

TP 4

Effets électroniques : réactions isodesmiques

Les réactions isodesmiques conservent le type de liaison (simple ou doubles). Elles peuvent être utiles pour évaluer les énergies de concepts chimiques. Une réaction homodesmique est un cas particulier de réaction isodesmique, qui conserve en plus l'hybridation des atomes (une liaison simple $C_{sp3}-C_{sp3}$ n'est comptabilisée avec $C_{sp3}-C_{sp2}$). Les réactions homodesmiques sont en général plus précises pour évaluer des effets, quand elles sont bien posées.

4.1 Objectifs

Utiliser des énergies de réactions iso ou homodesmiques pour chiffrer des énergies associées à la conjugaison et l'aromaticité.

Logiciels utilisés : Gamess sur ChemCompute et tableur (Excel).

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

On fera un calcul de fréquence avec dérivées analytiques pour caractériser les minimums, mais on n'utilisera pas la ZPC dans les calculs d'énergie de réaction.

Le but-2ene et le propene ont été calculés : Job n° 868986 et

4.2 Concepts : délocalisation & 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 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 4.1 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.

Expérimentalement l'énergie de résonance du benzène est évaluée par les énergies d'hydrogénation. On trouve environ $E_{\text{résonance}} \simeq 154$ kJ/mol. ^(a) Par la même technique, on trouve que l'énergie de conjugaison est assez faible ($\simeq 3$ kJ/mol par couple de double liaison conjuguée). ^(b) Si on soustrait l'énergie de conjugaison des 3 doubles liaisons, ($\simeq 10$ kJ/mol), on trouve que l'aromaticité représente l'essentiel de la résonance : $154 - 9 = 145$ kJ/mol. ^(c) ^(d)

(a). Cette valeur est obtenue en comparant l'énergie d'hydrogénation du benzène (206 kJ/mol) à $3 \times$ celle du cyclohexène, qui n'a qu'une liaison ($\simeq 118$ kJ/mol).

(b). En comparant l'énergie d'hydrogénation du cyclohexadiène (229 kJ/mol) à $2 \times$ celle du cyclohexène (118).

(c). On peut remarquer que l'incertitude sur l'énergie d'hydrogénation du cyclohexène est de 6 kJ/mol, ce qui invite à la prudence, notamment quand on la multiplie par 3.

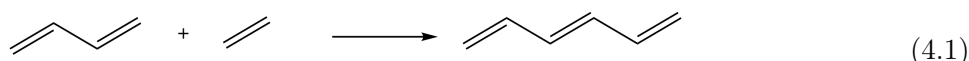
(d). On peut recommander comme page <https://www.chemguide.co.uk/basicorg/bonding/benzene1.html>.

TABLE 4.1 – Systèmes π -conjugués

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

4.3 Evaluation des effets de résonance

On pourrait dire que l'énergie de conjugaison dans les alcènes correspond au gain d'énergie d'un éthylène ajouté sur un système déjà conjugué. Mais la réaction la plus évidente (4.1) ne peut pas être utilisée. Pourquoi donne-t-elle des résultats aberrants ? (équilibrez la réaction)

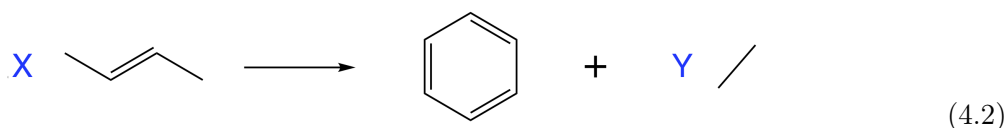


4.3.1 Aromaticité du benzène par des réactions isodesmiques

On choisit ici d'évaluer toute la résonance dans le benzène, et d'y soustraire la conjugaison pour obtenir l'énergie d'aromaticité du benzène.

Evaluer la résonance

La réaction (4.2) a été proposée.



1. *Équilibrez* cette réaction chimique par conservation de la matière. Et justifiez quelle est isodesmique, c'est-à-dire que les doubles et simples liaisons sont conservées au cours de la réaction, mais pas toujours l'hybridation des atomes qui portent ces liaisons (Tableau 4.2).

TABLE 4.2 – Tableau de bilan de conservation des liaisons

	X C_4H_8	\rightarrow	1 C_6H_6	$\text{Y} \text{C}_2\text{H}_6$
C–H	$X \times 8$		1×6	$Y \times 6$
C–C	$X \times 2$		1×3	$Y \times 1$
C=C	$X \times 1$		1×3	$Y \times 0$
$sp_2\text{C} = \text{C}sp_2$	$X \times 1$		1×3	$Y \times 0$
$sp_2\text{C} - \text{C}sp_2$	$X \times 0$		1×3	$Y \times 0$

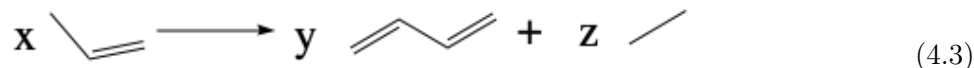
2. *Vérifiez*/expliquez que cette réaction crée toute la résonance (conjugaison + aromaticité) dans le benzène.
3. Le but-2-ene a été calculé (job n° 868986) vous utiliserez les résultats de ce job.
Calculez les autres partenaires de cette réaction (optimisation et calcul de fréquence analytique). Vous vous assurerez que ce sont bien des minima en vérifiant qu'il n'y a pas de fréquence imaginaire dans les calculs.

Obtenez ainsi l'énergie de résonance du benzène. ^(e)

(e) . L'énergie de résonance obtenue doit être similaire à la valeur attendue (entre 130 et 160 kJ/mol).

Evaluer la conjugaison

La réaction suivante (4.3) a été proposée pour évaluer la conjugaison dans les alcènes :



Procédez de façon analogue à la démarche précédente (*équilibration vérification, calculs*). De même que pour la partie précédente, le propène a été calculé, vous devez utiliser les résultats du job n° 869784.

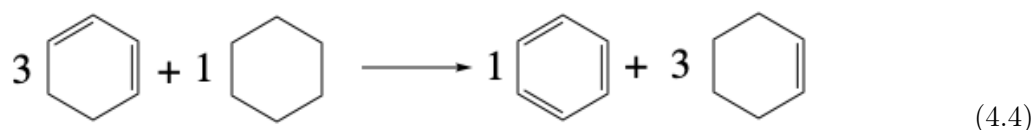
L'énergie de conjugaison obtenue est à diviser par 2 pour obtenir la conjugaison "par double liaison" qui est utile dans la suite.

Evaluer l'aromaticité

Donnez l'énergie d'aromaticité en soustrayant la conjugaison de la résonance totale. Commentez rapidement.

4.3.2 Evaluation directe de l'aromaticité par une réaction homodesmique

L'équation (4.4) permet d'évaluer l'énergie d'aromaticité dans le benzène.



1. Vérifiez précisément d'une part que la réaction est équilibrée (matière), et d'autre part qu'elle conserve les liaisons simples et doubles ainsi que l'hybridation des atomes concernés : .

TABLE 4.3 – Tableau de bilan de conservation des liaisons

	3 C_6H	1 C_6H	\rightarrow	1 C_6H_6	3 C_6H
Simple	3×4	1×6		1×3	3×5
Double	3×2	1×0		1×3	3×1
$sp_2C = Csp_2$					
$sp_3C - Csp_3$					
$sp_3C - Csp_2$					
$sp_2C - Csp_2$					

2. Cette réaction évalue *seulement* l'énergie d'aromaticité du benzène. Expliquez.
3. Calculez les énergies de partenaires (optimisez les géométries avec un calcul de fréquence pour vous assurer qu'il s'agit de minima).
4. Évaluez l'énergie d'aromaticité (en kJ.mol^{-1}) dans le benzène. On prendra $1 \text{ H} = 2625 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Commentez cette valeur.