "inexcitées" (unexcited structures) tandis que celles qui contiennent 1, 2, etc.. liaisons lointaines sont dites "nonoexcitées" "diexcitées" etc...

Ce vocabulaire est malheureux car il peut prêter à confusion avec l'excitation électronique qui est un phénomène différent.

Les raisonnements précédents ont été faits dans l'hypothèse de Heitler et London, c'est-à-dire sans tenir compte des formules ioniques.

Si on tient compte des formules limites telles que on peut en écrire 170 rien que pour le benzène.



2°) Réalité des formules limites

Le fait que nous utilisons des formules chimiques habituelles pour décrire une molécule conjuguée ne doit pas nous faire croire que l'une de ces formules représente la structure électronique de la molécule.

Ces formules ne sont que des procédés pour permettre de faire les calculs sur des molécules qu'il est impossible de représenter de façon classique.

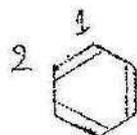
Une nouvelle représentation peut être tentée à l'aide des indices de structure.

Indices de structure (liaison mobile et valence libre)

1°) Indice de liaison mobile

L'indice de liaison mobile est la somme des poids de toutes les formules-limites représentant la liaison considérée comme double liaison.

Exemple du benzène : La liaison 1-2 est une double liaison dans les deux formules suivantes



(39 %)

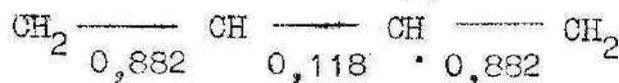
et



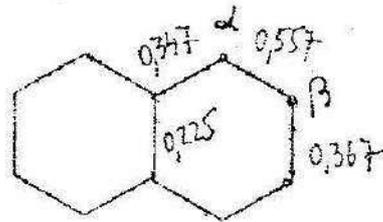
(7,3 %)

L'indice de liaison mobile 1-2 est donc $0,39 + 0,073 = 0,463$

Dans le cas du butadiène les indices sont indiqués sur le schéma ci-dessous



Et pour le naphthalène les 42 formules donnent :



L'indice de liaison mobile signifie que, par exemple, 55,7 % d'un doublet électronique sont localisés entre les atomes α et β (ce qui a une influence sur la longueur des liaisons).

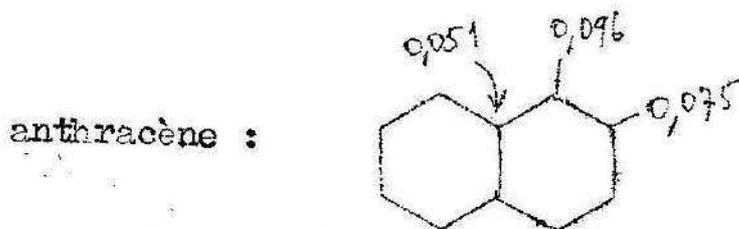
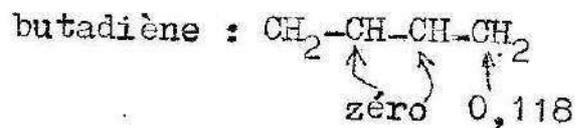
L'indice d'une liaison simple est 0 (comme pour l'éthane)

L'indice d'une double liaison est 1 (comme pour l'éthylène).

2°) Indice de valence libre

L'indice de valence libre d'un atome est égal à la somme des poids de toutes les formules sur lesquelles une liaison lointaine aboutit à cet atome.

Exemples :



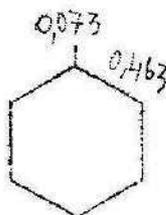
L'indice de valence libre d'un atome mesure la quantité d'électron libre localisée sur l'atome en question, donc mesure l'aptitude réactionnelle de l'atome.

3°) Nouvelle "formule chimique" des molécules conjuguées
"Diagramme moléculaire"

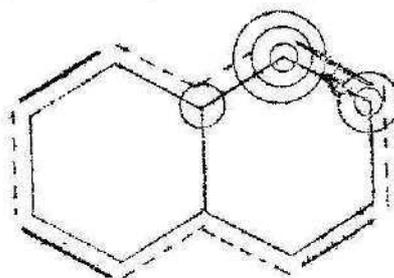
Les indices de valence libre et de liaison mobile expriment la proportion de paires électroniques localisées soit sur un atome soit sur une liaison.

La somme des indices aboutissant à un atome est égale à 1.

Avec ces conventions une molécule conjuguée peut être représentée par une "formule" : par exemple pour le benzène



ou bien (anthracène)



-  figurant un indice de liaison mobile de 0,4 à 0,5
-  figurant un indice de liaison mobile de 0,3 à 0,4
-  figurant un indice de liaison mobile de moins de 0,3
-  figurant un indice de valence libre de plus de 0,08
-  figurant un indice de valence libre de 0,06 à 0,08
-  figurant un indice de valence libre de moins de 0,06.

Méthode des orbitales moléculaires

- 13 -

Méthode des orbitales moléculaires

Essayons de construire la fonction d'onde du système polyélectronique comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde monoélectronique.

La forme la plus simple pour la fonction d'onde globale est le produit (antisymétrisé) des fonctions monoélectroniques.

$$\Psi = a(1) \times b(2) \times c(3) \times \dots$$

et mieux, sous forme de déterminant

$$\Psi = \begin{vmatrix} a(1) & b(1) & c(1) & \dots \\ a(2) & b(2) & c(2) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

Ces expressions contiennent le principe de Pauli.

On conservera toujours ce type de fonction et les interactions entre électrons seront introduites au niveau des fonctions monoélectroniques, mais il restera toujours le défaut de corrélation.

La méthode des orbitales moléculaires peut être appliquée dans la théorie du champ auto-cohérent (C.A.C.) ("self consistent field" ou S.C.F.).

Voyons d'abord les caractéristiques de la méthode Champ self-consistent :

On utilise la représentation déterminentale mais on améliore l'expression des fonctions individuelles en tenant compte des autres électrons.

On écrit l'hamiltonien total

$$H = \sum_{\nu} H(\nu) + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

On exprime l'énergie totale sous la forme habituelle

$$\xi = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

et on minimise.

En faisant le calcul on retombe sur une série d'équations

$$F \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

Ce sont les équations de Hartree-Fock.

Chaque opérateur F dépend de toutes les orbitales du système c'est-à-dire chaque ϕ dépend de tous les autres ϕ .

Alors on démarre en prenant un jeu de ϕ on calcule F , on résoud les équations ce qui donne un nouveau jeu de ϕ et ainsi de suite par itération jusqu'à ce que le résultat soit "self-consistant". (Le n^e jeu de ϕ identique au $(n-1)^{i\text{ème}}$).

La méthode n'est applicable qu'avec toute une série d'approximations.

Mais il y a aussi une autre façon d'aborder le problème des orbitales moléculaires : la théorie de Hückel (semi-empirique)

Selon Hückel au lieu d'essayer de déterminer les meilleures orbitales moléculaires possibles, nous allons chercher des orbitales moléculaires plus approximatives avec l'hypothèse que chaque électron π du système est soumis à un champ effectif qui résulte du champ du squelette V et d'une répulsion moyenne due aux autres électrons π .

On définit alors un hamiltonien monoélectronique dont l'orbitale sera la fonction propre.

$$\begin{aligned} H_{op} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + V = -\frac{\hbar^2}{8m^2} \sum_i \Delta_i + \sum_i v_i \\ &= \sum_i H_{eff}(i) \end{aligned}$$

Le potentiel d'un électron est fonction des coordonnées de cet électron et les orbitales moléculaires sont les fonctions propres de cet hamiltonien

$$H_{eff} \phi = E \phi$$

E est l'énergie individuelle de l'électron.

$H_{\text{eff}}(i)$ est difficile à écrire.

Nous n'allons jamais écrire l'hamiltonien mais postuler son existence et évaluer les grandeurs qui en dépendent, par des processus empiriques.

Avec l'approximation L.O.A.O. chaque orbitale moléculaire est une combinaison linéaire des orbitales atomiques, étendue à l'ensemble du système conjugué.

$$\phi_i = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + c_4 \psi_4 + c_5 \psi_5 + c_6 \psi_6 \quad \text{pour le benzène.}$$

Nous n'explicitons pas ψ non plus.

Nous retombons sur un système de Ritz et il faudra résoudre

$$\begin{vmatrix} H_{rs} - E S_{rs} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{où } H \text{ est l'hamiltonien effectif.}$$

Pour chaque valeur de l'énergie le jeu de coefficients est donné par l'équation séculaire

$$\sum c_r (H_{rs} - E_i S_{rs}) = 0$$

$$H_{rs} = \int \psi_r H_{\text{eff}} \psi_s d\tau$$

Les n électrons de la molécule remplissent les niveaux énergétiques dans l'ordre des énergies croissantes : donc les $\frac{n}{2}$ premiers niveaux sont occupés.

Si n est impair le niveau supérieur est occupé par 1 seul électron.

On suppose que la fonction d'état moléculaire est un produit des fonctions d'état atomiques et l'énergie, la somme des énergies.

1ère approximation : On néglige le défaut d'orthogonalité des orbitales c'est-à-dire

$$S_{rs} = \int \Psi_r \Psi_s d\tau = 0 \quad r \neq s$$

L'équation séculaire s'écrit

$$\begin{vmatrix} H_{rs} - E S_{rs} \end{vmatrix} = 0$$

Les termes valent $H_{rr} - E$ sur une diagonale et H_{rs} ailleurs

$$E_r^0 = \alpha_r = \alpha_s = \int \Psi_r H \Psi_r d\tau \quad \text{est appelée intégrale de Coulomb et}$$

$$\beta_{rs} = \int \Psi_r H \Psi_s d\tau \quad \text{est l'intégrale de résonance.}$$

2 - Approximation technique

- a - pour des atomes non adjacents β_{rs} est plus petit que pour des atomes adjacents. En première approximation on admet que $\beta_{rs} = 0$ pour les non adjacents.
- b - Si tous les atomes sont identiques (hydrocarbures) on admet que toutes les intégrales de Coulomb sont égales.
- c - Les intégrales de résonance β de toutes les liaisons C - C sont alors égales.

Signification :

$$\beta = \frac{1}{2} (\xi_d - \xi_s)$$

ξ_d et ξ_s sont les énergies des liaisons simples et doubles.

L'intégrale de Coulomb α_r est l'énergie de l'atome r dans la molécule (et non le simple potentiel atomique de l'électron bien que α et les potentiels d'ionisation varient dans le même sens).

Exemple : cas de l'éthylène

$$\Phi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0$$

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

On pose

$$\frac{E^0 - E}{\beta} = K$$

et le déterminant s'écrit

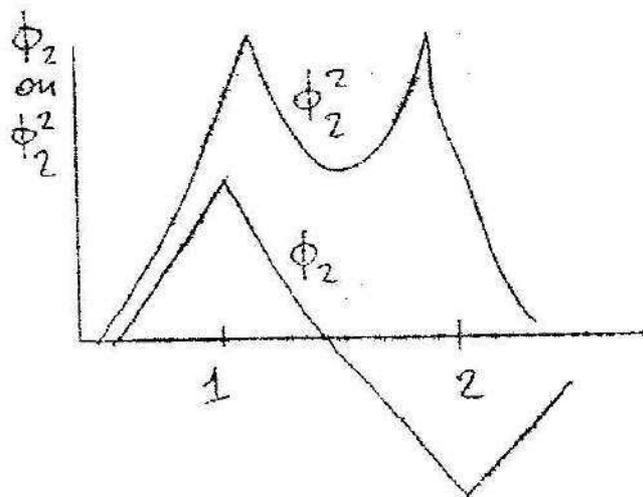
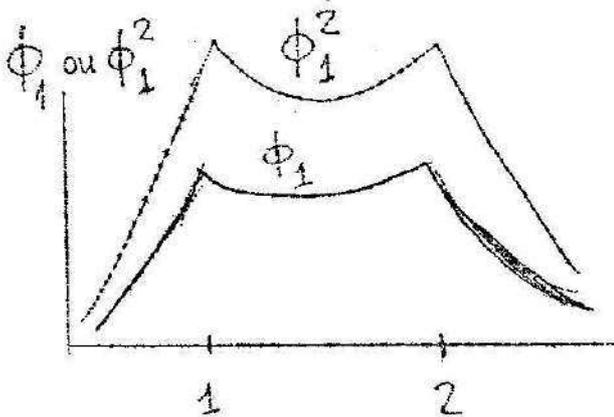
$$\begin{vmatrix} K & 1 \\ 1 & K \end{vmatrix} = 0$$

avec $K = \pm 1$

$$E_1 = E^0 + \beta$$

$$E_2 = E^0 - \beta$$

alors $\phi_1 = c_1(\Psi_1 + \Psi_2)$ $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$
 $\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 - \Psi_2)$



L'état fondamental s'obtient en plaçant les 2 électrons sur l'orbitale d'énergie E_1

$$\Psi_0 = \phi_1(1) \phi_1(2) \quad W_0 = 2\alpha + 2\beta$$

Le premier état excité correspond à un passage de ϕ_1 à ϕ_2 et l'énergie est $W_1 = E_0 + \beta + E^0 - \beta = 2 E^0 = 2\alpha$

Mais 2 électrons ont, de deux choses l'une, soit un même spin soit des spins opposés.

Or on n'en sait rien dans cette approximation.

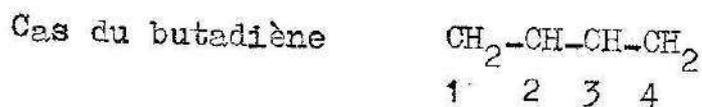
Le 1er état excité est dégénéré : c'est un mélange d'états singlets et d'états triplets.

Il y a aussi, en principe, un 2^e état excité (passage de 2 électrons sur les orbitales libres) $W_2 = 2\alpha - 2\beta$.

Les énergies sont exprimées en fonction de 2 paramètres, mais les énergies de transition ne seront exprimées qu'à partir d'un seul paramètre

$$\Delta W_{0 \rightarrow 1} = W_1 - W_0 = -2\beta$$

C'est la plus longue bande d'absorption ; en fait, on doit comparer β au centre de gravité du premier singlet et du premier triplet pour obtenir une valeur semi-empirique.



le déterminant s'écrit :

$$\begin{array}{c|cccc}
 & 1 & 2 & 3 & 4 \\
 \hline
 1 & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\
 2 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\
 3 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\
 4 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E
 \end{array} = 0$$

L'orbitale moléculaire est une combinaison linéaire des 4 O.A.

avec $\frac{\alpha - E}{\beta} = K$ le déterminant devient

$$\begin{array}{c|cccc}
 & K & 1 & 0 & 0 \\
 & 1 & K & 1 & 0 \\
 & 0 & 1 & K & 1 \\
 & 0 & 0 & 1 & K
 \end{array} = 0$$

en résolvant $E_i = \alpha - K_i \beta$ on trouve

$$K_1 = - 1,618$$

$$K_2 = - 0,618$$

$$K_3 = + 0,618$$

$$K_4 = + 1,618$$

On peut simplifier par des considérations de symétrie

$$\text{Symétrie : } C_1 = C_4 \quad ; \quad C_2 = C_3$$

$$\text{Antisymétrie : } C_1 = - C_4 \quad ; \quad C_2 = - C_3$$

On diminue le degré de l'équation

$$\begin{array}{l}
 E_i = \alpha - K_i \beta : \\
 E_1 = \alpha + 1,618 \beta \\
 E_2 = \alpha + 0,618 \beta \\
 E_3 = \alpha - 0,618 \beta \\
 E_4 = \alpha + 1,618 \beta
 \end{array}$$

Les niveaux les plus stables sont E_1 et E_2 , on les note de la manière suivante où on omet de répéter α

	- 1,618β	}	2 niveaux antiliants
	- 0,618β		
	+ 0,618β	}	2 niveaux liants
	+ 1,618β		

La symétrie des énergies des orbitales se retrouve toujours dans tous les hydrocarbures benzéniques, mais non dans les hydrocarbures non benzonoïdes (fulvène )

L'énergie de l'état fondamental de la molécule est

$$W_0 = 2 E_1 + 2 E_2 = 4\alpha + 4,472\beta$$

Calcul de l'énergie "de résonance"

L'énergie de l'éthylène est $2\alpha + 2\beta$ donc un butadiène fictif aurait une énergie $W_f = 4\alpha + 4\beta$ et l'énergie de résonance vaut

$$R = W_f - W_0 = - 0,472\beta$$

Le même calcul donne pour le benzène $R = - 2\beta$

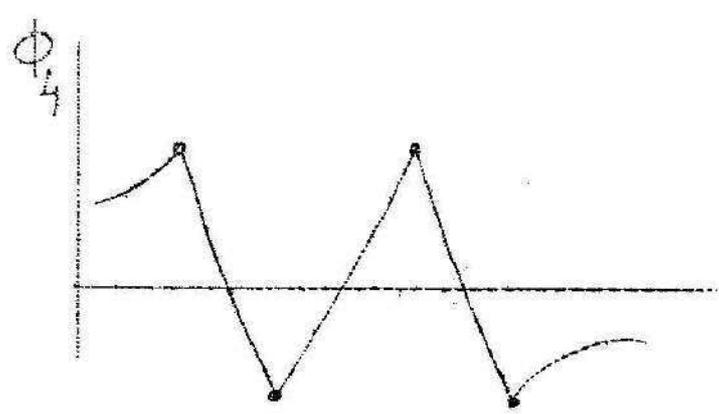
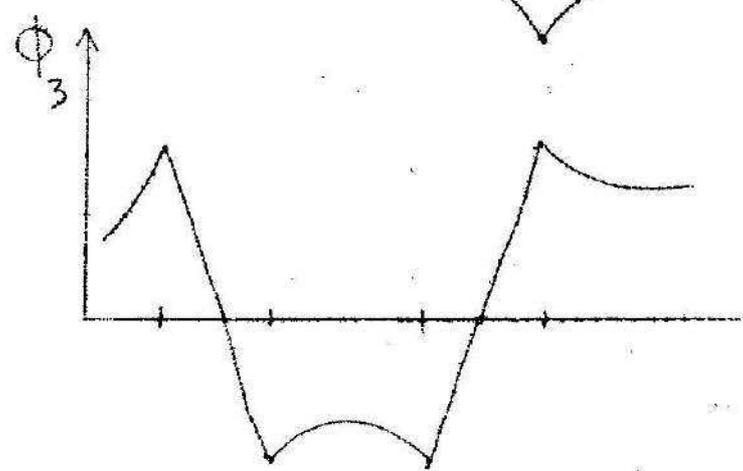
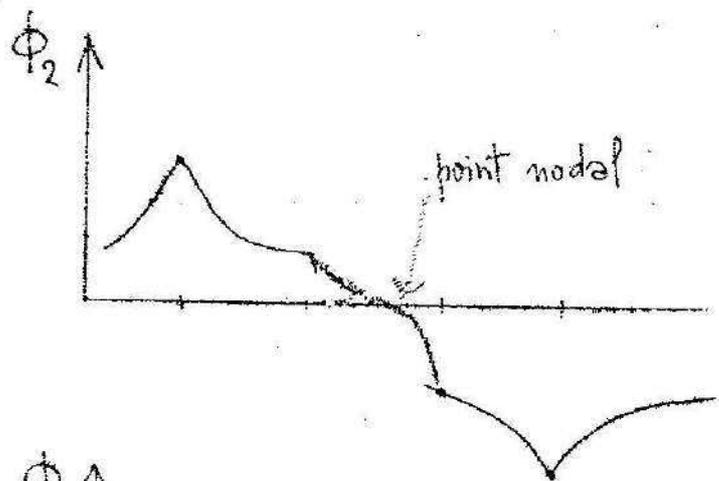
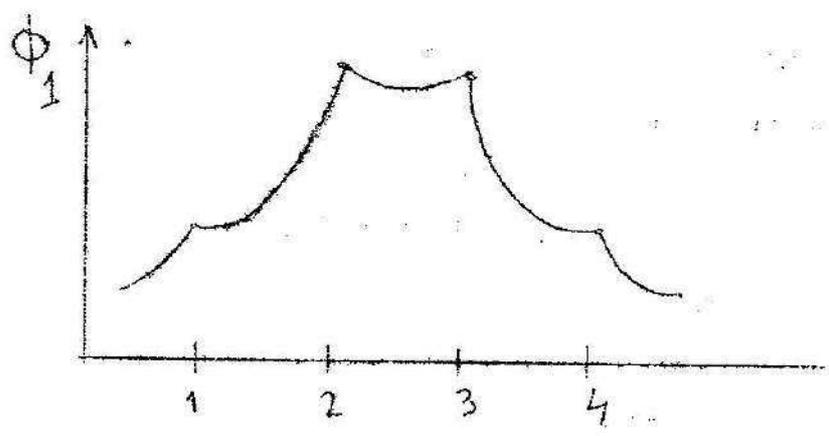
On voit que les molécules sont stabilisées

1er état excité : $W_1 = 2 E_1 + E_2 + E_3 = 4\alpha + 3,236\beta$;

$\Delta W_{0 \rightarrow 1} = - 1,236\beta$ (2β pour l'éthylène).

On peut aussi en déduire que l'agrandissement d'un système conjugué correspond à l'abaissement de l'énergie, c'est-à-dire effet bathochrome continu dans le spectre (dans cette série de molécules seulement).

L'énergie d'une orbitale est égale (au signe près) à l'énergie d'ionisation et en particulier pour la plus haute orbitale occupée, ce qui donne une mesure du 1er potentiel d'ionisation.



Energie de la plus haute orbitale occupée

$$\alpha + \beta \quad \text{pour l'éthylène}$$

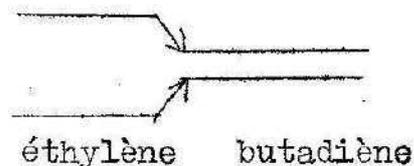
$$\alpha + 0,618 \quad \text{pour le butadiène}$$

donc : diminution du potentiel d'ionisation.

La plus basse orbitale libre donne une mesure de l'affinité électronique.

$$\alpha - \beta \quad \text{pour l'éthylène}$$

$$\alpha - 0,18\beta \quad \text{pour le butadiène.}$$



Evaluation des coefficients.

On introduit chaque valeur de l'énergie et on calcule les coefficients

$$K = -1,618$$

$$\frac{c_2}{c_1} = +1,618$$

$$\phi_1 = c_1 \left[\psi_1 + \psi_4 + 1,618 (\psi_2 + \psi_3) \right]$$

$$c_1 = 0,3717 \quad c_2 = 0,6015$$

$$\phi_1 = 0,3717(\psi_1 + \psi_4) + 0,6015(\psi_2 + \psi_3)$$

$$\phi_2 = 0,6015(\psi_1 - \psi_4) + 0,3717(\psi_2 - \psi_3)$$

$$\phi_3 = 0,6015(\psi_1 + \psi_4) - 0,3717(\psi_2 + \psi_3)$$

$$\phi_4 = 0,3717(\psi_1 - \psi_4) - 0,6015(\psi_2 - \psi_3)$$

Cas des radicaux libres $C_n H_{2n+2}$ (Ex.: allyl $CH_2=CH-\dot{C}H_2$)

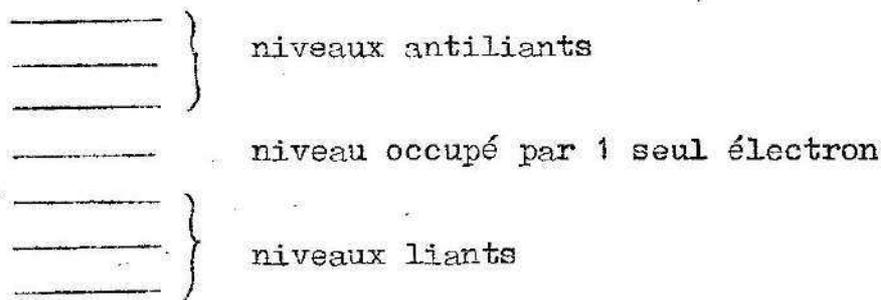
Le déterminant séculaire est $D_n = \begin{vmatrix} K & 1 & & & \\ 1 & K & 1 & & \\ & 0 & 1 & K & 1 \dots \\ & & & & \dots \end{vmatrix}$

On démontre qu'un tel déterminant peut être développé sous la forme $D_n = K D_{n-1} - D_{n-2}$ (si $n \geq 3$).

Dans les cas simples on peut le résoudre (polyènes)

Les déterminants séculaires des radicaux libres peuvent être divisés en trois.

Les niveaux énergétiques sont schématisés comme suit :



Le cas des hydrocarbures benzénique est plus compliqué. Pour le benzène on obtient :

- 1 orbitale occupée d'énergie $\alpha + 2\beta$
- 2 orbitales occupées dégénérées $(\alpha + \beta)$, $(\alpha + \beta)$
- 3 orbitales libres dont la plus basse $(\alpha - \beta)$, $(\alpha - \beta)$ est dégénérée et $(\alpha - 2\beta)$ non dégénérée.

Les fonctions d'onde des orbitales occupées sont

$$\begin{aligned}
 (\alpha + 2\beta) &: \frac{1}{\sqrt{6}} (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6) \\
 (\alpha + \beta) &: \frac{1}{2\sqrt{3}} (\psi_1 + 2\psi_2 + \psi_3 - \psi_4 - 2\psi_5 - \psi_6) \\
 (\alpha + \beta) &: \frac{1}{2} (\psi_1 - \psi_3 - \psi_4 + \psi_6)
 \end{aligned}$$

L'énergie de l'état fondamental vaut $6\alpha + 8\beta$. Elle était de $2\alpha + 2\beta$ pour l'éthylène, donc $6\alpha + 6\beta$ pour l'"hexatriène".

L'énergie de "résonance" est $R = -2\beta$.

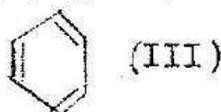
La correction de compression-extension et l'énergie de résonance verticale.

Soit la molécule de benzène.

L'énergie vraie correspond à un hexagone régulier de $1,39 \text{ \AA}$ de côté



L'"hexatriène" dont on calcule additivement l'énergie a des côtés de $1,54$ et $1,34 \text{ \AA}$



La vraie formule du benzène est



un hexagone régulier de $1,39 \text{ \AA}$ de côté mais avec des doubles et simples liaisons, qui se déduit de (III) par compression des liaisons simples et extension des liaisons doubles, opération qui a une influence sur l'énergie.

L'énergie de résonance vraie, ou verticale, est la différence des énergies des formules (II) et (I) et non (III) et (I).

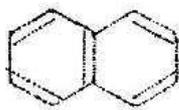
Une évaluation de ces grandeurs a été faite par Mulliken pour le benzène : la compression-extension vaut 36 kcal ce qui concorde avec la valeur $R = 2\beta = 36 \text{ kcal}$.

Si on avait calculé l'énergie de résonance entre (I) et (III) on aurait 72 kcal par mole.

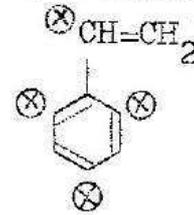
Remarque

Les molécules alternantes présentent certaines régularités dans l'expression des énergies et des orbitales moléculaires qu'on ne retrouve pas dans les molécules non alternantes.

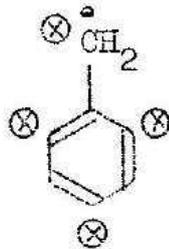
* Parmi les hydrocarbures alternants citons :



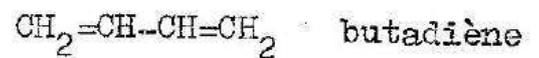
naphtalène



styrolène



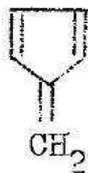
radical benzyle



butadiène

et plus généralement les hexagones et les chaînes, c'est-à-dire où un marquage alterné ⊗ est possible.

* Parmi les non alternants on trouve en particulier les pentagones, exemple :



fulvène (isomère du benzène)



azulène

* Dans les hydrocarbures alternants on a remarqué un atome de carbone sur deux du signe ⊗. Les coefficients des orbitales atomiques sont égaux sur les atomes marqués ⊗ et opposés sur les atomes non marqués.

$$\phi_i^+ = \sum_{\text{r}}^{\otimes} c_{ir} \psi_r + \sum_{\text{s}}^{\circ} c_{is} \psi_s$$

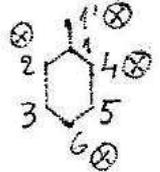
$$\phi_i^- = \sum_{\text{r}}^{\otimes} c_{ir} \psi_r - \sum_{\text{s}}^{\circ} c_{is} \psi_s$$

ainsi pour le butadiène

$$\begin{aligned} \phi_1 &= (0,3717\psi_1 + 0,6015\psi_3) + (0,6015\psi_2 + 0,3717\psi_4) \\ \phi_4 &= (\quad \quad \quad) - (\quad \quad \quad) \\ \phi_2 &= (0,6015\psi_1 - 0,3717\psi_3) + (0,3717\psi_2 - 0,6015\psi_4) \\ \phi_3 &= (\quad \quad \quad) - (\quad \quad \quad) \end{aligned}$$

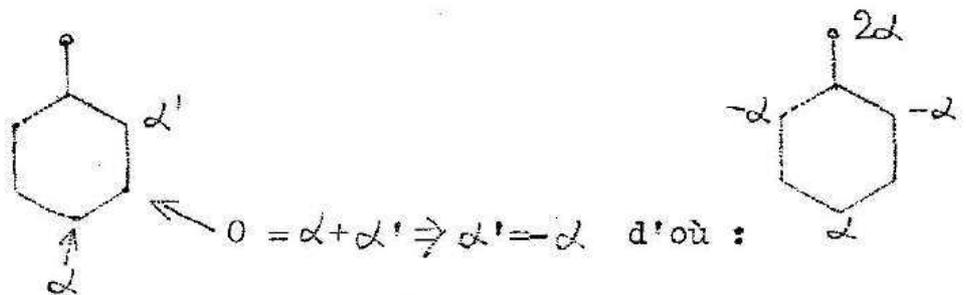
* Dans le cas des radicaux libres seuls contribuent à l'orbitale non limitée les atomes (X). Pour le benzyle

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{7}} (2\psi_1 - \psi_2 + \psi_4 - \psi_6)$$



* La somme des coefficients des orbitales atomiques de tous les atomes (X) adjacents à un atome 0 (non marqué) est nulle. Dans un radical libre l'électron célibataire participe à la délocalisation générale.

Ex.: Benzyle



La normalisation donne $(2\alpha)^2 + 3\alpha^2 = 1 \Rightarrow \alpha = \frac{1}{\sqrt{7}}$

Indices de liaison, de valence libre, de charge électrique

1 - Indice de charge électrique

Soit l'orbitale $\phi_i = c_{i1}\psi_1 + c_{i2}\psi_2 + \dots + c_{in}\psi_n$

$\int \phi_i^2 d\tau$ est la probabilité de trouver l'électron dans l'élément de volume $d\tau$

Si $\int \phi_i^2 d\tau = 1$ $c_{i1}^2 + c_{i2}^2 + \dots + c_{in}^2 = 1$

On considère que l'électron a des probabilités de présence au voisinage des atomes j qui sont égales aux carrés des coefficients C_{ij} .

L'atome r contient en raison de l'orbitale i une "fraction de charge électrique" $= C_{ir}^2 e$, etc...

La i ème orbitale contribue pour une charge $q_r^i = C_{ir}^2$ électron

La charge totale de l'atome vaut $q_r = \sum_{i=1}^m 2 C_{ir}^2$ et selon

qu'il y a $\nu_i = 0, 1$ ou 2 électrons sur l'orbitale i

$$q_r = \sum_{i=1}^m \nu_i C_{ir}^2$$

Application à l'éthylène : $q_1 = 2 C_{11}^2 = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$

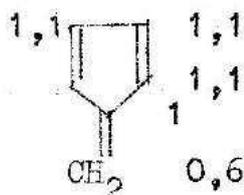
au butadiène : $q_1 = 2(C_{11}^2 + C_{22}^2) = 2(0,3717^2 + 0,6015^2) = 1$

$q_2 = 2(C_{21}^2 + C_{22}^2) = 2(0,6015^2 + 0,3717^2) = 1$

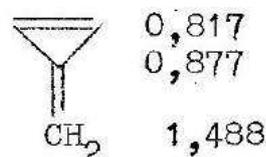
D'une façon générale, pour tous les systèmes alternants la charge électrique est égale à 1 sur tous les électrons. On peut en déduire que les hydrocarbures alternants seront dépourvus de moment dipolaire.

On le vérifie expérimentalement, c'est là une différence essentielle avec les hydrocarbures non alternants qui possèdent eux une distribution non homogène des charges π .

Exemple : les indices de charge électrique sont les suivants pour le fulvène



et pour cet isomère du cyclobutène



Cet indice n'existe pas dans la méthode de la mésomérie.

2 - Indice de liaison dans la méthode des orbitales moléculaires.

$$\phi_i = c_{i1} \psi_1 + c_{i2} \psi_2 + \dots$$

L'électron de l'orbitale i contribue à la liaison entre les atomes r et s par $P_{rs}^{(i)} = c_{ir} c_{is}$ et pour toutes les orbitales

$$P_{r,s} = \sum_{i=1}^m \nu_i c_{ir} c_{is} \quad (\nu_i = \text{nombre d'électrons sur l'orbitale}).$$

C'est l'indice de liaison mobile.

Parfois on parle d'indice de liaison total qui vaut $1 + P_{rs}$ car l'indice d'une liaison σ vaut 1.

Ex.:

Ethylène $P_{12} = 2 \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = 1$

Butadiène :

contribution partielle pour l'orbitale ϕ_1 $\left\{ \begin{array}{l} P_{12}^1 = c_{11} c_{12} = 0,3717 \times 0,6015 = 0,224 \\ P_{23}^1 = c_{12} c_{13} = 0,6015 \times 0,6015 = 0,362 \end{array} \right.$

contribution partielle pour la 2ème orbitale $\left\{ \begin{array}{l} P_{12}^2 = c_{21} c_{22} = 0,6015 \times 0,3717 = 0,224 \\ P_{23}^2 = c_{22} c_{23} = 0,3717 \times 0,3717 = 0,132 \end{array} \right.$

$P_{12} = 2 P_{12}^1 + 2 P_{12}^2 = 0,894$ $P_{23} = 2 P_{23}^1 + 2 P_{23}^2 = 0,447$

3 - Indice de valence libre

Ici cet indice est lié à l'indice de liaison.

Pour chaque atome d'une molécule on fait la somme des indices de toutes les liaisons qui y aboutissent et on obtient ainsi $N_r = \sum_s P_{rs}$ appelé "nombre de liaison" ("bond number").

N_{max} est la plus grande capacité connue pour un atome de carbone à former des liaisons Π .

On montre que $N_{\max} = 1,732$

Si $N_r \neq N_{\max}$ on dit que l'atome de carbone r n'a pas utilisé toute sa capacité de valences libres.

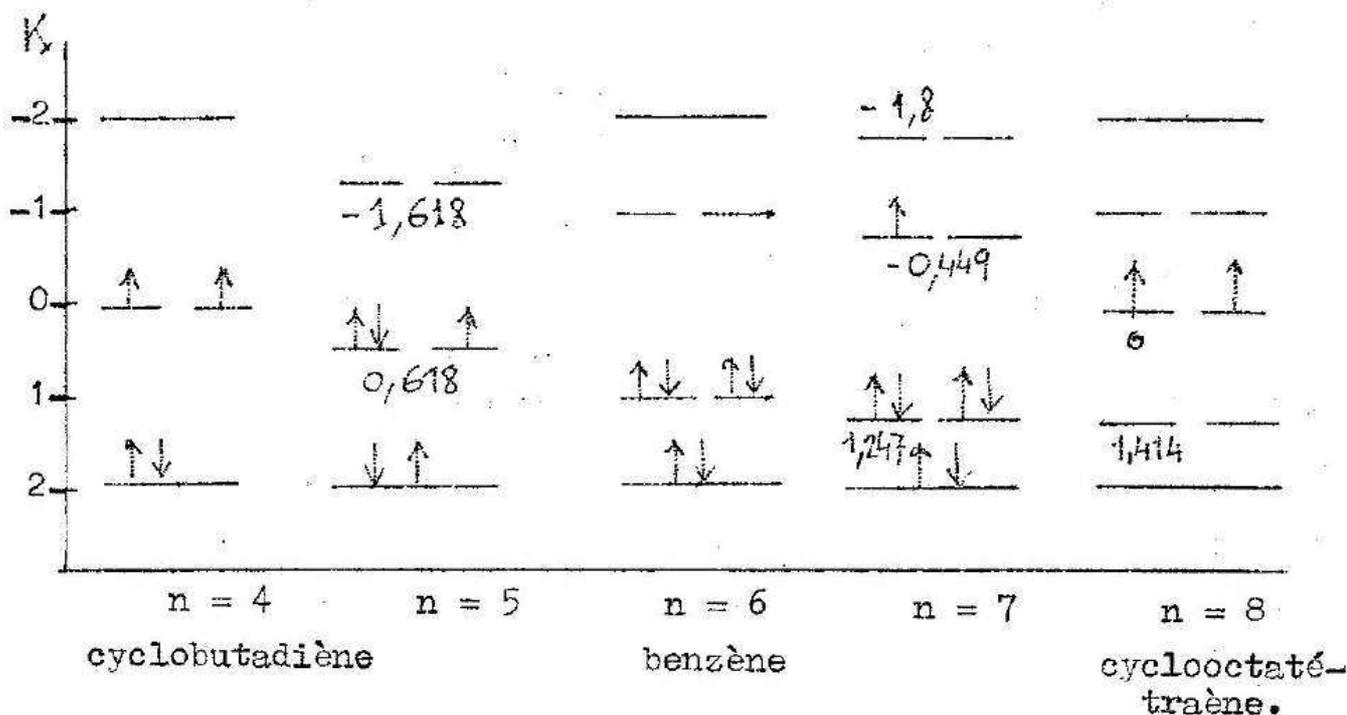
Aromaticité des polyènes cycliques $C_n H_n$

Le déterminant séculaire est de la forme

$$\begin{vmatrix} K & 1 & 0 & 0 \\ 1 & K & 1 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \text{ et}$$

les racines sont $K = -2 \cos \left(\frac{2 j \pi}{n} \right)$

$$E_j = \alpha + K \beta$$



D'après ce diagramme il nous sera possible d'expliquer les stabilités relatives des cycles.

1 - Cycles alternants

Trois facteurs interviennent

a - Formation d'une courbe électronique complète

Pour le benzène les 6 électrons π sont tous placés sur des orbitales liantes. Ces orbitales sont alors toutes occupées. On a affaire à un "closed shell system".

Pour le cyclobutadiène et le cyclooctatétrène les orbitales liantes sont occupées mais les 2 derniers électrons sont sur des orbitales antiliantes.

On voit ici une différence entre les molécules à $n = 4m + 2$ électrons π (tels le benzène) qui sont des molécules stables car leur état fondamental est singlet et les molécules à $n = 4m$ électrons π qui sont moins stables car l'état fondamental est un "biradical".

b -- Valeur de l'énergie de résonance

Exemples de calcul

Cyclobutadiène

son énergie est : $2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta$

la double énergie de l'éthylène est $4\alpha + 4\beta$

Donc l'énergie de résonance est nulle.

Benzène

énergie = $6\alpha + 8\beta$

3 X énergie de l'éthylène = $6\alpha + 6\beta$

Donc l'énergie de résonance est 2β

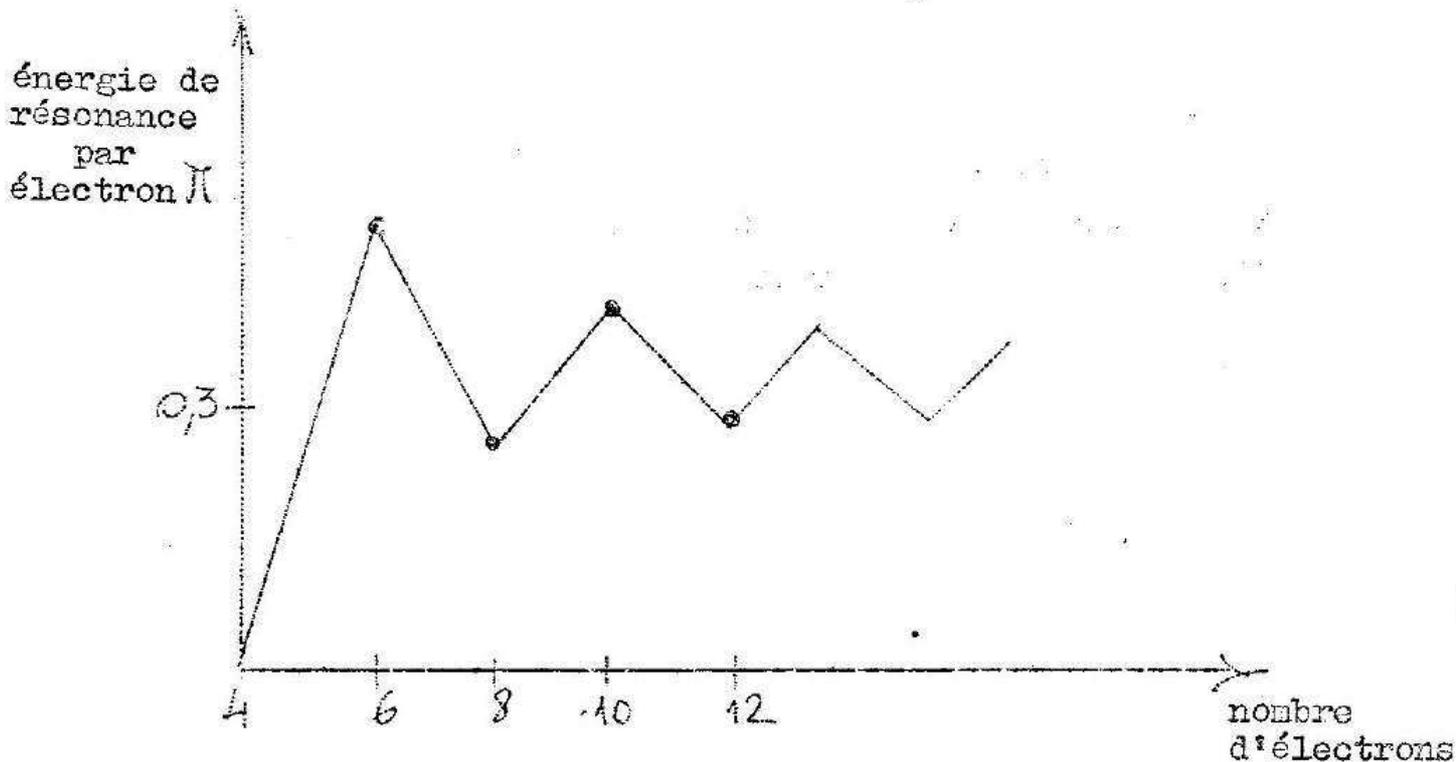
Cyclooctatétrène

énergie = $8\alpha + 9,656\beta$

4 X énergie de l'éthylène = $8\alpha + 8\beta$

Donc l'énergie de résonance est $1,656\beta$

Portons les énergies de résonance sur un diagramme.



On observe une alternance régulière de maxima et de minima. Le benzène constitue le maximum maximorum ce qui confirme sa stabilité.

c - Existence de tensions stériques

Le benzène est une molécule plane car les angles de l'hexagone coïncident heureusement avec les angles des orbitales hybrides s_{p^2} . Cette planéité favorise le recouvrement latéral des orbitales p donc la stabilité.

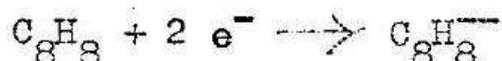
Par contre le cyclooctatétrène peut être plan, mais a une structure en bateau.



Le peu de stabilité du cyclooctatétrène est dû en partie à cette non planéité.

Mais, de la tension stérique ou de la standard "closed shell system" quel est l'effet prépondérant pour expliquer l'énergie de résonance si faible du cyclooctatétrène ?

Réduisons-le selon la réaction



on obtient un ion qui a une couche complète mais qui est octogonale. On constate expérimentalement que son énergie de résonance est très élevée.

Le facteur le plus important est donc la règle de Hückel qui dit qu'une molécule formant "closed shell system" est stable.

2 - Cycles non alternants

D'après la théorie de la mésomérie les anions comme les cations cycliques devraient avoir la même stabilité

Ex.:



et



Mais d'après la théorie de la mésomérie on constate qu'en ajoutant un électron au cycle à 5 atomes de carbone on obtient un "closed shell system" tandis qu'en retirant un électron on obtient un "open shell system". C'est pourquoi le cyclopentadiényle $C_5H_5^-$ est plus stable que $C_5H_5^+$.

On prévoit de même la stabilité de l'ion tropilium $C_7H_7^+$.

SIGNIFICATION PHYSICOCHIMIQUE DE CERTAINS INDICES

Les indices énergétiques sont liés à l'énergie totale mais ce sont les différences d'énergie qui ont la plus grande importance (énergie de résonnance).

L'énergie de la plus haute orbitale occupée est (au signe près) l'énergie d'ionisation.

L'énergie de la plus basse orbitale libre est (au signe près) l'affinité électronique.

Les indices de charge électrique qui définissent la concentration globale des électrons autour des différents atomes, sont donnés par les coefficients des ψ .

Il en est de même pour les indices de liaison mobile qui chiffrent le taux de couplage électronique le long des diverses liaisons.

ainsi que les indices de valence libre qui chiffrent les taux d'insaturation des atomes.

ETUDE de l'ENERGIE de RESONNANCE

On compare l'énergie calculée à l'énergie hypothétique qu'aurait la molécule s'il n'y avait pas de délocalisation électronique. Cette grandeur s'exprime en fonction d'un paramètre α ou β . On peut soit garder les valeurs en fonction des paramètres, soit les expliciter et comparer à l'énergie expérimentale.

On évalue E_R empiriquement à l'aide des chaleurs de combustion ou d'hydrogénation.

1°) à partir des énergies de combustion,

On montre qu'une molécule non conjuguée a une chaleur de combustion que l'on peut considérer comme la somme des contributions provenant des différentes liaisons.

Exemple dans la systématique de Pauling

	C	N	O
simple liaison C -	50,8 kcal/mole	34,5	14,2
double liaison C =	118,8	72,1	16,5 à 1,5
C ≡	205,2		
H -	53,3	30,6	5,27

	énergie calculée	observée	
methane	213,2	212,8	$\Delta = 1 \text{ kcal}$
ethane	370,6	372,8	
benzène	829	788	$\Delta = 41 = 2 \beta$
naphtalène	1325	1240	$\Delta = 77$

2°) Systématique de Kistiakowski à partir des chaleurs d'hydrogénation.

La chaleur d'hydrogénation d'un composé non conjugué contenant plusieurs

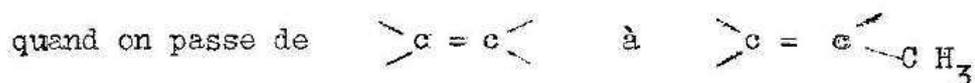
liaisons doubles est la somme des chaleurs d'hydrogénation de ces liaisons isolées (prises dans des composés ayant un squelette analogue).

L'écart observé dans la molécule conjuguée (diminution de la chaleur d'hydrogénation vraie) représente E_R

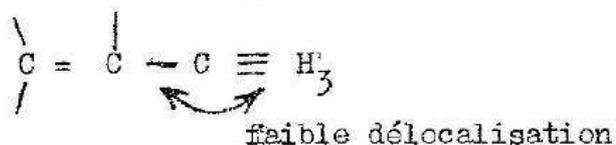
exemple :

Ethylène	32,8
propylène	30,1
Butène	
2 cis	28,6
2 trans	27,6
Cyclopentène	26,9
Cyclohexène	28,6

On voit que cette chaleur dépend de l'environnement :



Il y a diminution à cause de l'hyperconjugaison due à C H_3 : on peut assembler les 3 hydrogènes et écrire



cette chaleur est aussi sensible aux configurations Cis-Trans.

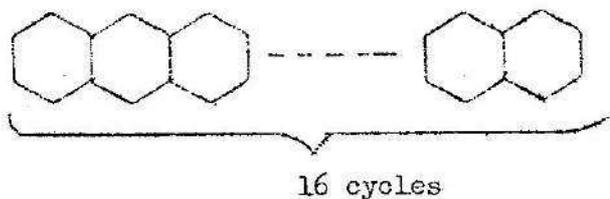
Pour le benzène on compare la chaleur d'hydrogénation (49,8 kcal) avec celle du benzène hypothétique (type cyclohexène) (85,8) et on trouve $E_R = 36$ kcal

On ne connaît pas beaucoup de valeurs expérimentales : on est donc amené à travailler sur des valeurs calculées :

Benzène	E_R 2β	
naphthalène	$3,683\beta$	remarquons que $3,683\beta < 2(2\beta)$
anthracène	$5,314\beta$	
phénanthène	$5,448\beta$	
diphényl	$4,383\beta$	$4,383\beta > 2 E_R$ du benzène

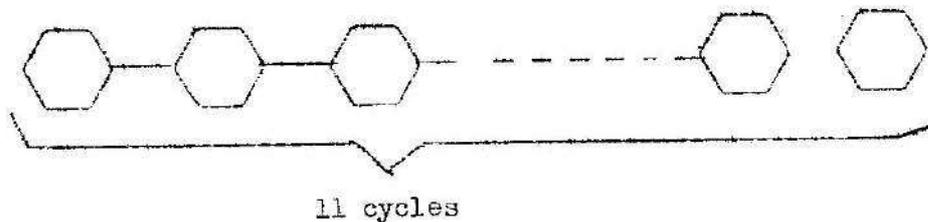
Autre exemple :

Soit un cristal de 66 atomes de carbone disposés comme suit



$$E_R = 0,183 \text{ par atome de carbone}$$

Si la disposition est

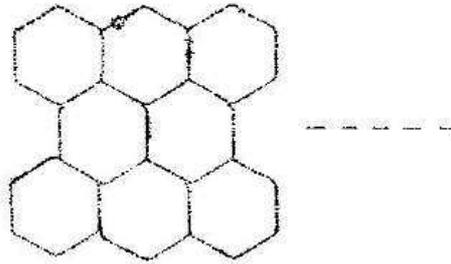


$$E'_R = 0,196\beta$$

.../...

Exemple 1

Enfin si la disposition est :



$E_R''' = 0,227 \text{ (h)}$. C'est E_R''' la plus grande donc le corps ci-dessus est le plus stable. L'expérience ne ferait que confirmer une certitude.

Energie de Résonance dans les problèmes d'équilibre chimique.

L'étude des équilibres chimiques passent par la connaissance de l'énergie libre .

$$\Delta G_{\text{réaction}} = \Delta H - T \Delta S$$
$$\Delta G = - R T \log K$$

ΔS = fonction (vibration, translation, rotation) est non évaluée pour les grandes molécules.

On considérera $\Delta S = \text{cte.}$ et on étudiera les équilibres au sein d'une famille de corps apparentés.

ΔH = fonction (différence des énergies de liaison, des énergies de résonance) soit une famille ou la variation de la somme des énergies de liaison est constante.

La variation de l'équilibre serait définie par la variation de E_R .

Exemple : la tautomerie. (possibilité d'existence d'un composé d'une même formule sous deux formules développées différentes).

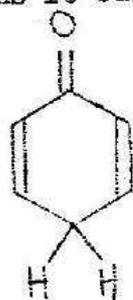
Cetone enole .



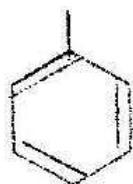
ici $\Delta E_R = 0$

On rend compte de la stabilité cétonique parce que la somme des énergies de liaison cétonique est plus grande de 18 kcal/mole que la somme des liaisons enoliques, c'est le cétone le plus stable.

Dans le cas du phénol :



$E_R = 10 \text{ Kcal.}$



$E_R \approx 45 \text{ Kcal/mole}$

On compare les différences d'énergie de résonance et d'énergie de liaison.

$\Delta E_R = 45 - 10 = 35 \text{ kcal/mole}$

en faveur de la forme enolique

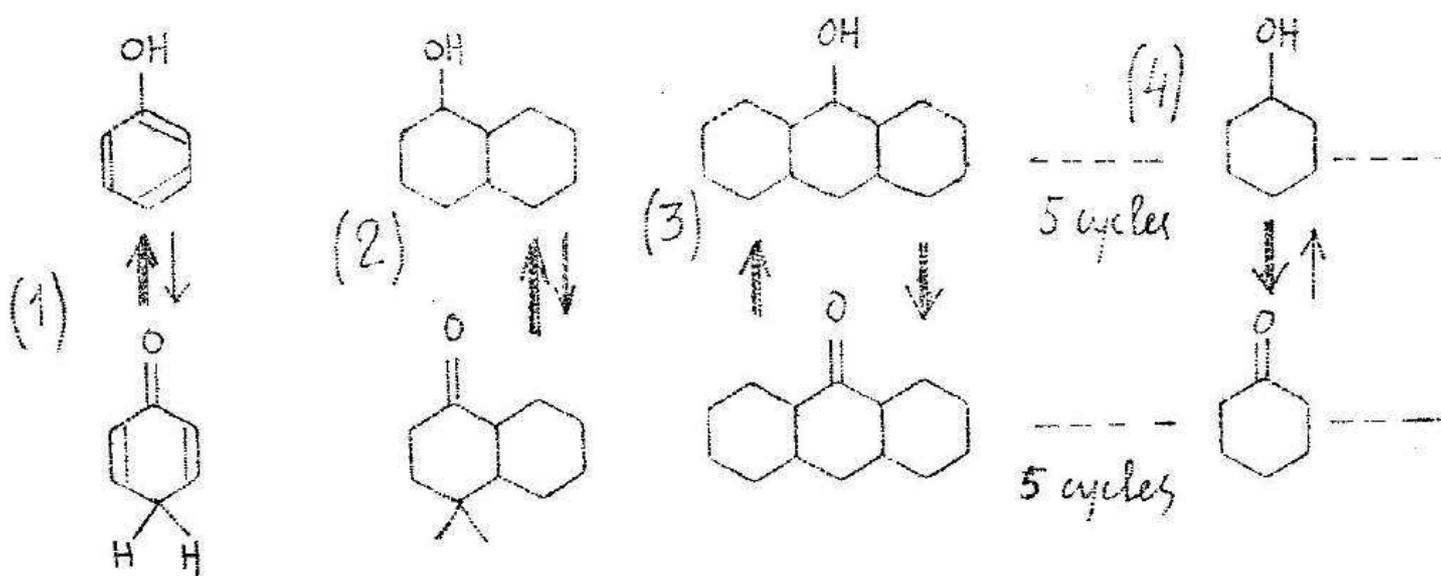


ΔE_R liaison = 18 kcal en faveur de la forme cétonique.

ΔE_R l'emporte sur ΔE_R liais.

Le phénol existe surtout sous la forme enolique.

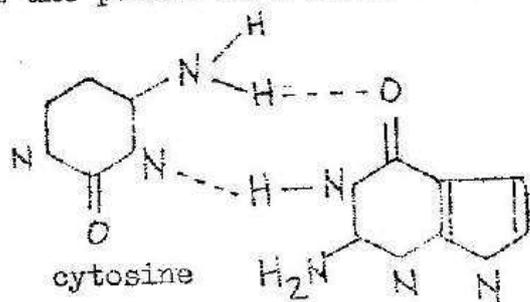
Stabilité de l'enole parce que $35 - 18 = 17 \text{ kcal/mole}$



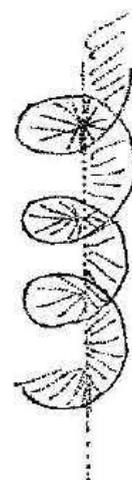
Dans tous les cas, les variations d'énergie de liaison est la même. Pour cinq cycles l'équilibre se déplace vers la cétone. On voit que la différence des E_R décroît quand on rajoute des cycles.

Pour le cas (3), on a un excès de E_R de l'ordre de 18 kcal/mole qui compense l'excès de 17 kcal/mole environ des énergies de liaison. Il y a alors équilibre.

Soit une purine de l'acide nucléique .

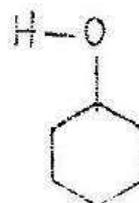


guanine



Le code génétique est déterminé par l'ordre des molécules sur les marches de l'hélice.

La liaison est faite par les liaisons H .



Si une guanine prend une forme énolique

la liaison H disparaît,

donc il faut éviter le déplacement tautomère sinon il y a mutation. Cela arrive.

Il faut évaluer la constante d'équilibre, et des résultats intéressants peuvent être obtenus en la faisant varier. cf Pullman.

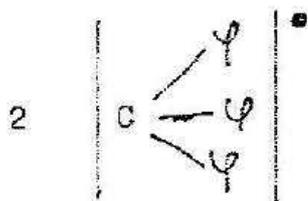
STABILISATION DES RADICAUX LIBRES :

La formation des radicaux libres est mystérieuse.

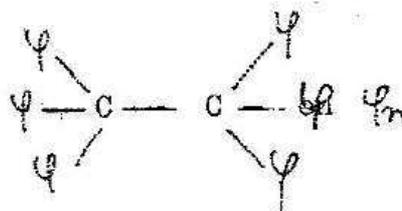
Cela met en évidence l'énergie de résonnance

Energie de dissociation de l'éthane en 2 C H₃• : 80 kcal/mole

Energie de dissociation de l'hexaphenyl ethane



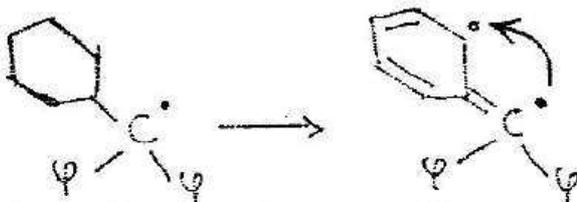
: 11 kcal/mole



Le phenyl rend la liaison plus fragile. En changeant la nature du noyau aromatique, on arrive à 100 % de radicaux libres.

Ceci est dû à deux facteurs :

- facteur stérique : il y a répulsion entre les cycles, contribution de 50 % à la fragilité de la liaison.
- facteur de stabilisation dû à la résonnance des produits de rupture.



E_R de l'hexaphényl ethane = 6 E_R du benzène isolé.

Dans un fragment de trithényl méthyl, il peut y avoir configuration Sp^2 et une délocalisation qui n'est plus limitée au noyau ψ .

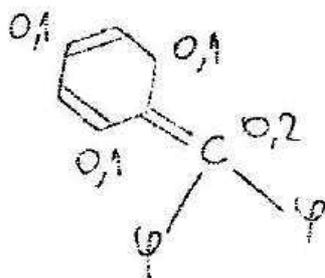
La somme de l'énergie de résonance de 2 radicaux triphényl méthyle est supérieure à la somme des énergies de résonance de l'hexaphényl méthyl dont ils dérivent.

On appelle Energie de résonance radicalaire, la partie de l'énergie de résonance des radicaux libres due à la délocalisation de l'électron célibataire.

Elle peut être élevée.

Dans le triphényl méthyl elle vaut $1,80\beta$ (2β du cycle benzenique)

En fait, pour ces radicaux il ne reste qu'une fraction de l'électron libre sur le carbone ; dans notre cas, il ne reste que $0,2e^-$ sur le carbone, et il y a $0,1e^-$ réparti sur le carbone ortho et para des trois noyaux ψ :

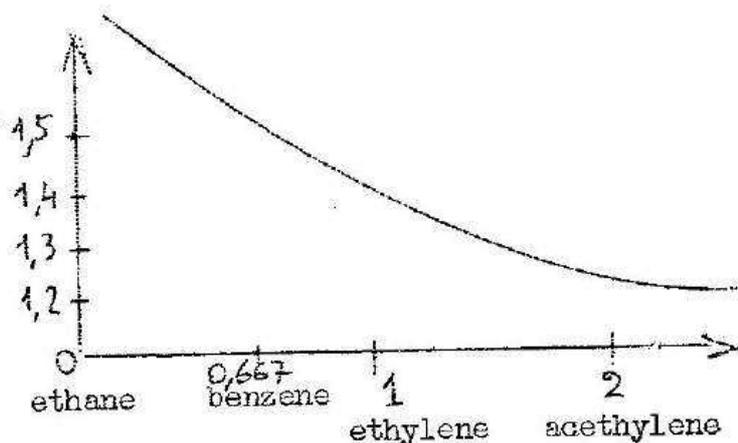


Indice de liaison mobile.

L'application fondamentale consiste en son utilisation pour la prédiction de l'évolution de certaines propriétés en fonction de la valeur de l'indice.

Exemple : application à la distance inter-atomique.

On construit une courbe étalon qui donne l'indice de liaison mobile totale en abscisse (on rajoute 1 dû à la liaison σ), et en ordonnée on trace les distances interatomiques :



quand on trouve des indices intermédiaires, on prédit les distances intermoléculaires

Conlson et Dewar ont établi des formules empiriques

dont $d \text{ \AA}$ en fonction de p_{rs}

Conlson : $1,50 - 0,15 p_{rs} = d \text{ \AA}$

Dewar : $1,52 - 0,18 p_{rs} = d \text{ \AA}$

Cette courbe est soumise à 2 restrictions - Problème des liaisons σ et interaction des liaisons σ .

Notamment il faut que les deux carbones soient dans le même état d'hybridation.

Les orbitales Sp sont encore plus centrées sur le noyau de rayon atomique d'un carbone dans l'état Sp^3 est plus grand que le rayon correspondant à Sp^2 ou Sp . On n'a donc plus le droit de rajouter toujours 1 dû au σ .

Il y a raccourcissement de $0,2 \text{ \AA}$ entre les sp^3 , sp^2 et sp .

Dans le Butadienne :

Rappel $p = 0,818$ pour liaison terminale \equiv
 $p = 0,11$ pour liaison centrale \equiv

Sur le graphe on trouve C - C terminale = $1,35 \text{ \AA}$ - expérimentale $1,35 \text{ \AA}$
 C - C Centrale = $1,45 \text{ \AA}$ - " $1,36 \text{ \AA}$

Le calcul théorique prédit donc une liaison ^{trop} courte. Ceci est dû au fait que dans le calcul L C A O, on posait ρ identique pour les 3 liaisons $\equiv - \equiv$, ce qui n'est pas exact. Il faut donc perfectionner le calcul. On procède par itération en recyclant des valeurs qui deviennent meilleures à chaque calcul, dans un ordinateur.

Dans le butadienne on peut observer deux isomere q S_{cis} 
 S_{trans} 

dû à la liaison centrale partiellement double.

Autre exemple :

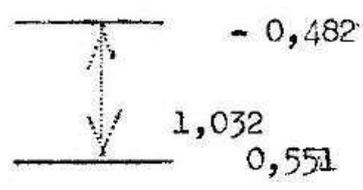
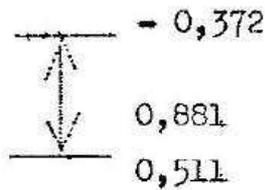
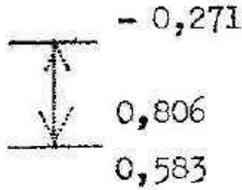
On disait que le naphthalène était formé de 2 hexagones réguliers avec $d = 1,40 \text{ \AA}$. Ce n'est pas vrai, on a vérifié qu'il existait des liaisons plus courtes.

Les indices influent sur les constantes de forces des liaisons donc sur les fréquences de vibrations.

Note :

Quand on passe de l'éthylène au butadienne, les énergies d'ionisation et de transitions diminuent. Quand on passe à l'hexadienne, de même le potentiel d'ionisation diminue car les électrons sont de plus en plus délocalisés, etc...

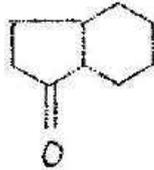
Ce n'est pas vrai pour la famille fulvène, benzofulvène, dibenzofulvène



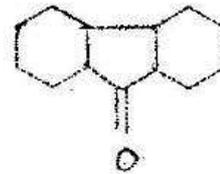
fulvène



benzofulvène

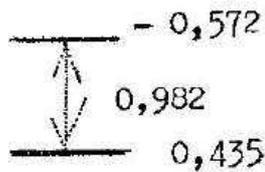


Il y a un effet
isochrome



Il y a augmentation de E_R et effet isochrome
continue du spectre.

La théorie a prédit pour le dinaphto fulvène



Donc effet bathochrome.