

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 (Excel).

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

Quelques molécules ont été calculées à l'avance pour vous :

hexatriene : job n° 466997.

benzene : job 466996.

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.

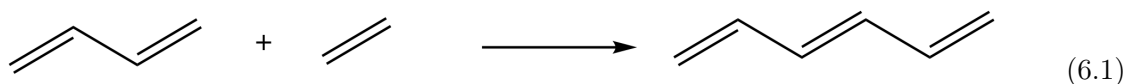
TABLE 6.1 – Systèmes π -conjugués

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

6.3 Evaluation des effets de résonance

6.3.1 Conjugaison dans les alcènes linéaires

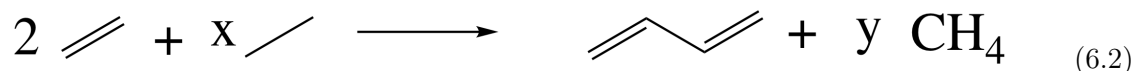
L'énergie de conjugaison dans les alcènes est une grandeur qui n'est pas toujours évaluée alors que c'est un concept très habituel. On pourrait dire qu'elle correspond au gain d'énergie d'un éthylène ajouté sur un système déjà conjugué. Mais la réaction la plus évidente (6.1) ne peut pas être utilisée. Pourquoi donne-t-elle des résultats aberrants ? (équilibrez la réaction)



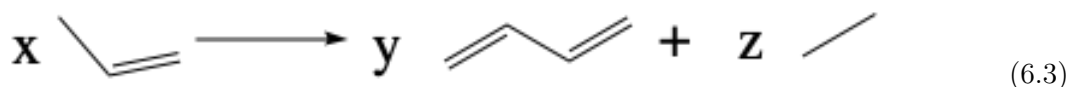
(a). Ils peuvent aussi être ramifiés.

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

Au milieu des années 1980, Bock et collaborateur^(c) ont utilisé la réaction (6.2), que vous devez équilibrer en trouvant x et y.

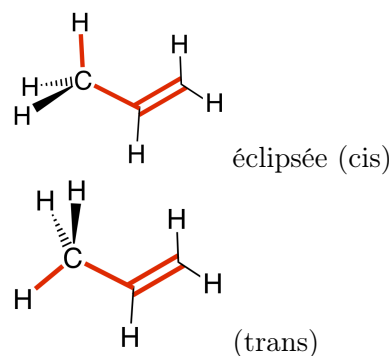


Une autre équation (6.3) peut être utilisée. Équilibrez aussi cette réaction.



Calculez les valeurs d'énergie de conjugaison de 2 double liaisons (avec le trans-butadiène). Pour le propène, la conformation à prendre dans ces calculs est "éclipsée" (cis).

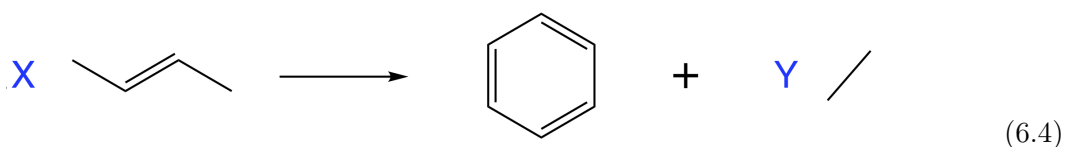
On a coutume de parler d'énergie de conjugaison "par double liaison". Pour un butadiène qui a 2 doubles liaisons, on divise l'énergie de conjugaison par 2. Vous devez voir que dans le butadiène la valeur varie entre 15 et 25 kJ/mol par double liaison, selon la façon de calculer. On retiendra pour la suite une valeur moyenne d'énergie de conjugaison de 20 kJ/mol (par double liaison).



6.3.2 Évaluation 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 énergie d'"aromaticité" ce surcroît de stabilisation. On ne rencontre ce phénomène que dans certains cycles (ceux à $4n+2$ électrons). On peut évaluer expérimentalement cette énergie de résonance par hydrogénation du benzène, qui conduit au cyclohexane (https://www.youtube.com/watch?v=j4iuEY7b_hE).

Pour évaluer l'énergie d'aromaticité du benzène par le calcul, la réaction (6.4) a été proposée. Cette réaction en fait donne accès non pas à l'énergie d'aromaticité, mais à l'énergie de résonance (conjugaison + aromaticité). Justifiez cela. Vous en déduirez l'énergie d'aromaticité du benzène,



Évaluez l'aromaticité dans le benzène par cette équation. Vous prendrez garde qu'on utilise E-but-2-ène. À 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-ène.

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