

TP 6

Evaluer des effets π

6.1 Objectifs

Comprendre les réactions iso ou homodesmiques et leur utilité pour chiffrer des énergies associées à un concept connu. Evaluer la conjugaison et l'aromaticité à l'aide d'une approche théorique.

Logiciels utilisés : Gamess sur ChemCompute et tableur local.

Les calculs sont à faire au niveau HF/6-31G(d).

6.2 Concepts : délocalisation π & résonance

Deux doubles liaisons séparées par une simple liaison conduisent à une "délocalisation électronique π ", et un gain d'énergie (une "stabilisation par résonance"). On montre les effets de cette résonance par des petits dessins de formes limites. La résonance est un terme général pour tout gain d'énergie dans ce contexte. Les chimistes connaissent la résonance dans des systèmes π -conjugués linéaires ^(a) ^(b) et appellent l'énergie correspondante "l'énergie de conjugaison".

On sait que dans le benzène il y a une stabilisation additionnelle, que l'on a nommé "Aromaticité". E. Hückel a rationalisé ces choses avec la règle disant que les systèmes π -conjugués cycliques à $[4N+2]$ électrons π étaient aromatiques. Le tableau 6.1 résume l'affaire pour ce qui nous concerne aujourd'hui. Nous verrons comment évaluer ces grandeurs, et comment extraire de la résonance la part de la conjugaison.

TABLE 6.1 – Systèmes π -conjugués

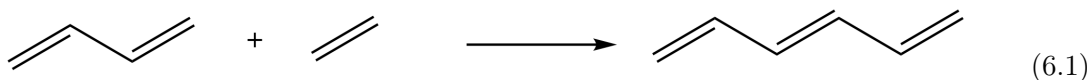
linéaires	Résonance=Conjugaison
cycliques à $[4N+2]$	Résonance=Conjugaison+Aromaticité

6.3 Evaluation des effets π

6.3.1 Conjugaison dans les alcènes linéaires

Les calculs correspondant à cette section sont déjà fait. Ils sont disponibles sur ChemCompute dans les jobs n° 296364, 296372, 296373, 296375 et 296376. Vous pouvez donc préparer librement cette partie et la rédiger entièrement.

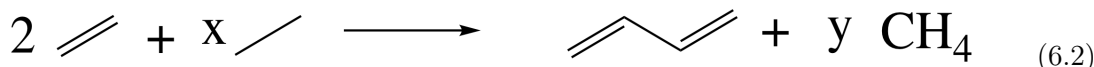
L'énergie de conjugaison dans les alcènes est une grandeur qui n'est pas toujours évaluée alors que c'est un concept très habituel. On pourrait dire qu'elle correspond au gain d'énergie d'un éthylène ajouté sur un système déjà conjugué. Mais la réaction la plus évidente (6.1) ne peut pas être utilisée pourquoi ?



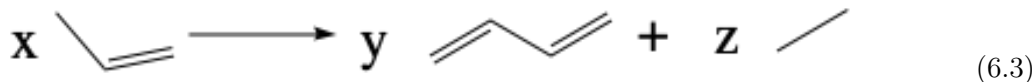
(a). Ils peuvent aussi être ramifiés.

(b). Les français préfèrent parfois le mot mésomérie, ce qui ajoute un mot.

C.W. Bock et collaborateur ^(c) ont préféré utiliser la réaction (6.2) que vous devez équilibrer en trouvant x et y.



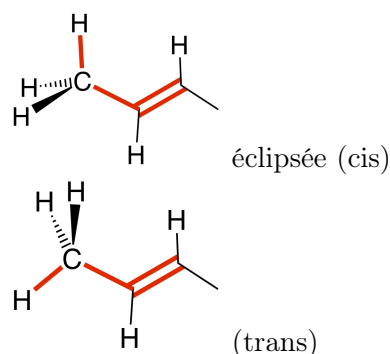
Une autre équation (6.3) peut être utilisée. Equilibrez aussi cette réaction.



On note qu'ici, la conformation du propène "éclipsée" (cis) est le seul minimum qu'il faut utiliser.

Pour les alcènes les conformations "all trans" sont préférables (on les note plutôt EEE..).

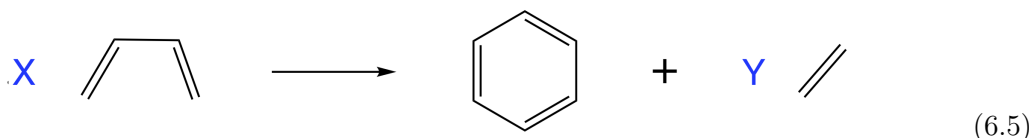
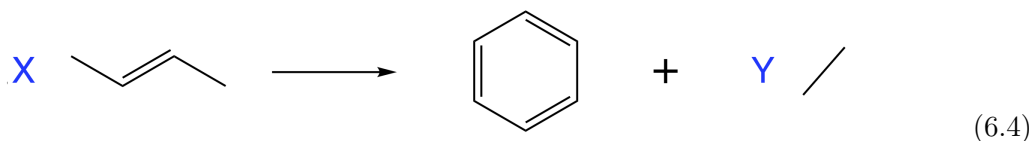
Calculez ces valeurs d'énergie de conjugaison de 2 double liaisons. On a coutume de parler d'énergie de conjugaison "par double liaison". Pour un butadiène qui a 2 doubles liaisons, on divise l'énergie de conjugaison par 2. Vous devez voir que dans le butadiène la valeur varie entre 5 et 25 kJ/mol par double liaison, selon la façon de calculer.



6.3.2 Evaluation des effets π dans les systèmes aromatiques

Dans le benzène, qui est un cycle conjugué à $[4n+2]$ électrons π , on a une stabilisation due à la résonance, mais on remarque que cette stabilisation est anormalement forte par rapport à ce que l'on attend si on ne pense qu'à la conjugaison des liaisons π . On nomme cette stabilisation anormale l'aromaticité. On ne rencontre ce phénomène que dans certains cycles. On peut évaluer cette aromaticité expérimentalement par hydrogénation du benzène, ce qui conduit au cyclohexane. On s'entend pour dire que l'aromaticité correspond à une stabilisation d'environ 130 kJ/mol.

Pour à évaluer l'énergie d'aromaticité du benzène par le calcul, les réactions (6.4 et 6.5) ont été proposées, ce sont elles que vous devez utiliser dans la suite.



Avec une valeur de conjugaison de chaque double liaison de 20 kJ/mol, évaluez l'aromaticité dans le benzène par ces différentes équations. Vous prendrez garde qu'on utilise E-but-2-ene et le cis-butadiène. Notez que cis-butadiène n'est pas plan. A la manière de ce qui a été dit pour l'orientation du méthyle dans le propène, vous décrierez l'orientation préférée des méthyles dans le E-but-2-ene.

(c). C.W. Bock et al *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* **1984**, 109, 1-16; DOI 10.1016/0166-1280(84)80130-X