

# Spectroscopie UV-VIS : Etude des systèmes $\pi$ conjugués - Méthode de Hückel

Le but de ce TP, qui combine modélisation et spectroscopie UV-visible, est de montrer que :

- la stabilité des molécules organiques conjuguées est due à la délocalisation des électrons  $\pi$ .
- la spectroscopie d'absorption dans le domaine UV-visible sur ces molécules permet de mettre en évidence cette délocalisation.

Pour mettre en évidence les propriétés particulières des molécules conjuguées, la méthode de Hückel sera utilisée. Cette méthode permet grâce à un certain nombre d'approximations d'exprimer rapidement la forme et l'énergie des orbitales  $\pi$  d'une molécule. Les calculs seront menés en utilisant le logiciel libre *HuLis*<sup>1</sup>, permettant une application aisée de la méthode de Hückel. Il permet ainsi de rationaliser bon nombre de mécanismes réactionnels.

## I/ Introduction

La méthode de Hückel, ou méthode des orbitales moléculaires de Hückel, proposée par Erich Hückel en 1930, est une méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA) simplifiée qui permet de déterminer les énergies et les expressions des orbitales moléculaires  $\pi$  dans les systèmes d'hydrocarbures conjugués, comme l'éthylène, le

benzène ou encore le buta-1,3-diène, ainsi que dans des molécules avec des hétéro-atomes.

Cette méthode présente plusieurs caractéristiques et repose sur quelques hypothèses et approximations:

- seules les orbitales moléculaires  $\pi$  sont prises en compte, les électrons  $\sigma$  sont ignorés et on suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre les orbitales  $\pi$  et les orbitales  $\sigma$ ;
- elle est basée sur la méthode CLOA et la méthode des variations;
- elle prédit les énergies des orbitales moléculaires ;
- elle permet aussi le calcul de la densité de charge  $\pi$  sur chaque atome, l'ordre de liaison pour chaque paire d'atomes, et le moment dipolaire moléculaire total.

L'énergie d'une orbitales moléculaire  $\pi$  est une combinaison linéaire de deux termes négatifs  $\alpha$  et  $\beta$  où  $\alpha$  est l'intégrale coulombienne ( $\approx$  énergie de l'Orbital Atomique OA) et  $\beta$  est l'intégrale d'échange. Ces deux termes sont définis pour un système caractérisé par un Hamiltonien H traitant une liaison entre deux carbones  $C_i$  et  $C_j$  comme suit :

- Intégrale coulombienne pour un atome  $C_i$  : 
$$\alpha = \langle p_{C_i} | H | p_{C_i} \rangle$$

- Intégrale d'échange d'une liaison  $C_i-C_j$  : 
$$\beta = \langle p_{C_i} | H | p_{C_j} \rangle$$

On rappelle  $\beta = 0$  quand les atomes  $i$  et  $j$  ne sont pas voisins.

<sup>1</sup> Par Nicolas Goudard, Yannick Carissan, Denis Hagebaum-Reignier et Stéphane Humbel : <http://www.hulis.free.fr/>

## II/ Niveaux d'énergie $\pi$

La théorie de Hückel prédit, par exemple dans le cas de l'éthylène, deux niveaux d'énergie avec deux électrons  $\pi$  remplissant l'orbitale de basse énergie et l'orbitale de haute énergie reste vide dans l'état fondamental. Dans le benzène, six niveaux d'énergies sont prédits. De manière générale, l'orbitale occupée la plus haute en énergie est appelée HO (on parle aussi de HOMO), et l'orbitale vacante la plus basse en énergie est appelée BV (ou LUMO).

Molécule	Énergie	Orbitale frontière	Différence d'énergie HO-BV
Éthylène	$E_1 = \alpha - \beta$	BV	$-2\beta$
	$E_2 = \alpha + \beta$	HO	
Benzène	$E_1 = \alpha + 2\beta$		$-2\beta$
	$E_2 = \alpha + \beta$		
	$E_3 = \alpha + \beta$	HO	
	$E_4 = \alpha - \beta$	BV	
	$E_5 = \alpha - \beta$		
	$E_6 = \alpha - 2\beta$		

On peut vérifier expérimentalement que :

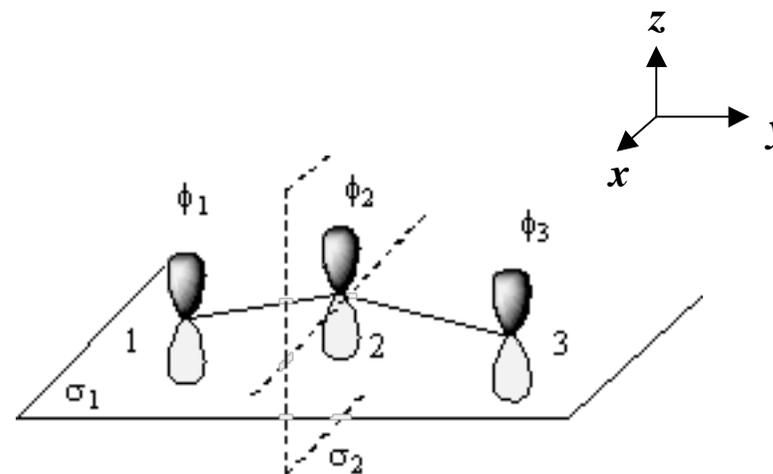
- l'espacement (*gap*) HO-BV est corrélé directement avec les transitions électroniques moléculaires observées en spectroscopie ultraviolet-visible.
- l'énergie de délocalisation de Hückel est corrélée avec l'énergie de résonance déduite de grandeurs expérimentales (l'enthalpie de combustion et les énergies de liaisons). Cette énergie est définie comme la différence entre l'énergie  $\pi$  avec et sans délocalisation.

On peut démontrer que les molécules organiques conjuguées telles que le butadiène ou le benzène montre que les atomes de carbone sont tous coplanaires. Nous nous occuperons donc des orbitales moléculaires

formées à partir des orbitales atomiques  $2p_i$  de chaque carbone perpendiculaire au plan moléculaire.

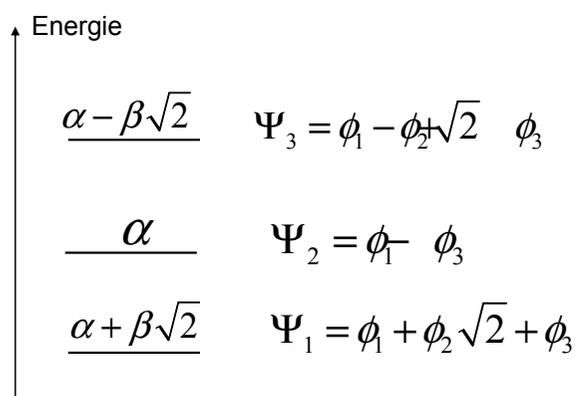
### 1- Exemple du radical allyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$

Le radical allyle  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$  est un des exemples les plus simples de systèmes  $\pi$  conjugués. Chaque carbone du squelette  $\sigma$  est hybridé  $sp^2$ , les liaisons  $\sigma$  étant décrites par une combinaison d'OA  $s$ ,  $p_x$  et  $p_y$ .



On associe à chaque carbone une OA  $2p_z$  occupée par un électron  $\pi$ . Comme les 3 OA ont les mêmes propriétés de symétrie par rapport aux éléments de symétrie de la molécule, elles pourront se combiner linéairement (CLOA) pour donner 3 OM  $\pi$  d'énergies différentes.

Pour une liaison C=C isolée, les deux électrons  $\pi$  ont une énergie égale à  $2(\alpha + \beta)$ . S'il n'y avait pas conjugaison entre la double liaison et le carbone radicalaire du radical allyle, l'énergie des 3 électrons serait égale à  $3\alpha + 2\beta$ . Or le calcul basé sur le fait que l'énergie du système doit être minimale<sup>2</sup> impose une participation de toutes les OA à chaque OM  $\pi$ , et permet de construire le diagramme d'énergie suivant :



L'énergie électronique  $E_{\pi}^{d\acute{e}loc}$  du système  $\pi$  conjugué s'obtient en faisant la somme des énergies des OM  $\pi$  multiplié par le nombre d'électrons qui les occupent. Pour l'allyle cela vaut :

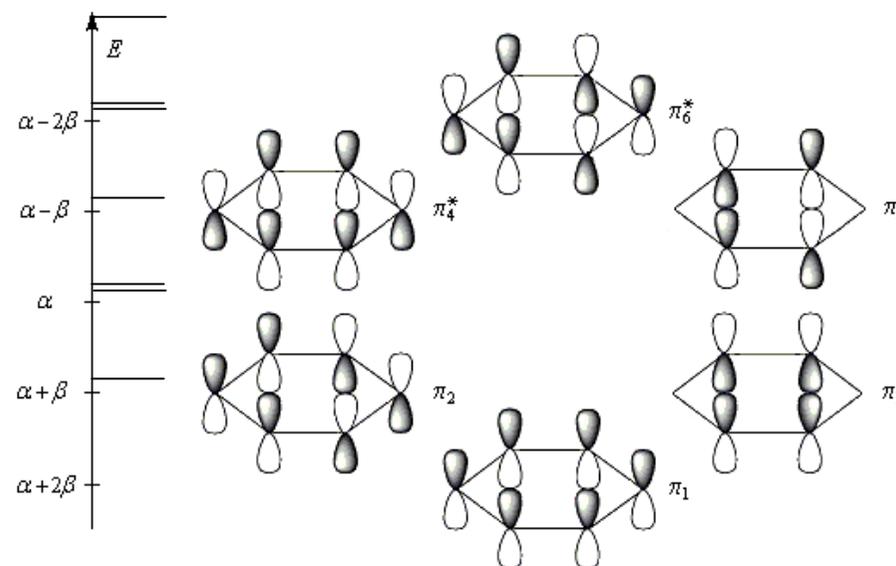
$$E_{\pi}^{d\acute{e}loc} = 2 * E(\phi_1^{\pi}) + E(\phi_2^{\pi}) = 3\alpha + (2\sqrt{2} - 1)\beta \approx 3\alpha + 1,828\beta$$

<sup>2</sup> La minimisation de la valeur moyenne de l'énergie du système par méthode des variations: voir cours LC301

On peut alors calculer l'énergie de résonance (ou conjugaison) en prenant la différence entre l'énergie électronique  $\pi$  du système conjugué (réel), et celle d'un système hypothétique non conjugué qui ne serait décrit en Lewis que par 1 seule structure, la plus stable. Cette énergie indique donc une stabilisation (puisque  $\beta$  est négatif) de la molécule réelle par rapport à la molécule non conjuguée.

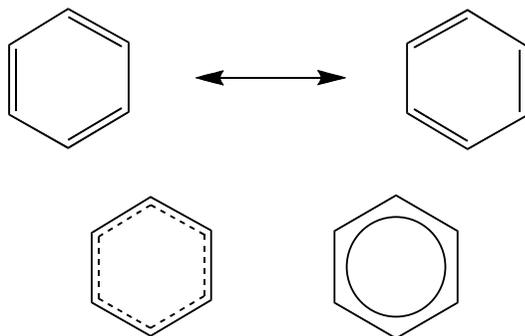
## 2- Exemple du benzène $C_6H_6$

Dans le cas de la molécule de benzène, le diagramme des OM  $\pi$  est le suivant (avec 6 électrons, qui occuperont doublement les 3 OM les plus basses dans l'état fondamental) :



En terme de description de Lewis, la nature délocalisée du système  $\pi$  se traduit par la nécessité de faire appel à une description en plusieurs

structures limites en résonance. La description minimale pour le benzène correspond à deux structures de Kékulé en résonance :



On peut alors calculer l'énergie de délocalisation de la manière suivante.

L'énergie  $E_\pi$  du système  $\pi$  délocalisé vaut donc :

$$E_\pi = 6\alpha + 8\beta$$

L'énergie du niveau liant d'une liaison C=C isolée vaut:  $\alpha + \beta$ . L'énergie  $E_L$  d'un système hypothétique correspondant à 1 seule structure de Kékulé, et donc constitué de 3 liaisons doubles isolées, vaut :

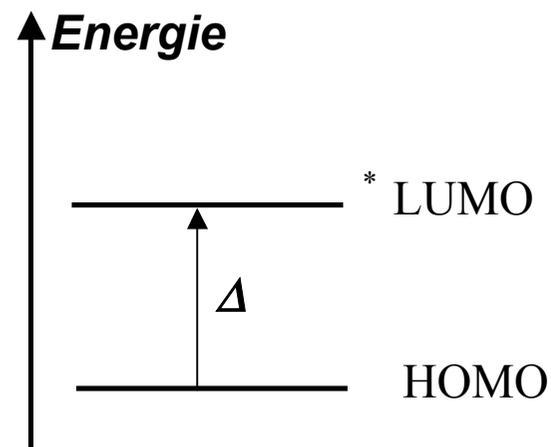
$$E_L = 6(\alpha + \beta)$$

L'énergie de résonance, c'est à dire l'abaissement d'énergie  $\Delta E$  du à la conjugaison est calculée en effectuant la différence entre  $E_\pi$  et  $E_L$  :

$$\Delta E = E_\pi - E_L = 2\beta$$

### III/ Spectroscopie

La spectroscopie UV-Visible permet par des transitions  $\pi-\pi^*$  d'accéder à la valeur de  $\beta$ , et donc à une valeur quantifiée de l'énergie de résonance pour ce type de molécules.



En effet pour réaliser une transition d'un niveau HOMO vers un niveau LUMO, l'énergie du photon fourni au système moléculaire doit exactement être égale à  $\Delta E$ . On peut facilement vérifier que le cas du Benzène  $\Delta E = -2\beta$ .

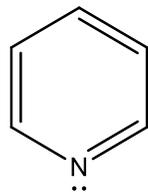
### IV./ Manipulation

## A. Spectres d'absorption UV-Visible de systèmes cycliques à 6 électrons $\pi$ : Hétérocycles aromatiques

### 1. Spectres

- a. Enregistrer les spectres d'absorption UV-Visible (200-600 nm), des produits suivants :

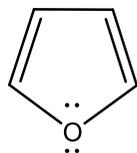
Pyridine



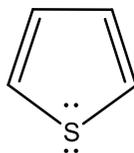
Pyrrole



Furane



Thiophène



Pour l'enregistrement des spectres on utilisera des solutions très diluées dans l'eau : prélever quelques gouttes des trois solutions fournies (pyridine, pyrrole, thiophène), puis compléter avec de l'eau. Pour le furane, on donne  $\lambda_{\max} = 205$  nm.

- b. Noter dans un tableau les positions en nm des bandes d'absorption des produits étudiés.

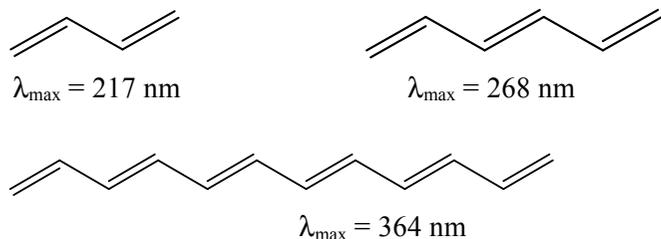
### 2. Traitement théorique

Après démonstration par l'enseignant de la partie « Hückel » du programme **HuLiS** pour le benzène, répondre aux questions suivantes :

- a. Etablir, pour chaque molécule, le diagramme des orbitales  $\pi$ .
- Comparer celui de la pyridine à celui du benzène (page 20 du fascicule).
  - Reporter sur un diagramme d'énergie qualitatif les OM des 3 hétérocycles à 5 atomes. Peut-on comprendre pourquoi l'énergie de l'orbitale la plus haute occupée (HO) est la même dans les trois composés?
- b. Pour chaque molécule
- Trouver la symétrie de la HO et de l'orbitale la plus basse vacante (BV), c'est à dire à quelle R.I. du groupe de symétrie de la molécule elles appartiennent.
  - Exprimer l'écart énergétique entre la HO et la BV,  $\Delta E(BV-HO)_{\text{theo}}$ , en fonction de  $\beta$ .
  - Déduire, d'après le spectre enregistré, la valeur de  $\Delta E(BV-HO)_{\text{exp}}$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- c. Conclure.

## B. Sensibilité aux longueurs des chaînes

On a enregistré les spectres d'absorption des polyènes conjugués  $C_4H_6$ ,  $C_6H_8$  et  $C_{12}H_{14}$ . Les longueurs d'onde des bandes au maximum d'absorption sont reportées ci-après.



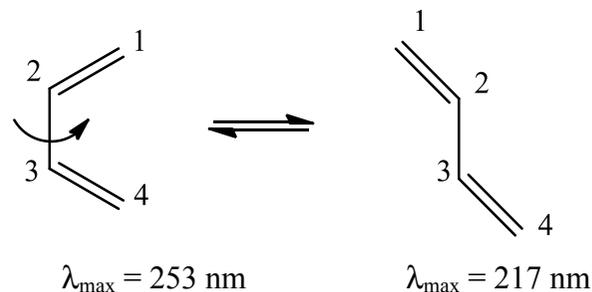
- Etablir pour ces trois chaînes les diagrammes d'énergie des orbitales  $\pi$ . Les reporter sur votre copie. Que constatez-vous ?
- Pourquoi la longueur d'onde d'absorption augmente avec la longueur de chaîne ?
- Exprimer en fonction de  $\beta$  les longueurs d'onde théoriques des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Comparer leur évolution avec les résultats expérimentaux.
- Exprimer en fonction de  $\beta$  les énergies de résonance de ces trois polyènes. Commentaire ?

*L'énergie de résonance est définie par  $E_{res} = E_{deloc} - E_{loc}$ , où  $E_{deloc}$  est l'énergie totale du système  $\pi$  délocalisé et  $E_{loc}$  l'énergie d'un polyène non conjugué. Pour construire ce polyène non conjugué avec HuLiS, il suffit de mettre à zéro les paramètres  $H_{ij}$  des liaisons dont on souhaite couper la délocalisation (cliquer sur « Modifier » puis cliquer sur la liaison considérée puis remplacer la valeur courante de  $H_{xy}$  par 0).*

## C. Structure

### Isomères cis et trans du butadiène

La transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  dans les diènes conjugués acycliques  $C=C-C=C$  a une énergie différente selon que la conformation est cis ou trans. Les effets de la conformation sont donnés par les absorptions UV suivantes :



Cependant, une application directe de la méthode de Hückel au butadiène ne permet pas de distinguer l'isomère cis du trans.

- Comparer la répulsion stérique due au système  $\sigma$  dans les deux isomères.
- Comment faut-il modifier l'hamiltonien Hückel de l'isomère cis pour tenir compte de la différence d'énergie entre les systèmes  $\pi$  des deux isomères ?
- D'après a et b, peut-on conclure sous quelle forme le butadiène est-il le plus stable ?

## D. Mésonérie

### 1. Mésonérie de l'anion allyle

*Après démonstration par l'enseignant de la partie « Lewis mésonérie » du programme **HuLiS**, répondre aux questions suivantes :*

- a. Proposer une description de l'anion allyle à l'aide de deux structures de Lewis en résonance. Cette description est-elle suffisante ? On utilisera le taux de fiabilité  $\tau$  (cf page 5 du manuel d'HuLiS).
- b. Proposer une description résonnante améliorée pour l'anion allyle. Calculer les poids de ces différentes structures (on utilisera la méthode « HLP »).

### 2. Mésonérie du furane et de la pyridine

- a. Proposer une description résonnante pour le furane qui permette de rendre compte des charges calculées en Hückel. Utiliser la méthode HLP pour calculer les poids des structures.
- b. Proposer une description résonnante minimale pour la pyridine. Cette description est-elle suffisante ? Utiliser le « mode expert » (menu « Mode » de HuLiS, voir aussi le manuel du programme) pour aboutir à une description améliorée. Combien de structures de Lewis est-il nécessaire d'inclure dans la description pour arriver à un taux de fiabilité  $\tau$  supérieur à 90 % ? Commenter.