

Introduction aux applications de la mécanique quantique en chimie organique

Autor(en): **Klopman, G.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **17 (1964)**

Heft 3

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739885>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

INTRODUCTION AUX APPLICATIONS DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE EN CHIMIE ORGANIQUE

PAR

G. KLOPMAN

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----|
| CHAPITRE I. <i>Introduction</i> | 270 |
| A. De la nécessité d'introduire les méthodes d'approximation de la mécanique quantique en chimie organique | 270 |
| B. Les principes de la mécanique quantique | 272 |
| a) la fonction d'onde | 272 |
| b) l'équation de Schrödinger | 273 |
| C. Les méthodes d'approximation de la mécanique quantique | 275 |
| a) description des méthodes | 275 |
| b) application de la méthode des variations | 277 |
| CHAPITRE II. <i>La liaison chimique et sa description dans la méthode L.C.A.O. M.O.</i> | 278 |
| A. La molécule diatomique | 279 |
| B. Traitement L.C.A.O. M.O. des molécules conjuguées | 284 |
| a) hypothèses de Huckel | 284 |
| b) exemples d'application | 286 |
| 1. butadiène | 286 |
| 2. benzène | 290 |
| CHAPITRE III. <i>Energies et indices structuraux moléculaires</i> | 293 |
| A. Energies moléculaires | 293 |
| a) énergie de résonance | 293 |
| b) états excités — spectres U.V. | 295 |
| B. Indices structuraux moléculaires | 298 |
| a) calcul des indices statiques | 298 |
| b) longueurs de liaison | 302 |
| c) réactivité des hydrocarbures conjugués | 303 |
| CHAPITRE IV. <i>Applications expérimentales de la méthode L.C.A.O. M.O. à l'étude du comportement polarographique de composés organiques</i> | 305 |
| A. Quinones | 306 |
| B. Hydrocarbures polycycliques aromatiques | 310 |
| C. Aldéhydes aromatiques | 313 |
| D. Esters d'hydrocarbures polycycliques aromatiques | 318 |
| CONCLUSION | 318 |

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

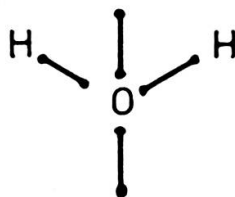
A. De la nécessité d'introduire les méthodes d'approximation de la mécanique quantique en chimie organique

Pour comprendre la structure et le comportement physico-chimique des molécules, les chimistes utilisent souvent des théories basées sur des modèles très simples. Ainsi, lorsqu'on attribue aux atomes et aux électrons une position bien définie dans l'espace, le modèle moléculaire obtenu s'apparente à un modèle statique qui peut être décrit au moyen des lois de la mécanique classique. Les théories font appel toutefois à un certain nombre de postulats du fait qu'elles introduisent des phénomènes qu'elles ne peuvent expliquer; l'existence des liaisons homopolaires en constitue un exemple particulièrement frappant.

Moyennant quelques hypothèses, il s'avère quand même possible de créer des modèles purement empiriques qui permettent d'interpréter d'une façon satisfaisante le comportement physico-chimique de certaines molécules. Ces modèles, parfois très anciens, sont basés principalement sur l'observation de phénomènes de symétrie, d'analogie de propriétés, ou encore d'effets électroniques caractéristiques d'atomes ou de groupes d'atomes.

Ainsi, l'hypothèse de Van't Hoff et Le Bel concernant la structure tétraédrique de l'atome de carbone permet d'expliquer la quasi-totalité de la stéréochimie des composés organiques. L'adjonction de la règle due à Lewis, selon laquelle les axes des liaisons tendent à faire le plus grand angle possible entre eux, compte tenu des doublets libres assimilés à des liaisons potentielles, permet d'étendre cette étude structurale à la géométrie d'un grand nombre de composés hétéroatomiques.

Considérons par exemple la molécule d'eau dans laquelle l'angle $\widehat{H-O-H}$ est de 104° . Dans l'ignorance de la règle de Lewis, et pour des raisons de symétrie, on aurait immanquablement conclu à la collinéarité des trois atomes et donc à un angle de 180° . L'application de la règle de Lewis, qui consiste à éloigner autant que possible les deux doublets électroniques de l'oxygène et les deux liaisons OH , conduit par contre à une structure tétraédrique dans laquelle l'angle $\widehat{H-O-H}$ serait de $109^\circ 28'$.



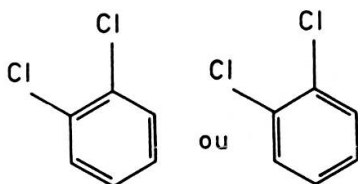
Quoique un accord satisfaisant soit obtenu de cette manière, il serait intéressant d'avoir à sa disposition une méthode de calcul plus élaborée qui permette de comprendre la raison des écarts qui existent entre les valeurs observées et les seules valeurs que permet la règle de Lewis, c'est-à-dire 180° , 120° et $109^\circ 28'$.

Une autre hypothèse qui s'apparente déjà plus aux théories de la mécanique quantique, est celle qui a été proposée pour expliquer l'analogie des effets électroniques dus à un atome ou un groupe d'atomes. Cette hypothèse qui introduit les effets inductifs transmissibles au travers des liaisons a permis de bâtir une théorie électronique capable d'expliquer l'influence de groupements atomiques sur la réactivité d'un centre voisin.

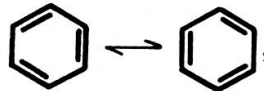

Les deux exemples précédents montrent l'utilité que peuvent avoir ces méthodes basées sur des modèles statiques et les services qu'elles peuvent rendre.

Il existe toutefois un grand nombre de propriétés qui ne peuvent trouver d'interprétation dans un modèle statique.

Considérons par exemple l'ortho-dichlorobenzène, qui peut être formulé des deux façons suivantes :



si la structure du benzène pouvait être représentée par une seule des formules de Kekulé, les deux isomères mentionnés plus haut devraient exister, ce qui n'est pas le cas. De plus, le benzène posséderait trois liaisons simples de longueur approximativement égale à la liaison C-C de l'éthane soit $1,536 \text{ \AA}$ et trois liaisons doubles C=C de longueur approximativement égale à celle de l'éthylène soit $1,39 \text{ \AA}$, ce qui n'est évidemment pas le cas, puisque la diffraction électronique montre que le benzène a une structure hexagonale dans laquelle toutes les liaisons sont identiques.

L'explication proposée par Kekulé suivant laquelle le benzène doit être représenté par la superposition de deux formes de résonance, , est extrêmement ingénieuse et satisfaisante. Elle conduit à une délocalisation des doubles liaisons, c'est-à-dire à une structure telle que  introduisant de ce fait un nouveau concept,

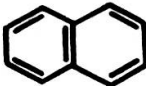
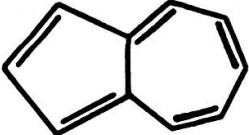
la résonance, qui nous entraîne hors du domaine de la mécanique classique. En effet, la résonance qui est un concept extrêmement important, est définie comme étant l'erreur que l'on fait lorsqu'on attribue une structure classique à des molécules qui, elles, obéissent à des lois de mécanique quantique.

On conçoit aisément l'intérêt de trouver une formulation mathématique pour l'évaluation du degré de résonance. Cela permettrait d'expliquer toutes les pro-

priétés corollaires telles que les différences de longueurs de liaisons observées dans les dérivés polycycliques, les variations de réactivités que présentent les différentes positions de ces mêmes hydrocarbures et autres propriétés pour lesquelles la théorie électronique ne nous apporte aucun éclaircissement.

Un dernier exemple mérite encore d'être mentionné; c'est celui qui concerne l'interprétation des spectres ultra-violets et de la couleur des molécules.

Une molécule où chaque liaison constitue une entité indépendante, présenterait un spectre d'absorption formé d'une superposition des spectres de chacune des liaisons constituantes. Une telle formulation permet de comprendre qu'aucun hydrocarbure saturé ne soit coloré, puisque l'éthane est incolore. Par contre, elle ne permet pas de prévoir la couleur verte du naphtacène ou rouge du pentacène, puisque les homologues inférieurs, benzène, naphthalène et anthracène sont incolores. Un cas plus difficile encore est celui constitué par les deux isomères $C_{10}H_8$, dont l'un, le naph-

lène, est incolore  et l'autre, l'azulène, est bleu . Une théorie

satisfaisante devrait permettre de comprendre pourquoi partant de deux cycles à six atomes de carbone, la contraction d'un cycle et la dilatation de l'autre provoque une telle modification du spectre d'absorption. Une explication doit enfin être trouvée, du fait qu'un groupe méthyle attaché à un hydrocarbure polycyclique aromatique entraîne toujours un déplacement bathochromique. (vers les plus grandes longueurs d'onde) du spectre d'absorption, alors que dans le cas de l'azulène, un tel substituant entraîne un déplacement bathochromique ou hypsochromique suivant la position de substitution.

Ces phénomènes qui restent absolument inexplicables par les théories classiques pourront être interprétés par les méthodes d'approximation de la mécanique quantique.

On conçoit aisément l'intérêt pratique que pourraient avoir ces méthodes théoriques, si elles permettaient de prévoir les propriétés physico-chimiques des molécules à partir de leur simple formulation.

B. Les principes de la mécanique quantique

a) La fonction d'onde.

Avant de passer à l'examen des méthodes qui permettent le calcul des propriétés moléculaires, il convient de définir les grandeurs observables et le symbolisme utilisé en mécanique quantique.

La fonction d'onde représentée souvent par $\Psi(x, y, z, t)$, est la formulation mathématique d'une fonction (souvent complexe) qui contient tout ce qu'il est possible de savoir sur l'état de mouvement d'un corpuscule matériel.

Cette fonction ne se prête à aucune interprétation physique sinon que le carré de son module Ψ^2 où, si Ψ est complexe $|\Psi|^2$, représente, à l'instant t , la probabilité de présence du corpuscule au point de coordonnées x, y, z .

Au lieu de pouvoir affirmer que le corpuscule se trouve à l'instant t en un point A , de coordonnées x, y, z , on peut seulement dire qu'il existe une certaine probabilité de le rencontrer en $A(x, y, z)$ ou en $B(x, y, z)$, suivant que la fonction de probabilité $|\Psi|^2$ est plus grande en A ou en B à l'instant t . On adopte souvent une représentation plus picturale en imaginant que le corpuscule est étalé en une sorte de nuage dont la densité en chaque point serait la probabilité de présence correspondante. La probabilité de rencontrer le corpuscule dans l'élément de volume, $d\tau$, sera donc déterminée par

$$\Psi^*(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t) d\tau \quad ^1)$$

et la probabilité de rencontrer le corpuscule dans tout son domaine de localisation possible sera l'intégrale étendue sur tout le domaine D ; elle sera nécessairement égale à 1.

$$\int_D \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (1)$$

Dans ce cas, la fonction d'onde est dite normalisée et cette condition est l'une des propriétés fondamentales des équation d'onde.

Enfin lorsque deux fonctions d'onde répondent à la relation

$$\int_D \Psi_i^* \Psi_j d\tau = 0 \quad (2)$$

on les dit orthogonales.

Elles correspondent alors à des états qui s'excluent mutuellement.

b) *L'équation de Schrödinger.*

Toute fonction d'onde de la mécanique ondulatoire doit obéir à une équation fondamentale appelée l'équation d'onde et contenant le temps.

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta \Psi + V\Psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (3)$$

où

m = masse du corpuscule

h = constante de Planck

V = potentiel auquel est soumis le corpuscule

Δ = laplacien des coordonnées tel que:

$$\Delta \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$$

¹⁾ Il faut noter l'équivalence complète des deux formes $|\Psi'|^2$ et $\Psi'^* \Psi'$ où Ψ'^* représente la fonction complexe conjuguée de Ψ' . C'est-à-dire que si Ψ' est une fonction complexe $= f + ig$ où $i = \sqrt{-1}$, on aura $\Psi'^* = f - ig$ et $|\Psi'|^2 = \Psi'^* \Psi' = f^2 + g^2$.

Pour les états stationnaires, c'est-à-dire les états propres de l'énergie, cette équation peut, lorsque le potentiel V est indépendant du temps, se scinder en deux parties, la première dépend du temps,

$$T = T_0 e^{-\frac{2\pi i}{h} E.t.}$$

et la seconde ne dépend que des coordonnées x, y, z .

$$\Delta \Psi' + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi' = 0 \quad (4)$$

où

$$\Psi(x, y, z, t) = \Psi'(x, y, z) T(t).$$

Cette dernière équation est l'équation de Schrödinger de deuxième espèce. Il n'est malheureusement possible de résoudre cette équation que dans quelques cas particulièrement simples, tel celui de l'atome d'hydrogène, et la résolution des problèmes rencontrés en mécanique quantique ne sera permise, en général, que par voie d'approximation.

Avant de décrire les moyens dont nous disposons, il convient de définir encore ce que l'on appelle un opérateur: c'est le symbole d'une opération mathématique qui a pour effet de transformer une fonction en une autre fonction.

Par exemple, l'opérateur $\frac{\partial}{\partial x}$ indique l'opération dérivation par rapport à la variable x ; de même le symbole Δ défini plus haut est également un opérateur indiquant l'opération

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

En mécanique quantique, on fait correspondre à toute grandeur mécanique, un opérateur. Cela permet de passer immédiatement d'une expression classique à son homologue quantique; ainsi la fonction de Hamilton:

$$H = T + V$$

où T est l'énergie cinétique et V l'énergie potentielle d'un corpuscule (qu'on supposera ici indépendante du temps)

et l'équation de conservation de l'énergie

$$H = E$$

peuvent se transformer en

$$H_{0p} \Psi = T_{0p} \Psi + V_{0p} \Psi$$

où

$$T_{0p} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta \quad (\text{correspond à l'énergie cinétique}).$$

$$V_{0p} = V \quad (\text{correspond à l'opération multiplication par la fonction } V(x,y,z).)$$

et:

$$H_{0p} \Psi = E \Psi$$

Les valeurs possibles de l'énergie sont les valeurs de la constante E qui satisfont à cette équation, et les fonctions Ψ décrivent les états propres ¹⁾ de l'énergie, appelés états stationnaires.

C. Les méthodes d'approximation de la mécanique quantique

a) Description des méthodes.

Il existe principalement deux grandes méthodes d'approximation de l'équation de Schrödinger.

La première, appelée méthode de perturbation, ne sera plus mentionnée dans la discussion ultérieure, et nous nous contenterons donc d'en exposer le principe. Elle s'applique aux cas où l'on connaît déjà la solution d'un problème voisin et dont l'hamiltonien H ne diffère de l'hamiltonien du problème résolu H_0 que par un petit terme supplémentaire.

$$H = H_0 + \lambda H_1$$

où

$$\lambda H_1 \ll H_0.$$

Une série d'approximations convergentes d'ordre de plus en plus élevé peut alors être obtenue par des formules dont l'origine sera facilement trouvée dans tous les traités de mécanique quantique et que nous n'approfondirons pas ici.

La seconde méthode, qui est la plus utilisée, est basée sur un théorème fondamental, le théorème des variations. Soit $H\Psi = E\Psi$ l'équation du problème qu'il faut résoudre. On peut multiplier chaque membre de l'équation par Ψ ou Ψ^* , si Ψ est complexe, et intégrer sur toutes les coordonnées — représentées par $d\tau$ — ce qui donne:

$$\int \Psi^* H\Psi d\tau = E \int \Psi^* \Psi d\tau \quad (5)$$

La fonction d'onde Ψ étant normalisée

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$$

¹⁾ Une valeur propre a , est par définition le nombre obtenu par la résolution d'une équation du type $Af = af$ où A est un opérateur agissant sur une fonction propre ou fonction caractéristique f .

on obtient finalement :

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = E \quad (6)$$

Cette formule permet le calcul de l'énergie E , si la fonction d'onde Ψ est connue. Soit W_0 la plus petite valeur propre de H , et Ψ une fonction d'onde d'essai normalisée, (voir éq. 1).

Le théorème des variations dit que :

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = \bar{E} \geq W_0$$

Ceci signifie que, si l'on prend pour fonction d'onde approchée du problème une fonction normalisée quelconque Ψ , la valeur moyenne de l'énergie \bar{E} calculée à l'aide de cette fonction d'onde sera plus grande que l'énergie réelle de l'état fondamental du système. En d'autres termes, si l'on fait varier la fonction d'onde Ψ de manière à diminuer la valeur de l'intégrale (6), l'énergie calculée \bar{E} se rapprochera de plus en plus de celle de l'état fondamental.

Le principe de la méthode des variations consiste donc à choisir une fonction de variation Ψ , formée d'une combinaison linéaire, de fonctions Φ , soit

$$\Psi = \lambda_1 \Phi_1 + \lambda_2 \Phi_2 + \dots \lambda_i \Phi_i + \dots \lambda_j \Phi_j + \dots \lambda_n \Phi_n \quad (7)$$

où les Φ_i sont également des fonctions d'ondes en principe normalisées. Suivant le théorème des variations, on aura

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau > \int \Psi^* W_0 \Psi d\tau$$

et l'intégrale

$$I = \int (\Psi^* H \Psi - \Psi^* E \Psi) d\tau = \int \Psi^* (H - E) \Psi d\tau \quad (8)$$

devra être minimisée par rapport aux paramètres de variations λ_i , ce qui est aisément réalisé en rendant les dérivées

$$\frac{\partial I}{\partial \lambda_i} \quad \text{égales à } 0 \quad (9)$$

Remplaçant dans l'équation (8), Ψ par sa valeur (éq. 7), on obtient l'intégrale

$$I = \int \sum_i^n \lambda_i \Phi_i^* (H - E) \sum_j^n \lambda_j \Phi_j d\tau$$

pour laquelle la condition (9) s'écrit pour chaque indice j

$$\begin{aligned} 0 &= \int \sum_i^n \lambda_i \Phi_i^* (H - E) \Phi_j d\tau \\ &= \sum_i \lambda_i \int \Phi_i^* H \Phi_j d\tau - E \sum_i \lambda_i \int \Phi_i^* \Phi_j d\tau \end{aligned}$$

et, en posant

$$H_{ij} = \int \Phi_i^* H \Phi_j d\tau$$

$$S_{ij} = \int \Phi_i^* \Phi_j d\tau$$

la condition finale sera:

$$\sum_i^n \lambda_i [H_{ij} - ES_{ij}] = 0. \quad (10)$$

Il existe une équation telle que (10) pour chaque indice j , soit un système de n équations linéaires en λ_j .

La condition de comptabilité d'un tel système est que le déterminant des coefficients soit nul, c'est-à-dire que

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0. \quad (11)$$

Ce déterminant est généralement appelé l'équation séculaire du problème. Sa résolution fournit n valeurs de E dont la plus petite est la meilleure approximation de W_0 .

b) Application de la méthode des variations.

La méthode des variations a été introduite dans tous les domaines de la mécanique quantique, mais a trouvé une application particulièrement intéressante dans le cas des molécules organiques conjuguées; elle y a donné naissance aux deux principales méthodes d'études de ces composés:

1. La méthode de la mésomérie;
2. La méthode des orbitales moléculaires L.C.A.O. M.O. ¹⁾.

La première, qui est due à Slater et Pauling, consiste à attribuer aux molécules une structure réelle, que nous pouvons appeler quantique, composée d'une superposition de structures hypothétiques de type classique. Par exemple, la structure réelle du benzène serait composée d'un mélange pondéré des cinq formes suivantes:



les deux formes de Kékulé.

les trois formes de Dewar (probablement moins importantes).

¹⁾ L.C.A.O. M.O.; linear combination of atomic orbitals, molecular orbitals.

La fonction d'onde Ψ , qui décrit la structure du benzène, sera alors formée d'une combinaison linéaire des cinq fonctions d'ondes Φ_i , caractéristiques chacune d'une des structures hypothétiques décrites plus haut :

$$\Psi = \lambda_1 \Phi_I + \lambda_2 \Phi_{II} + \lambda_3 \Phi_{III} + \lambda_4 \Phi_{IV} + \lambda_5 \Phi_V.$$

Le traitement variationnel consiste à minimiser l'énergie par rapport à chacun des paramètres variationnels λ_i , permettant ainsi de déterminer les meilleures fonctions d'onde et la valeur de l'énergie attachée à chacune d'elle.

Des valeurs numériques pourraient ainsi être obtenues pour autant, évidemment, que l'on connaisse les fonctions d'ondes partielles Φ_i , ou du moins les intégrales énergétiques qui leurs sont attachées.

Nous n'allons pas entrer dans les détails de ces calculs, et il suffit de savoir que Slater et Pauling ont proposé des formules permettant l'évaluation de ces intégrales. Cette méthode donne parfois de très bons résultats, mais devient rapidement inextricable, lorsque la taille des molécules étudiées augmente; ainsi le benzène était décrit au moyen de cinq formes canoniques, le naphthalène en nécessite 42 et l'anthracène 202.

La méthode des orbitales moléculaires, qui de loin est la plus importante, permet d'éviter cet écueil. Elle consiste à former des fonctions d'onde moléculaires au moyen d'une combinaison linéaire de fonctions d'ondes atomiques isolées Φ_i

$$\Psi = \lambda_1 \Phi_1 + \lambda_2 \Phi_2 + \lambda_3 \Phi_3 + \dots$$

Dans le benzène, par exemple, il y a six atomes de carbone qui participent chacun par une orbitale p_π (dont la fonction d'onde est Φ_i) à la fonction d'onde moléculaire du système conjuguée Ψ .

Ici également, un traitement variationnel permet de trouver la valeur des énergies moléculaires attachées à la meilleure forme de l'orbitale moléculaire totale.

C'est l'étude plus détaillée de cette méthode que nous allons entreprendre dans le deuxième chapitre, ce qui nous permettra de voir comment on peut appliquer les concepts de la mécanique quantique à des cas pratiques.

CHAPITRE II

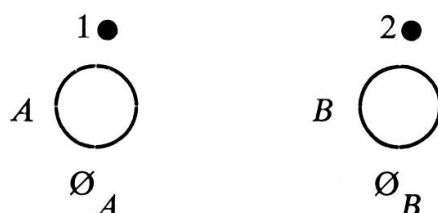
LA LIAISON CHIMIQUE ET SA DESCRIPTION DANS LA MÉTHODE L.C.A.O. M.O.

La méthode d'approximation L.C.A.O. M.O. est née en 1929-30 de suggestions émises par Lennard-Jones [1]; elle a été développée ensuite par de nombreux auteurs dont Coulson et Mulliken; c'est toutefois Huckel [2] qui s'est le premier intéressé aux molécules conjuguées et qui a laissé son nom à la méthode qui les concerne.

Dans ce chapitre, nous allons décrire d'une façon détaillée le traitement L.C.A.O. M.O. des molécules diatomiques et procéder ensuite à l'extension de la théorie au cas des molécules conjuguées par la considération des hypothèses simplificatrices de Huckel.

A. La molécule diatomique.

Soient A et B deux atomes monovalents, \varnothing_A et \varnothing_B les orbitales électroniques ou fonctions d'onde des deux électrons 1 et 2, appartenant respectivement aux atomes A et B lorsqu'ils sont à une distance infinie :



Lorsque les deux atomes s'approchent l'un de l'autre, chacun des électrons est soumis à un champ total, dû non seulement à celui des noyaux auquel il appartenait initialement, mais aussi au champ de l'autre atome. Dans ces conditions, les fonctions d'onde qui décrivent le comportement de chacun des électrons ne seront plus de simples fonctions d'onde atomiques \varnothing_A ou \varnothing_B , mais deviendront des fonctions encore plus complexes dépendant de la géométrie de toute la molécule; ces fonctions décriront des orbitales moléculaires.

Dans le but de déterminer ces orbitales, Lennard Jones proposa l'idée fondamentale suivante: lorsqu'un électron se trouve dans le voisinage d'un noyau A , les forces qui agissent sur lui sont essentiellement dues à ce noyau, si bien que l'orbitale moléculaire Ψ sera similaire à l'orbitale atomique \varnothing_A dans cette région. De même, au voisinage de l'atome B , la fonction d'onde moléculaire sera similaire à \varnothing_B .

Il semble donc qu'en première approximation, il soit raisonnable de prendre pour fonction d'onde moléculaire, une combinaison d'orbitales atomiques. Ainsi, une combinaison linéaire de fonctions d'onde atomique fournit une orbitale moléculaire telle que:

$$\Psi = a\varnothing_A + b\varnothing_B. \quad (12)$$

La méthode basée sur une telle hypothèse est appelée L.C.A.O. (linear combination of atomic orbitals).

Il est aisé, à présent, d'estimer la valeur des coefficients a et b , à partir d'un traitement variationnel tel que celui décrit au chapitre précédent.

L'équation séculaire du problème sera, comme précédemment (éq. 11):

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad (13)$$

qui, dans le cas d'une molécule diatomique fournit:

$$\begin{array}{c|cc}
 & j & \\
 i & & \\
 \hline
 & A & B \\
 \hline
 A & H_{AA} - ES_{AA} & H_{AB} - ES_{AB} \\
 B & H_{BA} - ES_{BA} & H_{BB} - ES_{BB}
 \end{array} = 0 \quad (14)$$

Pour des raisons de facilité, imaginons que la molécule choisie soit une molécule homopolaire (A est un atome de même nature que B).

$$H_{AA} = H_{BB} = \int \varphi_A^* H \varphi_A d\tau = \int \varphi_B^* H \varphi_B d\tau$$

puisque A et B représentent le même atome,

$$H_{AB} = H_{BA}^* = \int \varphi_A^* H \varphi_B d\tau$$

$$S_{AA} = S_{BB} = \int \varphi_A^* \varphi_A d\tau = \int \varphi_B^* \varphi_B d\tau = 1$$

puisque les fonctions d'ondes atomiques sont normalisées (la probabilité de trouver l'électron dans tout le domaine de localisation = 1)

$$S_{AB} = S_{BA}^* = \int \varphi_A^* \varphi_B d\tau.$$

En fait, on peut choisir les fonctions φ_A et φ_B de façon à ce qu'elles soient réelles et que S_{AB} soit positif,

$$0 \leq S_{AB} < 1$$

alors

$$S_{AB} = S_{BA} \text{ et } H_{AB} = H_{BA}.$$

Avec ces conditions et ce symbolisme, l'équation séculaire (14) devient:

$$\begin{vmatrix}
 H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\
 H_{AB} - ES_{AB} & H_{AA} - E
 \end{vmatrix} = 0$$

dont la solution fournit:

$$(H_{AA} - E)^2 - (H_{AB} - ES_{AB})^2 = 0$$

et les deux valeurs de E

$$E_+ = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \quad \text{et} \quad E_- = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}.$$

H_{AA} et H_{AB} sont des valeurs négatives, si bien que la combinaison la plus stable (qui correspond à l'énergie la plus négative) sera E_+ . Si l'énergie d'un atome A isolé est appelée E_0 (correspondant à $\int \varnothing_A^* H \varnothing_A d\tau$) on voit aisément que

$$E_+ < E_0 < E_-.$$

A chacune de ces valeurs propres de l'énergie E_+ et E_- correspond une fonction d'onde moléculaire, pouvant être déterminée au moyen des équations (10). En effet, pour chaque indice j , on a

$$\sum_i \lambda_i^* [H_{ij} - ES_{ij}] = 0.$$

Ce qui donne pour le cas qui nous occupe:

$$a [H_{AA} - E] + b [H_{AB} - ES_{AB}] = 0.$$

Substituant E par les valeurs propres trouvées, par exemple E_+ , on trouve la relation suivante:

$$a \left(H_{AA} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \right) + b \left(H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} S_{AB} \right) = 0.$$

La résolution de cette équation conduit à

$$a = b.$$

La fonction d'onde correspondant à la valeur propre E_+ sera donc:

$$\Psi_+ = a (\varnothing_A + \varnothing_B). \quad (15)$$

De la même manière, on obtiendrait à partir de E_-

$$\Psi_- = a (\varnothing_A - \varnothing_B). \quad (16)$$

Les fonctions d'ondes moléculaires doivent satisfaire aux conditions générales imposées à ces grandeurs et en particulier à la condition de normalisation, soit:

$$\int \Psi_+^* \Psi_+ d\tau = 1 \quad \int \Psi_-^* \Psi_- d\tau = 1.$$

Dans le cas de Ψ_+ , cette condition se réduit, lorsqu'on remplace Ψ_+ par sa valeur (éq.15), à:

$$a^2 \int (\varnothing_A^* + \varnothing_B^*) (\varnothing_A + \varnothing_B) d\tau = 1$$

ou encore :

$$a^2 (\int \phi_A^* \phi_A d\tau + \int \phi_A^* \phi_B d\tau + \int \phi_B^* \phi_A d\tau + \int \phi_B^* \phi_B d\tau) = 1.$$

Remplaçant ces intégrales par leur valeur décrite plus haut, on obtient :

$$a^2 [1 + S_{AB} + S_{AB} + 1] = 1$$

ce qui donne

$$a = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}}.$$

Finalement, le traitement fournit les deux orbitales moléculaires Ψ_+ et Ψ_- associées respectivement aux deux valeurs propres de l'énergie E_+ et E_-

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}} (\phi_A + \phi_B) \quad E_+ = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}$$

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{AB})}} (\phi_A - \phi_B) \quad E_- = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}.$$

Ces fonctions permettent de calculer la probabilité de trouver les électrons en chaque point de l'espace.

On peut montrer en effet que les deux orbitales moléculaires représentent les transformations suivantes (fig. 1) :

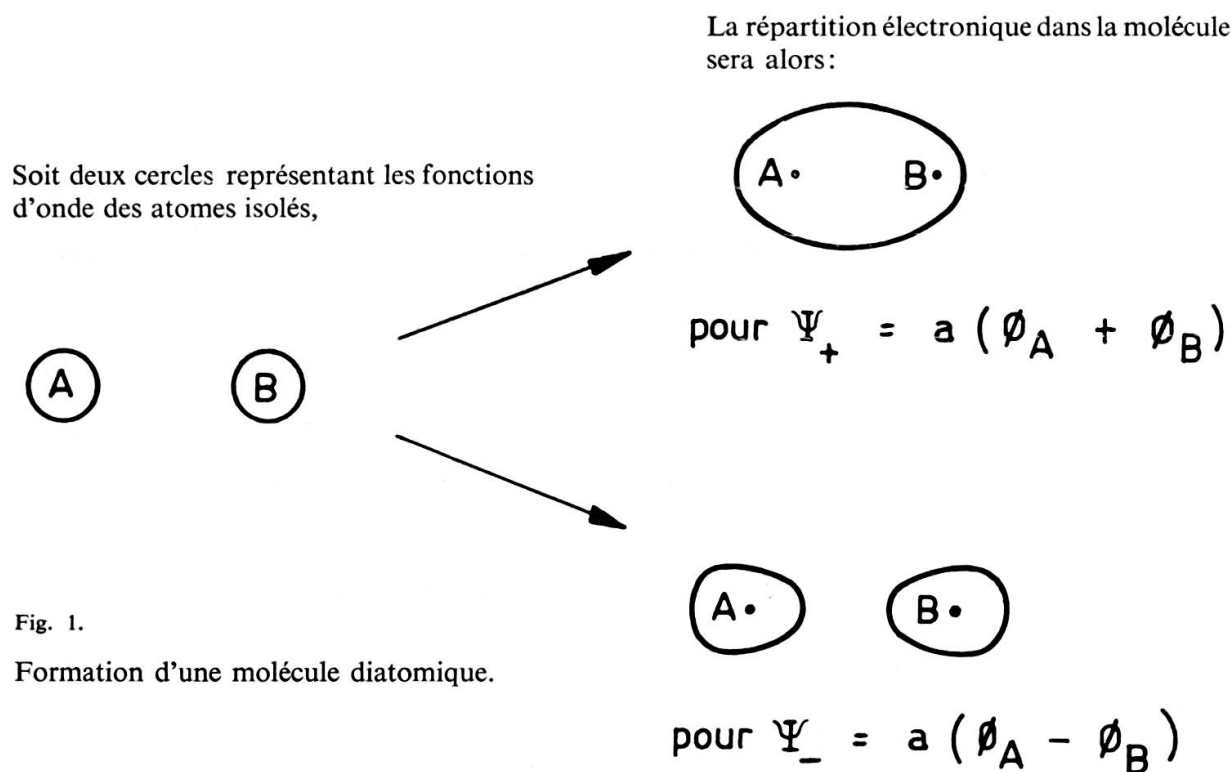


Fig. 1.

Formation d'une molécule diatomique.

Ψ_+ et Ψ_- sont donc, toutes deux, symétriques par rapport à l'axe de la liaison; la première représente une structure avec une forte densité électronique entre les noyaux et sera appelée une orbitale liante; dans la seconde orbitale, il n'y a pas d'électrons entre les atomes et cette orbitale sera appelée orbitale anti-liante.

La méthode L.C.A.O. M.O. fournit donc des orbitales moléculaires et leur énergie. Il convient à présent de placer les électrons disponibles sur les orbitales, suivant le principe d'exclusion de Pauli. Il ne peut donc y avoir plus de deux électrons par orbitales, celles d'énergie la plus basse étant remplies en premier lieu, du moins dans l'état fondamental.

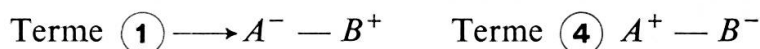
Dans l'approximation décrite ci-dessus, la fonction d'onde moléculaire totale est formée du produit des fonctions d'ondes moléculaires mono-électroniques, et l'énergie totale est la somme des énergies individuelles des électrons. Dans le cas qui nous occupe, molécule diatomique homonucléaire formée d'atomes monovalents, il y a deux électrons devant être placés sur le niveau d'énergie le plus bas, c'est-à-dire sur l'orbite liante Ψ_+ . La partie orbitale de la fonction d'onde totale est donc:

$$\Psi = \Psi_+(1) \Psi_+(2) = \frac{1}{2(1+S)} [\varphi_A(1) + \varphi_B(1)] [\varphi_A(2) + \varphi_B(2)]$$

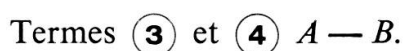
c'est-à-dire

$$\Psi = \frac{1}{2(1+S)} \begin{matrix} \textcircled{1} & & \textcircled{2} & & \textcircled{3} & & \textcircled{4} \\ [\varphi_A(1) \varphi_A(2) + \varphi_A(1) \varphi_B(2) + \varphi_B(1) \varphi_A(2) + \varphi_B(1) \varphi_B(2)] \end{matrix} \quad (17)$$

L'équation 17, est, en fait, composée de quatre parties contenant chacune une contribution atomique à la fonction biélectronique; les termes $\textcircled{1}$ et $\textcircled{4}$ peuvent être appelés termes ioniques, puisque ces termes correspondent à la contribution de structures pour lesquelles les deux électrons seraient simultanément autour de l'atome A (terme $\textcircled{1}$) ou autour de l'atome B (terme $\textcircled{4}$).



Les termes $\textcircled{2}$ et $\textcircled{3}$ par contre sont des termes covalents puisqu'ils représentent des liaisons entre atomes non chargés.



La méthode L.C.A.O. M.O. fournit donc une représentation moléculaire bâtie sur une combinaison de 50% de termes ioniques et 50% de termes covalents. Cette situation n'est pas très satisfaisante, mais seules des méthodes plus évoluées permettent de modifier cet état de choses. Celles-ci sortent du cadre de cette étude, et nous verrons plus loin que malgré cet inconvénient, la méthode L.C.A.O. M.O. dans sa formu-

lation actuelle reste parfaitement apte à expliquer le comportement physico-chimique des molécules.

L'énergie totale du système est égale à la somme des énergies des deux électrons, soit :

$$W = 2E_+ = 2 \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}$$

Le calcul de l'énergie moléculaire requiert donc la connaissance, à priori, des valeurs H_{AA} , H_{AB} et S_{AB} . Ces valeurs peuvent dans certains cas être obtenues par comparaison avec les résultats expérimentaux; dans d'autres cas, tel celui des hydrocarbures conjugués, où la théorie trouve son meilleur champ d'application, il est possible d'obtenir des résultats intéressants sans même connaître la valeur de ces intégrales.

B. Traitement L.C.A.O. M.O. des molécules conjuguées

a) Hypothèses de Huckel.

Le domaine d'application le plus fertile qu'ait trouvé la méthode L.C.A.O. M.O. concerne le problème du calcul des propriétés moléculaires de systèmes conjugués, tels que polyènes ou composés aromatiques; cela, grâce à un certain nombre d'hypothèses, rassemblées sous l'appellation de « Méthode de Huckel », que nous allons maintenant définir.

La première hypothèse générale, qui simplifie considérablement le problème, consiste à négliger les électrons σ^1 , qui semblent se comporter d'une façon indépendante, et dont les interactions avec les électrons π n'introduisent certainement aucun facteur important dans les calculs.

Cette hypothèse trouve sa justification dans le fait que les propriétés des molécules saturées sont souvent additives et peuvent être prises en considération séparément.

Le calcul des propriétés moléculaires de systèmes conjugués peut donc se réduire au calcul des propriétés des électrons π ; dans le butadiène par exemple



il y a quatre électrons π , provenant de chacun des quatre atomes de carbone. Le système π comporte donc deux doubles liaisons, si bien que le problème se réduit, dans un tel cas, à un problème à quatre inconnues.

¹ Ce sont les électrons responsables des liaisons simples et dont les orbitales atomiques sont dirigées dans l'axe des liaisons, contrastant avec les électrons des liaisons π formées d'orbitales atomiques perpendiculaires à l'axe de la liaison.

Le principe fondamental de la méthode L.C.A.O. M.O. consiste à considérer chaque électron dans le champ de toute la molécule. L'approximation proposée reste néanmoins assez grossière, puisqu'elle néglige entre autres l'interaction entre les électrons, du fait que les termes tels que $\frac{e^2}{r_{1-2}}$ représentant cette interaction n'interviennent pas dans l'opérateur hamiltonien. Pour cette raison, la méthode est parfois appelée une méthode à un électron.

Quoique les résultats obtenus avec cette approximation soient cohérents, il convient de garder ce phénomène en mémoire, du fait qu'il apparaîtra chaque fois qu'on aura affaire à une modification dynamique du système moléculaire. Soit donc une fonction d'onde moléculaire Ψ , composée d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

$$\Psi = \sum_r C_r \phi_r$$

Les calculs peuvent être effectués comme précédemment, par un processus de variation et conduisent à l'obtention d'une équation séculaire:

$$|H_{rs} - ES_{rs}| = 0$$

$H_{rs} = \int \phi_r^* H \phi_s d\tau$ où H est l'hamiltonien effectif pour chaque électron π ;

E est l'énergie de l'orbitale considérée

$S_{rs} = \int \phi_r^* \phi_s d\tau$ est le recouvrement entre deux orbitales atomiques de la molécule.

Très souvent, l'intégrale de recouvrement, qui provient du fait que les différentes orbitales atomiques ne sont pas complètement orthogonales dans une molécule, est négligée, ce qui entraîne que $S_{rs} = 0$, lorsque $r \neq s$. Lorsque $r = s$, S_{rs} reste évidemment égal à 1.

Il convient à présent de définir les deux intégrales suivantes, soit:

$$H_{rr} = \int \phi_r^* H \phi_r d\tau = \alpha$$

est appelée l'intégrale coulombienne de l'atome r . Cette intégrale représente le pouvoir capteur d'électrons d'un atome dans une molécule et peut être liée à son électro-négativité. Habituellement, la valeur de α est gardée constante pour tous les atomes de carbone participant au squelette conjugué.

$$H_{rs} = \int \phi_r^* H \phi_s d\tau = \beta$$

est appelée l'intégrale de résonance entre les deux atomes r et s . La signification physique de cette intégrale est moins claire, mais on peut toutefois se la représenter

sous la forme du diamètre d'un canal liant les deux atomes et au travers duquel les électrons doivent continuellement passer. On peut relier sa valeur à la différence d'énergie qui existe entre une simple et une double liaison entre les deux atomes r et s , si bien que sa valeur numérique représente l'énergie de formation d'une liaison π . Cette intégrale β est également gardée constante pour toutes les liaisons entre atomes de carbone.

Avec la dernière hypothèse qui consiste à négliger les interactions entre atomes non liés, s'achève l'énoncé des principes fondamentaux préconisés par Huckel pour le calcul des molécules conjuguées.

Il convient à présent de montrer sur un cas pratique, comment on peut appliquer les notions que nous avons décrites ci-dessus, au calcul des propriétés moléculaires de molécules conjuguées.

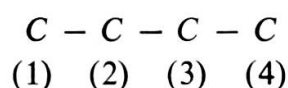
b) *Exemples d'application.*

1. *Butadiène.*

Soit le butadiène



dont le squelette conjugué peut s'écrire (en numérotant les atomes de carbone)



L'orbitale moléculaire, pour chaque électron π , est formée d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques:

$$\Psi = C_1 \varnothing_1 + C_2 \varnothing_2 + C_3 \varnothing_3 + C_4 \varnothing_4 \quad (18)$$

son énergie étant fournie par l'équation de Schrödinger (éq. 4)

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

En accord avec le théorème des variations, cette énergie doit être minimisée par rapport à chacun des coefficients C_i (éq. 9). Soit:

$$\int \sum_i^n C_i \varnothing_i^* (H - E) \varnothing_j d\tau = 0 \quad (19)$$

Les hypothèses proposées par Huckel permettent alors de définir:

$$\begin{aligned}
 H_{1-2} = H_{2-3} = H_{3-4} = \beta & \quad \text{intégrale d'échange entre 2 atomes de carbone,} \\
 H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = \alpha & \quad \text{intégrale coulombienne d'un atome de carbone,}
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

$$S_{11} = S_{22} = S_{33} = S_{44} = 1 \quad \text{du fait de la normalisation des orbitales atomiques.}$$

$$H_{1-3} = H_{1-4} = H_{2-4} = 0 \quad \text{car les interactions entre atomes non voisins sont négligés,}$$

$$S_{12} = S_{13} = S_{14} = S_{23} = S_{24} = S_{34} = 0 \quad \text{car on néglige les intégrales de recouvrement.}$$

Ce qui permet de transformer les équations (19) en:

$$\begin{aligned}
 (\alpha - E) c_1 + \beta c_2 + 0 c_3 + 0 c_4 &= 0 \\
 \beta c_1 + (\alpha - E) c_2 + \beta c_3 + 0 c_4 &= 0 \\
 0 c_1 + \beta c_2 + (\alpha - E) c_3 + \beta c_4 &= 0 \\
 0 c_1 + 0 c_2 + \beta c_3 + (\alpha - E) c_4 &= 0
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

L'équation séculaire résultant de la condition de compatibilité des équations 19 sera:

$$|H_{rs} - ES_{rs}| = 0$$

c'est-à-dire:

$$\begin{vmatrix}
 H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\
 H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\
 H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\
 H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44}
 \end{vmatrix} = 0$$

ou encore, avec les définitions 20, et à partir des équations 21:

$$\begin{vmatrix}
 \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\
 \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\
 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\
 0 & 0 & \beta & \alpha - E
 \end{vmatrix} = 0 \tag{22}$$

En général, et pour des raisons simplificatrices, on peut faire la transformation

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = k \quad (23)$$

Divisant donc chaque terme du déterminant par β , l'équation séculaire devient:

$$\begin{array}{c} \\ \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array} \begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ \left| \begin{array}{cccc} k & 1 & 0 & 0 \\ 1 & k & 1 & 0 \\ 0 & 1 & k & 1 \\ 0 & 0 & 1 & k \end{array} \right| \end{array} = 0$$

En additionnant et soustrayant les colonnes 1 et 4, 2 et 3, respectivement, on obtient alors

$$\begin{array}{c} \\ \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array} \begin{array}{c} 1 + 4 \quad 2 + 3 \quad 2 - 3 \quad 1 - 4 \\ \left| \begin{array}{cccc} k & 1 & 1 & k \\ 1 & k + 1 & k - 1 & 1 \\ 1 & k + 1 & 1 - k & -1 \\ k & 1 & -1 & -k \end{array} \right| \end{array} = 0$$

Répétant cette opération avec les rangées, on trouve l'équation suivante:

$$\begin{array}{c} \\ \\ 1 + 4 \\ 2 + 3 \\ 2 - 3 \\ 1 - 4 \end{array} \begin{array}{c} 1 + 4 \quad 2 + 3 \quad 2 - 3 \quad 1 - 4 \\ \left| \begin{array}{cccc} 2k & 2 & 0 & 0 \\ 2 & 2(k+1) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2(k-1) & 2 \\ 0 & 0 & 2 & 2k \end{array} \right| \end{array} = 0$$

qui se réduit immédiatement à:

$$\left| \begin{array}{cc} k & 1 \\ 1 & k + 1 \end{array} \right| = 0 \quad \text{et} \quad \left| \begin{array}{cc} k & 1 \\ 1 & k - 1 \end{array} \right| = 0$$

Ces deux équations fournissent pour k , les valeurs suivantes:

$$k^2 + k - 1 = 0 \quad k = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2}$$

$$k^2 - k - 1 = 0 \quad k = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}$$

Les quatre valeurs de k et les valeurs de E qui en découlent au moyen de l'éq. 23 figurent dans le tableau 1.

| k | $E (= \alpha - k\beta)$ |
|---------|-------------------------------|
| -1,6180 | $E_1 = \alpha + 1,6180 \beta$ |
| -0,6180 | $E_2 = \alpha + 0,6180 \beta$ |
| 0,6180 | $E_3 = \alpha - 0,6180 \beta$ |
| 1,6180 | $E_4 = \alpha - 1,6180 \beta$ |

TABLEAU 1

Energie des orbitales moléculaires du butadiène.

Pour chaque valeur propre de l'énergie E , il est possible de déterminer la fonction d'onde moléculaire Ψ correspondante en déterminant les coef. C_i à partir des équations 21. Pour cela, on y remplace E par une de ses valeurs du tableau 1, et normalise chaque fois la fonction d'onde résultante.

$$\int \sum_i C_i \varnothing_i^* \sum_j C_j \varnothing_j d\tau = 1$$

ou encore, si $S_{rs} = 0$, lorsque $r \neq s$, et $S_{rs} = 1$ lorsque $r = 0$.

$$\sum C_i^2 = 1$$

De cette manière, on obtient les fonctions d'ondes moléculaires Ψ_i , correspondant respectivement aux énergies E_i du tableau 1 (tableau 2).

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= 0,3717 (\varnothing_1 + \varnothing_4) + 0,6015 (\varnothing_2 + \varnothing_3) \\ \Psi_2 &= 0,6015 (\varnothing_1 - \varnothing_4) + 0,3717 (\varnothing_2 - \varnothing_3) \\ \Psi_3 &= 0,6015 (\varnothing_1 + \varnothing_4) - 0,3717 (\varnothing_2 + \varnothing_3) \\ \Psi_4 &= 0,3717 (\varnothing_1 - \varnothing_4) - 0,6015 (\varnothing_2 - \varnothing_3) \end{aligned}$$

TABLEAU 2

Orbitales moléculaires du butadiène.

α et β étant négatifs, on voit que les énergies du tableau 1 ont été arrangées dans un ordre croissant; si on place les quatre électrons disponibles dans les deux orbitales

d'énergie la plus basse, (fig. 2), nous pouvons trouver l'énergie du système π du butadiène. La fonction d'onde moléculaire totale sera alors :

$$\Psi = \Psi_1 (1) \Psi_1 (2) \Psi_2 (3) \Psi_2 (4)$$

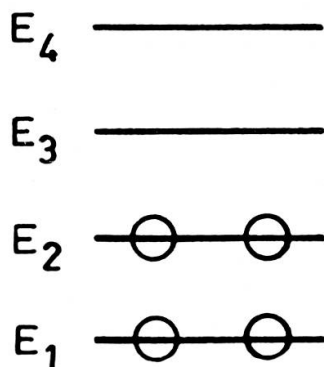


Fig. 2

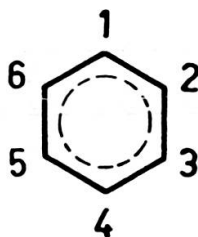
Etat fondamental du butadiène.

et l'énergie totale, obtenue par sommation des énergies des orbitales occupées :

$$W_B = 2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4,4720 \beta$$

2. Benzène.

Afin d'illustrer la façon d'utiliser la méthode de Huckel au calcul L.C.A.O. M.O. des propriétés moléculaires d'hydrocarbures conjugués, nous allons passer en revue un second exemple d'application, qui concerne cette fois-ci un hydrocarbure aromatique, donc cyclique, le benzène.



En accord avec les approximations et définitions précédentes, on aura :

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \beta & \text{lorsque } j &= i \pm 1 \\ H_{ij} &= \alpha & j &= i \\ H_{ij} &= 0 & \text{entre atomes non} \\ & & \text{adjacents} \\ S_{ij} &= 1 & j &= i \\ S_{ij} &= 0 & j &\neq i \end{aligned}$$

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = k$$

et l'équation séculaire

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$$

sera, dans ce cas,

$$\begin{array}{c} \begin{array}{cccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \end{array} & \left| \begin{array}{cccccc} k & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & k & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & k & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & k & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & k & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & k \end{array} \right. & = 0 \end{array} \end{array}$$

Les six racines de cette équation du 6^e degré peuvent être obtenues soit par simplification du déterminant dû à sa symétrie du 6^e ordre, soit directement par résolution au moyen d'une ordinatrice.

Comme dans le cas du butadiène, ces racines peuvent être utilisées, en même temps que la condition de normalisation, pour trouver les coefficients des orbitales moléculaires. Les résultats obtenus figurent dans le tableau 3.

| k | E_i | \varnothing_i |
|-----|-------------------|---|
| - 2 | $\alpha + 2\beta$ | $\frac{1}{\sqrt{6}} [\varnothing_1 + \varnothing_2 + \varnothing_3 + \varnothing_4 + \varnothing_5 + \varnothing_6]$ |
| - 1 | $\alpha + \beta$ | $\frac{1}{2\sqrt{3}} [\varnothing_1 + 2\varnothing_2 + \varnothing_3 - \varnothing_4 - 2\varnothing_5 - \varnothing_6]$ |
| - 1 | $\alpha + \beta$ | $\frac{1}{2} [\varnothing_1 - \varnothing_3 - \varnothing_4 + \varnothing_6]$ |
| + 1 | $\alpha - \beta$ | $\frac{1}{2} [\varnothing_1 - \varnothing_3 + \varnothing_4 - \varnothing_6]$ |
| + 1 | $\alpha - \beta$ | $\frac{1}{2\sqrt{3}} [\varnothing_1 - 2\varnothing_2 + \varnothing_3 + \varnothing_4 - 2\varnothing_5 + \varnothing_6]$ |
| + 2 | $\alpha - 2\beta$ | $\frac{1}{\sqrt{6}} [\varnothing_1 - \varnothing_2 + \varnothing_3 - \varnothing_4 + \varnothing_5 - \varnothing_6]$ |

TABLEAU 3

Energies et orbitales moléculaires du benzène.

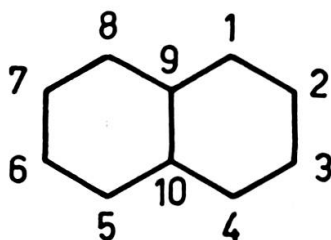
L'énergie du système π du benzène sera obtenue en plaçant les six électrons disponibles sur les trois orbitales d'énergie la plus basse (orbitales liantes), soit

$$\Psi = \Psi_1 (1) \Psi_1 (2) \Psi_2 (3) \Psi_2 (4) \Psi_3 (5) \Psi_3 (6)$$

et l'énergie:

$$W_{Benz.} = 6\alpha + 8\beta.$$

De la même façon, on peut également calculer l'énergie de n'importe quel autre hydrocarbure, tel le naphthalène (tableau 4).



| | Φ_1 | Φ_2 | Φ_3 | Φ_4 | Φ_{10} | Φ_5 | Φ_6 | Φ_7 | Φ_8 | Φ_9 | |
|-------------|----------|----------|----------|----------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----|
| Φ_1 | k | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | = 0 |
| Φ_2 | 1 | k | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Φ_3 | 0 | 1 | k | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Φ_4 | 0 | 0 | 1 | k | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Φ_{10} | 0 | 0 | 0 | 1 | k | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | |
| Φ_5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | k | 1 | 0 | 0 | 0 | |
| Φ_6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | k | 1 | 0 | 0 | |
| Φ_7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | k | 1 | 0 | |
| Φ_8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | k | 1 | |
| Φ_9 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | k | |

TABLEAU 4

Structure et équation séculaire du naphthalène

Le déterminant obtenu conduit aux orbitales et énergies moléculaires suivantes (tableau 5):

| E_i | Φ_i |
|--------------------------|---|
| $E^\circ + 2,3028 \beta$ | $0,3005 (\Phi_1 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_8) + 0,2307 (\Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_7 + \Phi_6) + 0,4614 (\Phi_9 + \Phi_{10})$ |
| $E^\circ + 1,6180 \beta$ | $0,2628 (\Phi_1 + \Phi_4 - \Phi_5 - \Phi_8) + 0,4253 (\Phi_2 + \Phi_3 - \Phi_6 - \Phi_7)$ |
| $E^\circ + 1,3028 \beta$ | $0,3996 (\Phi_1 - \Phi_4 - \Phi_5 + \Phi_8) + 0,1735 (\Phi_2 - \Phi_3 - \Phi_6 + \Phi_7) + 0,3470 (\Phi_9 - \Phi_{10})$ |
| $E^\circ + \beta$ | $0,4083 (\Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_6 + \Phi_7) - 0,4083 (\Phi_9 + \Phi_{10})$ |
| $E^\circ + 0,6180 \beta$ | $0,4253 (\Phi_1 - \Phi_4 + \Phi_5 - \Phi_8) + 0,2628 (\Phi_2 - \Phi_3 + \Phi_6 - \Phi_7)$ |
| $E^\circ - 0,6180 \beta$ | $0,4253 (\Phi_1 + \Phi_4 - \Phi_5 - \Phi_8) - 0,2628 (\Phi_2 + \Phi_3 - \Phi_6 - \Phi_7)$ |
| $E^\circ - \beta$ | $-0,4083 (\Phi_2 - \Phi_3 - \Phi_6 + \Phi_7) + 0,4083 (\Phi_9 - \Phi_{10})$ |
| $E^\circ - 1,3028 \beta$ | $0,3996 (\Phi_1 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_8) - 0,1735 (\Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_6 + \Phi_7) - 0,3470 (\Phi_9 + \Phi_{10})$ |
| $E^\circ - 1,6180 \beta$ | $0,2628 (\Phi_1 - \Phi_4 + \Phi_5 - \Phi_8) - 0,4253 (\Phi_2 - \Phi_3 + \Phi_6 - \Phi_7)$ |
| $E^\circ - 2,3028 \beta$ | $0,3005 (\Phi_1 - \Phi_4 - \Phi_5 + \Phi_8) - 0,2307 (\Phi_2 - \Phi_3 - \Phi_6 + \Phi_7) - 0,4614 (\Phi_9 - \Phi_{10})$ |

TABLEAU 5

Les fonctions d'ondes moléculaires et leur énergie dans le naphthalène

Ici également, l'énergie peut être calculée de la même façon, en sommant les énergies des cinq orbitales moléculaires occupées chacune par deux électrons. Dans ce cas, on obtient une énergie égale à

$$W_N = 10\alpha + 13,681 \beta$$

Nous pouvons donc, à présent, calculer l'énergie des systèmes conjugués; arrivée à ce point, la théorie fournit donc la forme des orbitales moléculaires et leur énergie. Il convient maintenant de considérer les autres informations et applications qu'elle peut fournir.

CHAPITRE III

ÉNERGIES ET INDICES STRUCTURAUX MOLÉCULAIRES

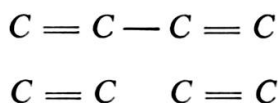
A. Énergies moléculaires

a) Énergie de résonance.

Dans le chapitre précédent, le traitement L.C.A.O. M.O. de molécules conjuguées a été décrit. Il conduit à l'obtention d'orbitales moléculaires d'énergie définie, dont les plus stables sont occupées par le nombre disponible d'électrons, suivant le principe de Pauli. L'énergie totale du système π est alors obtenue par sommation des énergies des orbitales occupées. Ainsi, dans le cas du butadiène, les deux orbitales les plus stables sont occupées par deux électrons, ce qui fournit l'énergie:

$$W_B = 2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4,4720 \beta$$

Si le système π de la molécule pouvait être représenté par une formule classique, il serait composé de deux parties indépendantes, analogues chacune au système π de l'éthylène:



L'énergie du système π de l'éthylène peut facilement être calculée de la même manière que pour le butadiène, soit:

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

de sorte que

$$E = \alpha \pm \beta$$

Dans l'état fondamental, les deux électrons de l'éthylène occupent l'orbitale d'énergie la plus basse, c'est-à-dire que

$$W_{\text{éthylène}} = 2\alpha + 2\beta$$

Si nous adoptons cette valeur pour l'énergie d'une double liaison isolée, l'énergie du butadiène selon un schéma classique, serait:

$$W_{CB} = 4\alpha + 4\beta$$

La différence entre l'énergie trouvée de cette manière et celle calculée par l'approximation de Huckel résulte de la conjugaison entre les deux doubles liaisons; c'est ce que l'on appelle l'énergie de résonance qui sera donc:

$$ER_B = W_B - W_{CB} = (4\alpha + 4,4720\beta) - (4\alpha + 4\beta) = 0,4720\beta$$

Il convient d'insister particulièrement sur le fait que cette énergie, qui mesure le gain de stabilité dû à la délocalisation du nuage électronique sur toute la molécule, ne peut être considéré comme étant une grandeur physique puisqu'elle ne représente que l'erreur que l'on fait en n'attribuant aux molécules conjuguées qu'une structure classique unique et entièrement localisée.

Ce traitement peut facilement être étendu aux autres molécules, tel le benzène où l'énergie totale a été calculée précédemment.

$$W_{\text{Benz}} = 6\alpha + 8\beta$$

L'énergie de trois liaisons doubles isolées sera comme précédemment égale à trois fois l'énergie du système de l'éthylène:

$$W_{C_{Benz}} = 3 \times W_E = 6\alpha_0 + 6\beta$$

Si bien que l'énergie de résonance du benzène sera égale à:

$$ER_{Benz} = W_{Benz} - W_{C_{Benz}} = (6\alpha + 8\beta) - (6\alpha + 6\beta) = 2\beta$$

De même, dans le cas du naphthalène:

$$ER_{Naphthalène} = W_N - W_{CN} = 3,681\beta$$

Dans le tableau 6, nous avons porté les valeurs calculées et mesurées pour une série d'hydrocarbures polycycliques.

| Hydrocarbure | Energies de résonance | | |
|--------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| | expérimentales (K cal.) | calculées (unités β) | calculées (K cal.) |
| Benzène | 36 | 2,000 | 42 |
| Naphtalène | 77 | 3,683 | 78 |
| Anthracène | 116 | 5,314 | 112 |
| Phenanthrène | 130 | 5,448 | 115 |
| Pyrène | 152 | 6,506 | 137 |
| Chrysène | 163 | 7,190 | 152 |
| Biphényle | 91 | 4,383 | 92 |
| Pérylène | 143 | 8,245 | 174 |
| Styrolène | 51 | 2,424 | 51 |
| Stilbène | 101 | 4,878 | 103 |

TABLEAU 6

Energies de résonance expérimentales et calculées (L.C.A.O.) pour une série d'hydrocarbures aromatiques

A partir des seconde et troisième colonnes de ce tableau, il est aisé de déterminer la valeur de $\beta = 21,1 K cal.$, ce qui fournit alors les énergies de résonance calculées de la quatrième colonne, en bon accord avec l'expérience.

b) *Etats excités ; Spectres U.V.*

La méthode L.C.A.O. M.O. permet dans une certaine mesure de calculer également l'énergie d'états excités, ce qui fournit un moyen simple d'étudier les spectres U.V. des hydrocarbures conjugués.

En effet, le premier état excité nécessite la promotion d'un électron de la plus haute orbitale liante à la plus basse orbitale anti-liante; ainsi, dans le butadiène, cette promotion conduira à la formulation suivante:

| | | |
|----------|--------|----------------------|
| Ψ_4 | ————— | $E_0 - 1,6180 \beta$ |
| Ψ_3 | —————○ | $E_0 - 0,6180 \beta$ |
| Ψ_2 | ○———— | $E_0 + 0,6180 \beta$ |
| Ψ_1 | ○——○ | $E_0 + 1,6180 \beta$ |

Fig. 3

Premier état excité du butadiène.

La fonction d'onde totale du système π sera donc:

$$\Psi = \Psi_1 (1) \Psi_1 (2) \Psi_2 (3) \Psi_3 (4)$$

dont l'énergie, obtenue par sommation sur les niveaux occupés, sera:

$$W_B^* = 2E_1 + E_2 + E_3 = 4\alpha + 3,2360 \beta$$

L'énergie d'excitation du butadiène est fournie par la différence de stabilité entre cet état et l'état fondamental, soit:

$$(4\alpha + 4,4720 \beta) - (4\alpha + 3,2360 \beta) = 1,2360 \beta$$

De la même façon on obtiendrait pour le benzène, 2β , le naphthalène, $1,2360\beta$, l'anthracène, $0,8284\beta$, etc.

Ces valeurs peuvent être comparées directement aux résultats expérimentaux obtenus à partir des spectres *U.V.* Dans la fig. 4, nous avons porté les résultats expérimentaux et calculés pour une série d'acides carboxyliques dérivés d'hydrocarbures polycycliques.

L'accord obtenu prouve la validité du traitement en ce qui concerne l'interprétation des spectres *U.V.* Il fournit une réponse satisfaisant l'une des questions les plus importantes mentionnées au début de cet article, et qui concerne la prévision de la couleur des composés.

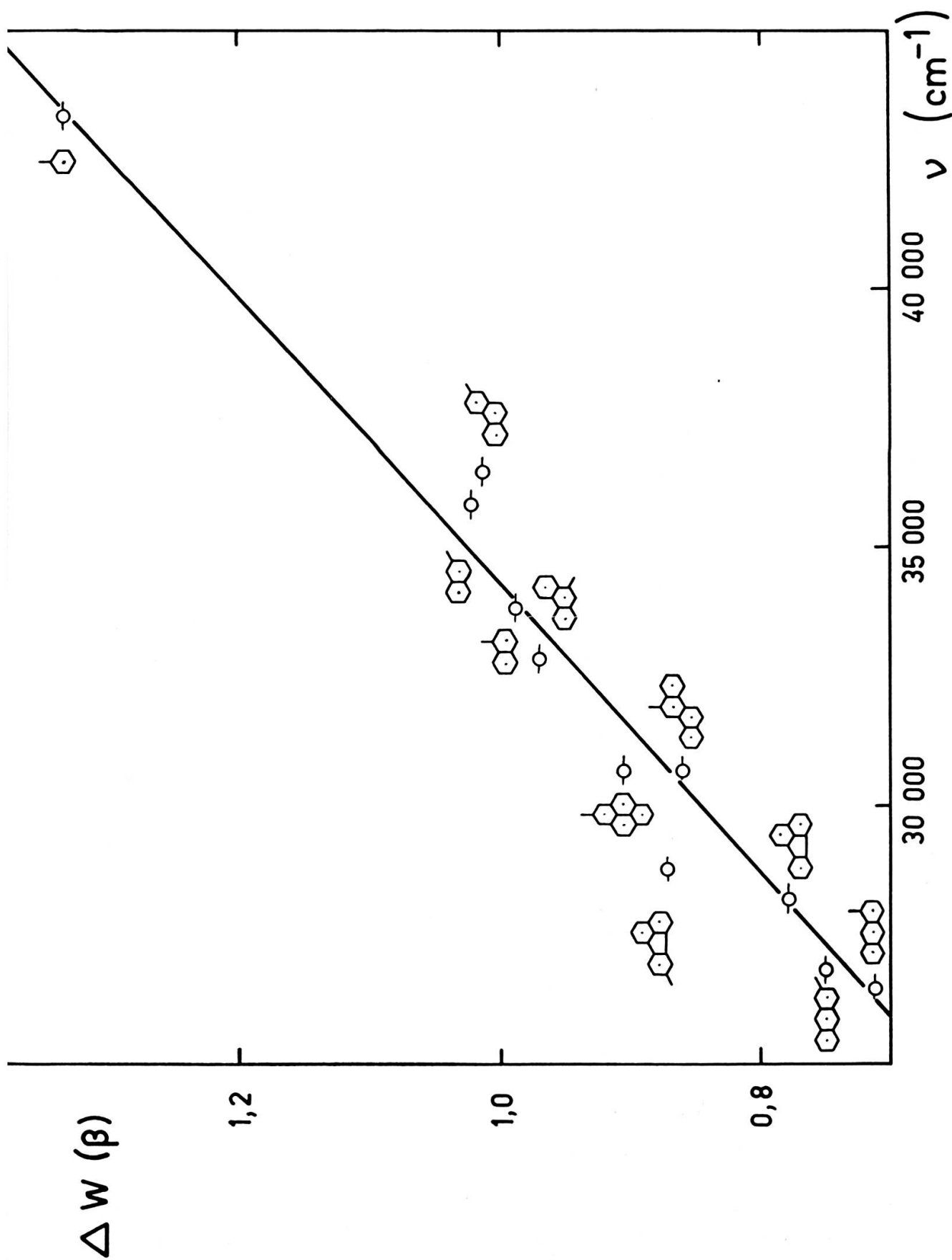


Fig. 4

Corrélation observée entre la fréquence d'absorption U.V. d'une série de dérivés carboxyliques d'hydrocarbures aromatiques et leur énergie d'excitation calculée [3].

B. Indices structuraux moléculaires

a) Calcul des indices statiques.

La théorie ne se limite pas toutefois au calcul des énergies. En effet, la forme des orbitales moléculaires permet d'obtenir d'autres informations, intéressant notamment la structure des molécules et leurs propriétés réactives. Ces informations sont généralement rassemblées sous le nom de diagrammes moléculaires, et comprennent principalement l'indice de charge, l'indice de liaison et l'indice de valence libre.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas pris en considération les paramètres variationnels C_r , dont les valeurs ont été obtenues par minimisation des énergies des fonctions d'ondes (éq. 21 et tableau 2 pour le butadiène).

$$\Psi_i = \sum_r C_r^i \varnothing_r.$$

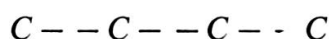
Ces coefficients C_r représentent, en fait, la contribution d'une orbitale atomique localisée sur un atome \varnothing_r à l'orbitale moléculaire totale Ψ (voir page 19). Le pourcentage de charge localisée autour de l'atome r , dans l'orbitale moléculaire Ψ_i , pourra donc être mesuré par le carré de ce coefficient, soit $(C_r^i)^2$.

La charge électronique totale (due au système conjugué) sera fournie par la somme de ces termes, étendue à toutes les orbitales moléculaires occupées.

$$q_r = \sum_i n_i (C_r^i)^2$$

où n_i représente le nombre d'électrons qui occupent l'orbitale Ψ_i ; n_i pouvant, selon les cas, prendre les valeurs 0, 1 ou 2.

Nous pouvons illustrer ce cas sur l'exemple du butadiène (les orbitales moléculaires nécessaires figurent dans le tableau 2).



1 2 3 4

$$q_{at1} = 2 (0,3717)^2 + 2 (0,6015)^2 = 1$$

$$q_{at2} = 2 (0,6015)^2 + 2 (0,3717)^2 = 1$$

$$\left. \begin{array}{l} q_{at3} = q_{at2} = 1 \\ q_{at4} = q_{at1} = 1 \end{array} \right\} \text{pour des raisons de symétrie.}$$

En fait, une charge unitaire est obtenue pour tous les atomes de carbone appartenant aux polyènes et aux hydrocarbures aromatiques alternants; ceci en accord avec l'observation expérimentale d'absence de moment dipolaire.

Il n'en va plus de même, toutefois, dans les hydrocarbures hétérocycliques, substitués ou non alternants, où une distribution des charges peut alors être déterminée. Ces calculs sortent, néanmoins, du cadre de cet article et ne seront pas considérés ici.

L'indice de liaison entre deux atomes r et s a été défini par Coulson d'une manière analogue: la contribution d'un électron π de l'orbitale moléculaire Ψ_i , à la liaison entre les atomes r et s est mesurée par le produit $C_r^i C_s^i$. L'indice de liaison entre ces deux atomes sera obtenu par sommation de ce produit sur toutes les orbitales moléculaires occupées:

$$p_{rs} = \sum_i n_i C_r^i C_s^i$$

L'indice de valence libre est défini à partir des indices de liaison de la façon suivante:

soit $\sum_s p_{rs}$ la somme de tous les indices des liaisons avec l'atome r . Supposons que l'on connaisse cette somme pour tous les composés organiques, et que N_{\max} soit la plus grande valeur trouvée. N_{\max} représenterait alors la plus grande tendance pour un atome de carbone à former des liaisons π . Lorsque, pour un atome r dans une molécule donnée, $\sum_s p_{rs}$ est inférieur à N_{\max} , on peut dire que la tendance de l'atome à former des doubles liaisons n'est pas complètement utilisée et qu'il possède encore une certaine « valence libre », qui sera mesurée par la différence:

$$F_r = N_{\max} - \sum_s p_{rs}.$$

Pour le carbone, N_{\max} a été trouvé égal à 1,732.

La détermination des indices structuraux permet d'étudier un grand nombre de propriétés moléculaires.

Avant de passer aux exemples d'application, il peut être utile de montrer le lien qui unit les indices statiques aux énergies moléculaires, et aux modifications dynamiques qu'elles peuvent subir.

Soit un électron π situé sur l'orbitale moléculaire,

$$\Psi_i = \sum_r C_r^i \phi_r$$

son énergie peut être obtenue de la façon habituelle,

$$E_i = \int \Psi_i^* H \Psi_i d\tau$$

ou encore

$$E_i = \int \sum_r C_r^i \phi_r^* H \sum_r C_r^i \phi_r d\tau$$

Utilisant les abréviations usuelles,

$$\int \phi_r^* H \phi_s d\tau = \alpha_r \quad \text{lorsque } r = s$$

$$= \beta_{rs} \quad \text{lorsque } r \text{ est lié à } s$$

on obtient:

$$E_i = \sum_r (C_r^i)^2 \alpha_r + 2 \sum_{r < s} C_r^i C_s^i \beta_{rs}$$

et les dérivées partielles

$$\frac{\partial E_i}{\partial \alpha_r} = (C_r^i)^2 \quad \frac{\partial E_i}{\partial \beta_{rs}} = 2 C_r^i C_s^i$$

Lorsque ces termes sont sommés sur toutes les orbitales moléculaires, on obtient les équations suivantes:

$$\sum_i n_i (C_r^i)^2 = \sum_i n_i \frac{\partial E_i}{\partial \alpha_r} = \sum_i \frac{\partial (n_i E_i)}{\partial \alpha_r} = \frac{\partial W}{\partial \alpha_r}$$

$$2 \sum_i n_i (C_r^i C_s^i) = \sum_i n_i \frac{\partial E_i}{\partial \beta_{rs}} = \frac{\partial W}{\partial \beta_{rs}}$$

où n_i est le nombre d'électrons sur chacune des orbitales i

W est l'énergie moléculaire totale

$$\sum_i n_i (C_r^i)^2 = q_r \quad (\text{charge de l'atome } r)$$

$$\sum_i n_i (C_r^i C_s^i) = p_{rs} \quad (\text{l'indice de liaison entre les atomes } r \text{ et } s)$$

On en déduit immédiatement:

$$q_r = \frac{\partial W}{\partial \alpha_r} \quad p_{rs} = \frac{1}{2} \frac{\partial W}{\partial \beta_{rs}}$$

Ces relations permettent d'attribuer une nouvelle signification aux indices structuraux: l'indice de charge mesure le changement d'énergie qui accompagne une modification de l'intégrale coulombienne α_{rs} et donc de l'électronégativité de l'atome r ;

l'indice de liaison mesure le changement d'énergie dû à une modification de l'intégrale de résonance β_{rs} et donc de la liaison entre les atomes r et s . Ces indices peuvent être calculés aisément pour le butadiène par exemple, à partir des données du tableau 2:

Soient les indices de liaison:

$$p_{12} = 2 (0,3717) (0,6015) + 2 (0,3717) (0,6015) = 0,894$$

$$p_{23} = 2 (0,6015)^2 - 2 (0,3717)^2 = 0,447$$

$$p_{34} = p_{12} = 0,894$$

et les indices de valence libre:

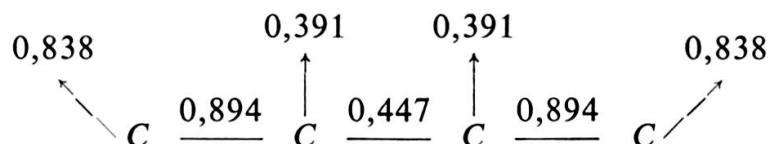
$$F_1 = 1,732 - 0,894 = 0,838$$

$$F_2 = 1,732 - 0,894 - 0,447 = 0,391$$

$$F_3 = F_2 = 0,391$$

$$F_4 = F_1 = 0,838$$

Le diagramme moléculaire obtenu est habituellement représenté sous la forme suivante:



L'indice de liaison des liaisons 1-2 et 3-4 est bien plus élevé que celui de la liaison 2-3, qui aura donc un caractère beaucoup moins double que les précédentes. Cette conclusion permet donc d'affirmer que, quoiqu'une certaine délocalisation ait lieu, la structure réelle du butadiène reste assez proche de la forme classique:



Ce type de conclusion étant général, on peut dire qu'une liaison sera d'autant plus courte, qu'il y a plus d'électrons qui y participent; cela peut être illustré par la différence bien connue qui existe entre les longueurs de liaison de l'acétylène (1,20 Å), l'éthylène (1,33 Å), le benzène (1,39 Å) et l'éthane (1,54 Å).

b) Longueurs de liaison.

L'interdépendance entre la longueur des liaisons et le nombre d'électrons qui y participent, mesuré par l'indice de liaison, a été à l'origine d'une méthode théorique de calcul des distances interatomiques. En effet, il est possible d'établir des courbes étalonnées, telle que celle représentée dans la figure 5.

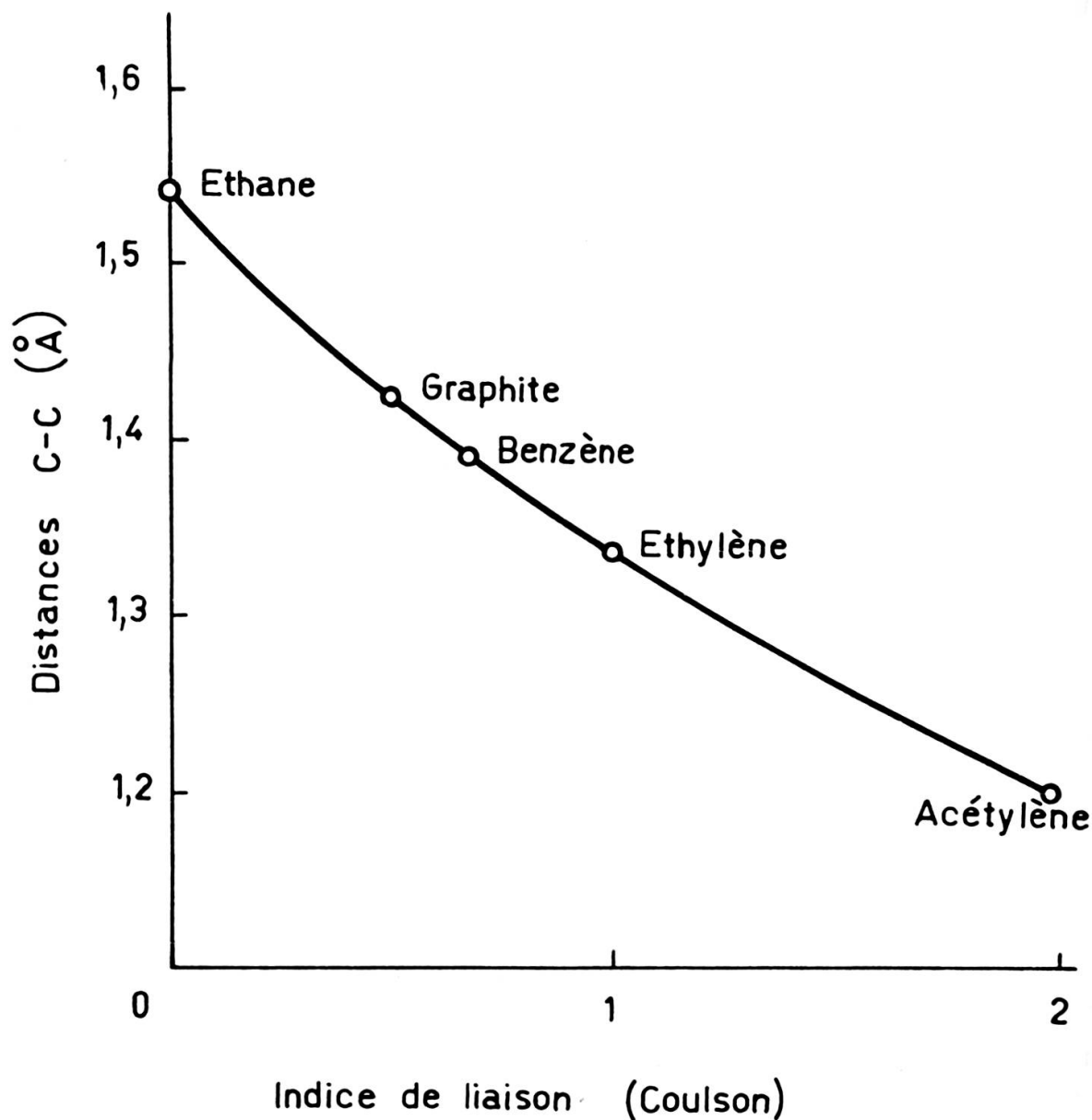


Fig. 5

Relation entre les indices de liaison et les longueurs de liaison [4].

Cette courbe présente une variation continue et permet le calcul des longueurs de liaison pour tous les hydrocarbures conjugués, à partir des différents indices de liaison. Ce fait a été illustré dans le tableau 7, où une comparaison a pu être faite entre les longueurs calculées et celles mesurées au moyen des *R X*.

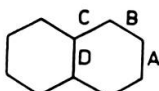
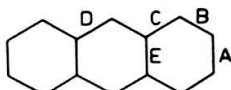
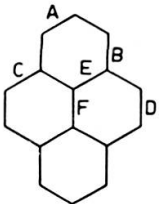
| Composé | Liaison | Indice de liaison | Longueur de liaison | |
|---|---------|-------------------|---------------------|-------------------|
| | | | calculée (Å) | expérimentale (Å) |
|  | A | 0,603 | 1,41 | 1,40 |
| | B | 0,725 | 1,38 | 1,36 |
| | C | 0,555 | 1,42 | 1,42 |
| | D | 0,518 | 1,42 | 1,39 |
|  | A | 0,586 | 1,41 | 1,40 |
| | B | 0,738 | 1,38 | 1,37 |
| | C | 0,535 | 1,42 | 1,42 |
| | D | 0,606 | 1,40 | 1,39 |
| | E | 0,485 | 1,43 | 1,44 |
|  | A | 0,669 | 1,39 | 1,39 |
| | B | 0,594 | 1,41 | 1,42 |
| | C | 0,503 | 1,43 | 1,45 |
| | D | 0,777 | 1,37 | 1,37 |
| | E | 0,524 | 1,42 | 1,39 |
| | F | 0,536 | 1,42 | 1,45 |

TABLEAU 7

Longueurs de liaison expérimentales et calculées

c) *Réactivité des hydrocarbures conjugués.*

Les indices de valence libre fournissent une mesure de la réactivité du sommet auquel ils appartiennent puisqu'ils mesurent la capacité pour un atome de former une liaison supplémentaire. Un indice de valence libre élevé indique donc une forte réactivité, si bien que dans le cas du butadiène, par exemple, les carbones 1 et 4 sont les plus réactifs, cela en accord avec l'expérience.

Ces indices permettent en général d'obtenir des corrélations acceptables, rarement quantitatives, mais bien souvent suffisantes, avec les constantes de réaction expérimentales. C'est le cas, par exemple, pour l'étude des réactions de substitution nucléophiles sur des dérivés d'hydrocarbures polycycliques alternants [5] (tableau 8).

Avant de quitter ce domaine, il convient de mentionner d'autres possibilités utilisées pour expliquer la réactivité des hydrocarbures conjugués. Elles consistent principalement à calculer l'énergie d'un système moléculaire en évolution, et particulièrement celui d'un état transitoire hypothétique, mais aussi proche que possible de celui effectivement produit au cours de la réaction. La différence d'énergie obtenue entre cet état transitoire et l'état initial peut alors être comparé à l'énergie d'activation expérimentale.

Les corrélations obtenues de cette manière, sont souvent excellentes et nous en présentons un exemple dans la figure 6.

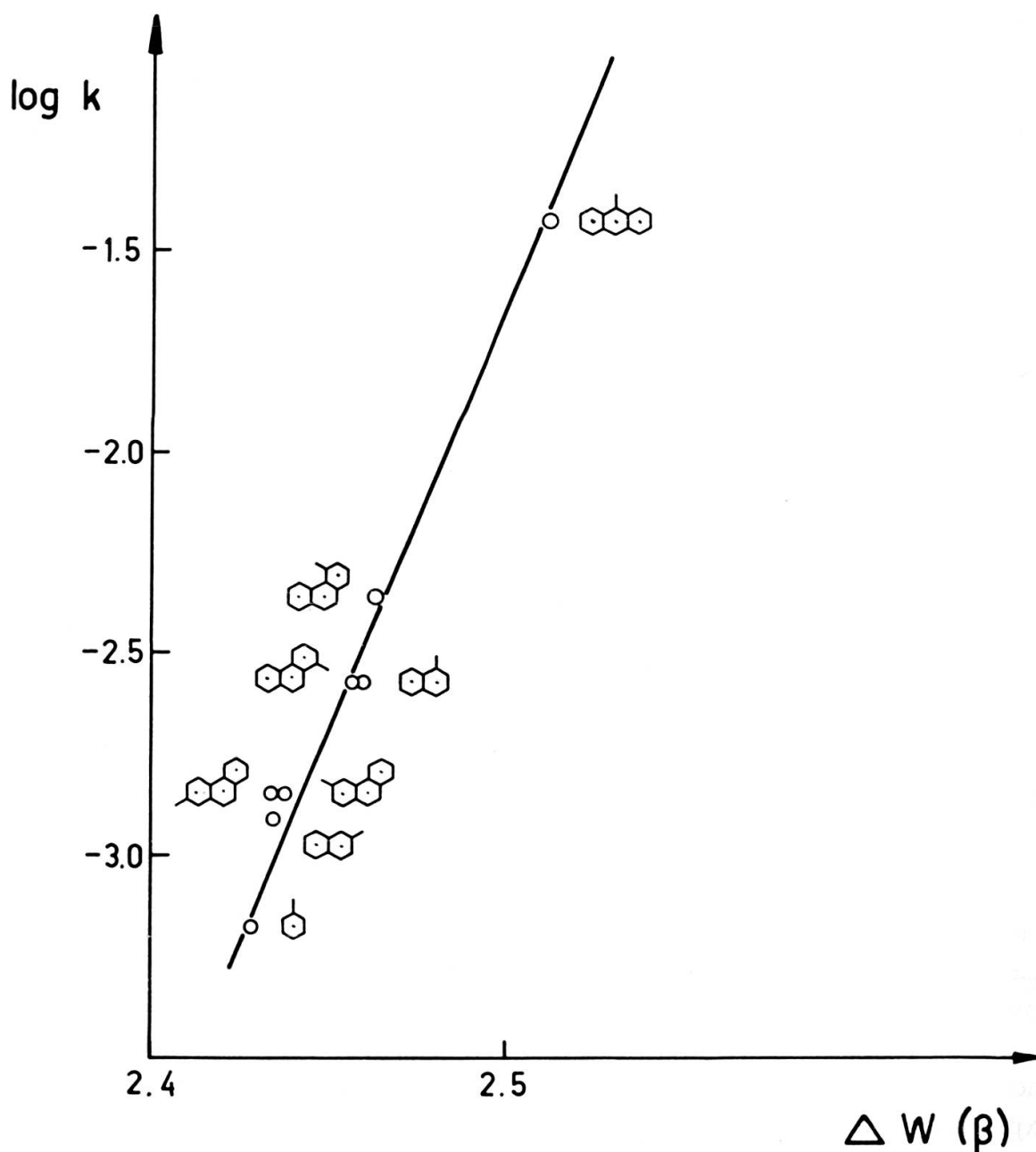


Fig. 6

Corrélation obtenue entre les différences d'énergie calculées et les constantes de réaction observées pour les réactions S_N2 entre KI et des dérivés chlorométhyles d'hydrocarbures polycycliques aromatiques [5].

Il existe bien d'autres applications possibles de la méthode *L.C.A.O. M.O.* Nous nous sommes limités ici à la description générale de quelques concepts fonda-

| Composé | Indice de valence libre | log k |
|------------------|-------------------------|---------|
| 4-pyrène . . . | 0,394 | — 7,64 |
| benzène | 0,398 | — 8,16 |
| 3-phénanthrène | 0,407 | — 8,01 |
| 9-phénanthrène | 0,451 | — 7,90 |
| 1-naphtalène . . | 0,452 | — 7,74 |
| 3-pyrène . . . | 0,496 | — 5,52 |
| 9-anthracène . . | 0,520 | — 4,75 |

TABLEAU 8

Type de corrélation observé entre indices de valence libre et constantes de réaction

mentaux ou particulièrement représentatifs. Dans le chapitre suivant, nous nous attacherons par contre à la discussion plus détaillée d'un exemple particulier, qui concerne la polarographie des composés aromatiques.

CHAPITRE IV

APPLICATIONS EXPÉRIMENTALES DE LA MÉTHODE L.C.A.O. M.O. A L'ÉTUDE DU COMPORTEMENT POLAROGRAPHIQUE DE COMPOSÉS ORGANIQUES

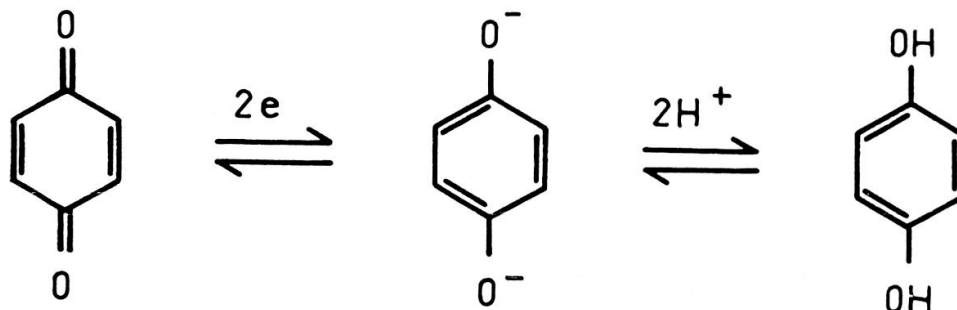
La réduction polarographique, constituée par le transfert d'un ou plusieurs électrons sur une molécule, prend place lorsque cette molécule est soumise à un potentiel électrique supérieur à une certaine valeur appelée « Potentiel de demi-onde ». Ce potentiel critique dépend de la structure de la molécule et de la nature du groupement réduit.

Les réductions sont généralement accompagnées de réactions chimiques telles que dimérisation ou addition de protons. Le processus chimique se produit soit simultanément, soit postérieurement au transfert d'électrons, de sorte que plusieurs mécanismes de réduction sont possibles. Pour chacun de ceux-ci, l'étape déterminant la valeur du potentiel de demi-onde dépend de différents facteurs structuraux de la molécule.

Les méthodes de la mécanique quantique permettent d'étudier ces processus, de prédire le comportement polarographique de molécules organiques, et parfois même de calculer le potentiel de demi-onde.

A. Quinones

La réduction des quinones s'effectue en deux étapes réversibles consécutives:



Le processus consiste toujours en une réduction initiale des deux groupes $C=O$ et il n'y a, par conséquent, aucune équivoque possible en ce qui concerne la position réduite. Par contre, la valeur du potentiel de demi-onde peut varier d'une façon considérable (de $-0,952 V$ à $-0,150 V$ [6]) suivant la structure de la quinone étudiée.

La réaction étant entièrement réversible, la facilité de réduction est essentiellement déterminée par la différence de stabilité thermodynamique entre l'hydroquinone finale et la quinone initiale. Le potentiel de demi-onde sera donc à température T constante:

$$E_{\frac{1}{2}} = - \frac{\Delta F}{n \mathcal{F}} = - \frac{\Delta H - T \Delta S}{n \mathcal{F}}$$

où

$E_{\frac{1}{2}}$ = potentiel de demi-onde

ΔF = changement d'énergie libre de Gibbs

n = nombre d'électrons transférés (2 dans ce cas)

\mathcal{F} = constante de Faraday

ΔH = changement d'enthalpie

T = température

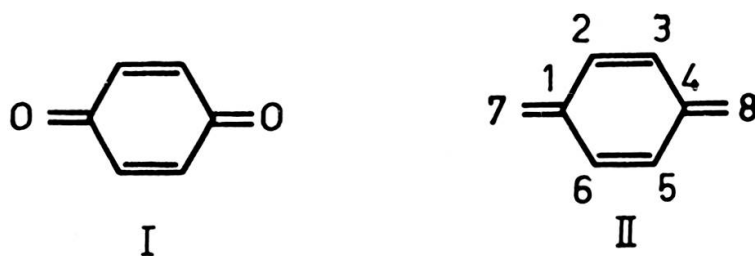
ΔS = changement d'entropie

Le changement d'entropie reste pratiquement constant quelle que soit la quinone étudiée. Il est de l'ordre de $32 K cal/M$ et correspond approximativement au changement d'entropie qui résulte de la disparition d'une molécule d'hydrogène.

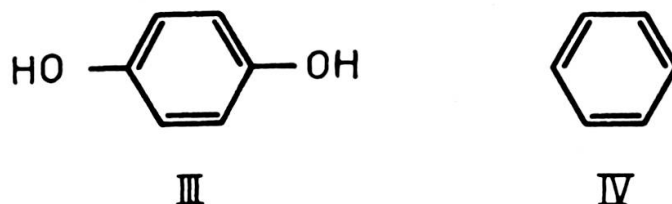
Les potentiels de réduction sont donc essentiellement déterminés par les changements d'enthalpie dus aux variations d'énergie de liaison et de résonance. Le changement total d'énergie de liaison, pour chaque quinone, est dû à la disparition de deux liaisons $C=O$, une liaison $H-H$ et une liaison $C-C$, et par l'apparition d'une

liaison $C = C$, deux liaisons $C - O$ et deux liaisons $O - H$. La différence d'énergie résultante est pratiquement nulle, si bien qu'il est impossible de prédire la valeur du potentiel de demi-onde sans faire appel aux variations d'énergie de résonance, et par là même aux théories de la mécanique quantique.

Ces différences d'énergie de résonance peuvent être calculées par la méthode L.C.A.O. M.O., moyennant quelques hypothèses. Supposons, en effet, que les intégrales représentant l'oxygène et la liaison double $C = O$ soient respectivement identiques aux intégrales qui caractérisent le carbone et la liaison double $C = C$. Une quinone (I) peut alors être représentée par une structure telle que (II).



D'autre part, la conjugaison entre la liaison simple $C - OH$ et le cycle benzénique peut être négligée en première approximation, puisqu'elle est faible comparée à celle que l'on avait dans (I). Le système conjugué de l'hydroquinone (III) pourrait donc être représenté au moyen d'une structure telle que IV dont l'énergie de résonance peut aisément être calculée.



Le problème se réduit donc au calcul de la différence d'énergie de résonance entre les deux structures II et IV. Ce problème nous est familier à présent, et consiste, en premier lieu, en la résolution d'équations séculaires.

Soit pour la structure II, avec les définitions habituelles:

$$\int \varnothing_r^* H \varnothing_r d\tau = \alpha$$

$$\int \varnothing_r^* \varnothing_r d\tau = 1$$

$$\int \varnothing_r^* H \varnothing_s d\tau = \beta \quad (\text{lorsque les atomes } r \text{ et } s \text{ sont liés}).$$

$$\int \varnothing_r^* \varnothing_s d\tau = 0$$

et

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = k$$

on peut écrire l'équation séculaire de la manière suivante :

$$\begin{array}{c} \begin{array}{cccccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{array} & \left| \begin{array}{cccccccc} k & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & k & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & k & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & k & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & k & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & k & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & k & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & k \end{array} \right. & = 0 \end{array} \end{array}$$

Huit valeurs de k satisfont à cette équation, conduisant à huit orbitales moléculaires d'énergie

$$E_i = \alpha - k_i \beta$$

Seules, quatre de celles-ci sont des orbitales liantes, et leur énergie est :

$$E_1 = \alpha + 0,31 \beta$$

$$E_2 = \alpha + 1,00 \beta$$

$$E_3 = \alpha + 1,48 \beta$$

$$E_4 = \alpha + 2,17 \beta$$

Pour les quatre doubles liaisons qui constituent la molécule, nous disposons de huit électrons ; ces électrons occupant les quatre orbitales moléculaires liantes, auront donc une énergie totale :

$$W_{II} = 2E_1 + 2E_2 + 2E_3 + 2E_4 = 8\alpha + 9,92 \beta$$

La quinone, représentée au moyen de la structure II, possèdera donc une énergie de résonance :

$$ER_{II} = W_{II} - 4W_E = 1,92 \beta$$

où W_E est l'énergie d'une double liaison = $2\alpha + 2\beta$

D'autre part, la structure IV est équivalente à celle du benzène, dont l'énergie de résonance a été calculée précédemment :

$$ER_{IV} = 2\beta$$

La différence entre les énergies de résonance $ER_{IV} - ER_{II}$ égale à $0,08\beta$ pour la benzoquinone, peut être calculée d'une façon similaire pour tout autre couple quinone-hydroquinone. Ces différences devraient être, en principe, une mesure du potentiel de demi-onde.

La figure 7 montre effectivement l'excellent accord obtenu lorsqu'on porte sur un graphique les valeurs expérimentales du potentiel de demi-onde pour une série de quinones en fonction des différences d'énergies de résonance calculées [7].

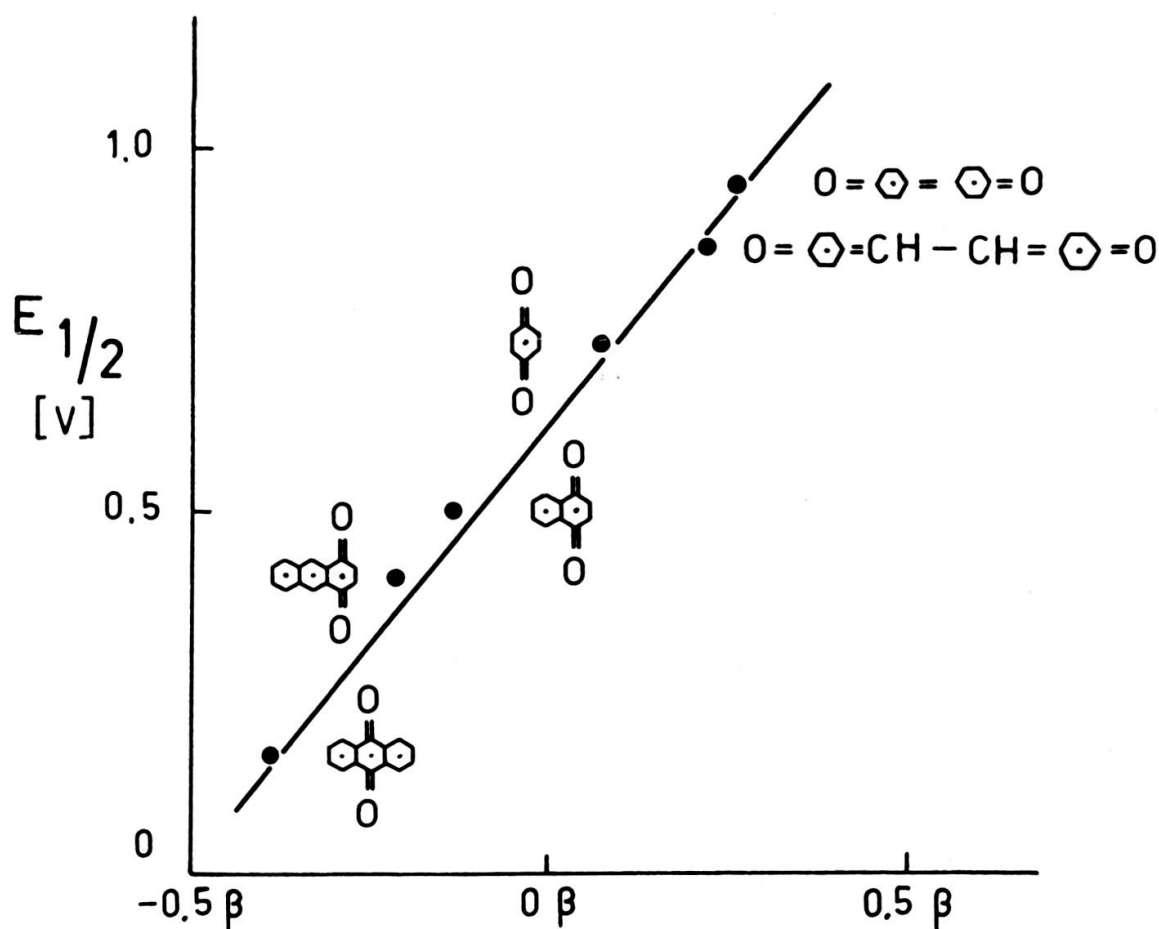


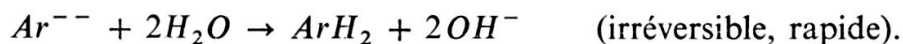
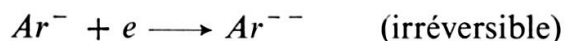
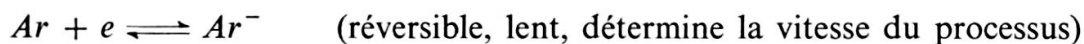
Fig. 7

Corrélation observée entre $E_{\frac{1}{2}}$ et $ER_Q - ER_{HQ}$.

Cet accord est obtenu au moyen d'hypothèses assez grossières, qu'il est relativement facile d'améliorer, notamment en particulierisant mieux l'atome d'oxygène par rapport à l'atome de carbone [8]. Nous en décrivons un exemple plus loin, mais il faut remarquer que l'accord obtenu ainsi, est déjà largement satisfaisant.

B. *Hydrocarbures polycycliques aromatiques*

La réduction polarographique d'hydrocarbures polycycliques aromatiques procède, selon Wawzonek et Laitinen [9], de la façon suivante:



L'étape déterminante consiste en l'addition d'un électron, la réaction globale étant l'hydrogénation d'une ou plusieurs doubles liaisons.

Dans ce cas, la différence d'énergie libre entre l'anion mononégatif et l'hydrocarbure initial contrôle la vitesse de réaction et détermine le potentiel de demi-onde.

Soit donc un hydrocarbure, par exemple le naphthalène, qui va être soumis à la réduction polarographique et dont l'état initial peut être représenté schématiquement comme sur la figure suivante (fig. 8).

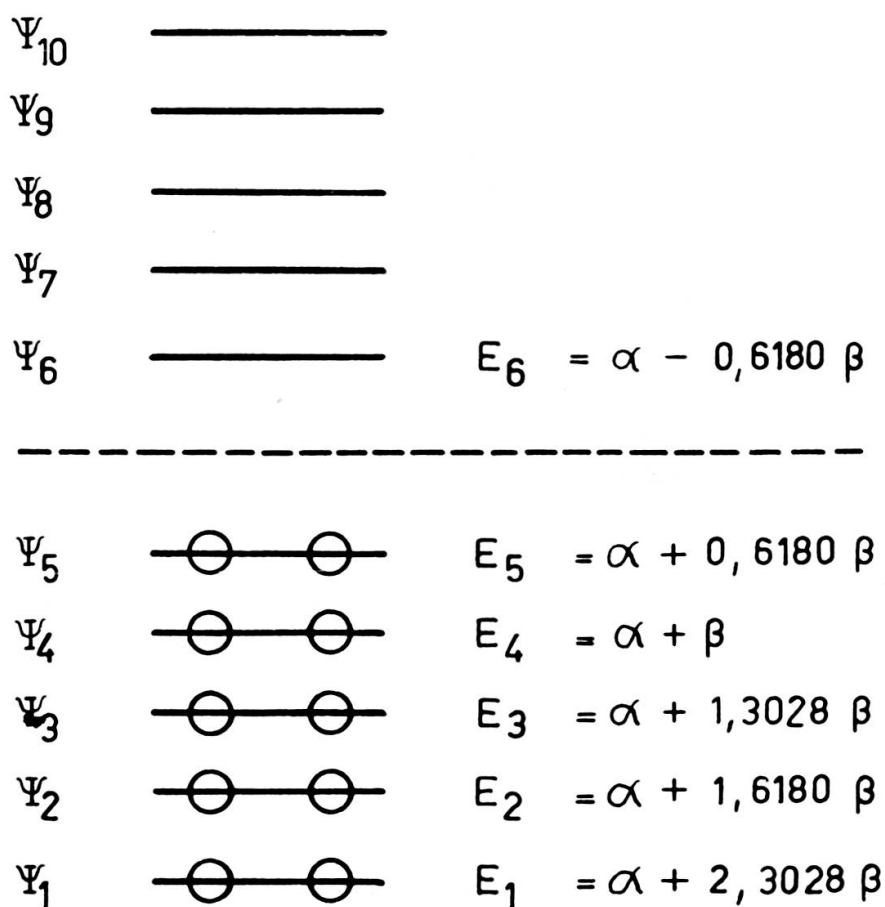


Fig. 8

Structure et orbitales moléculaires du naphthalène.

Chaque orbitale liante comporte deux électrons, si bien que l'énergie totale sera :

$$W_N = 10\alpha + 13,6832\beta$$

L'étape déterminante consiste en l'addition d'un électron qui viendra occuper l'orbitale libre la plus basse, Ψ_6 (fig. 9).

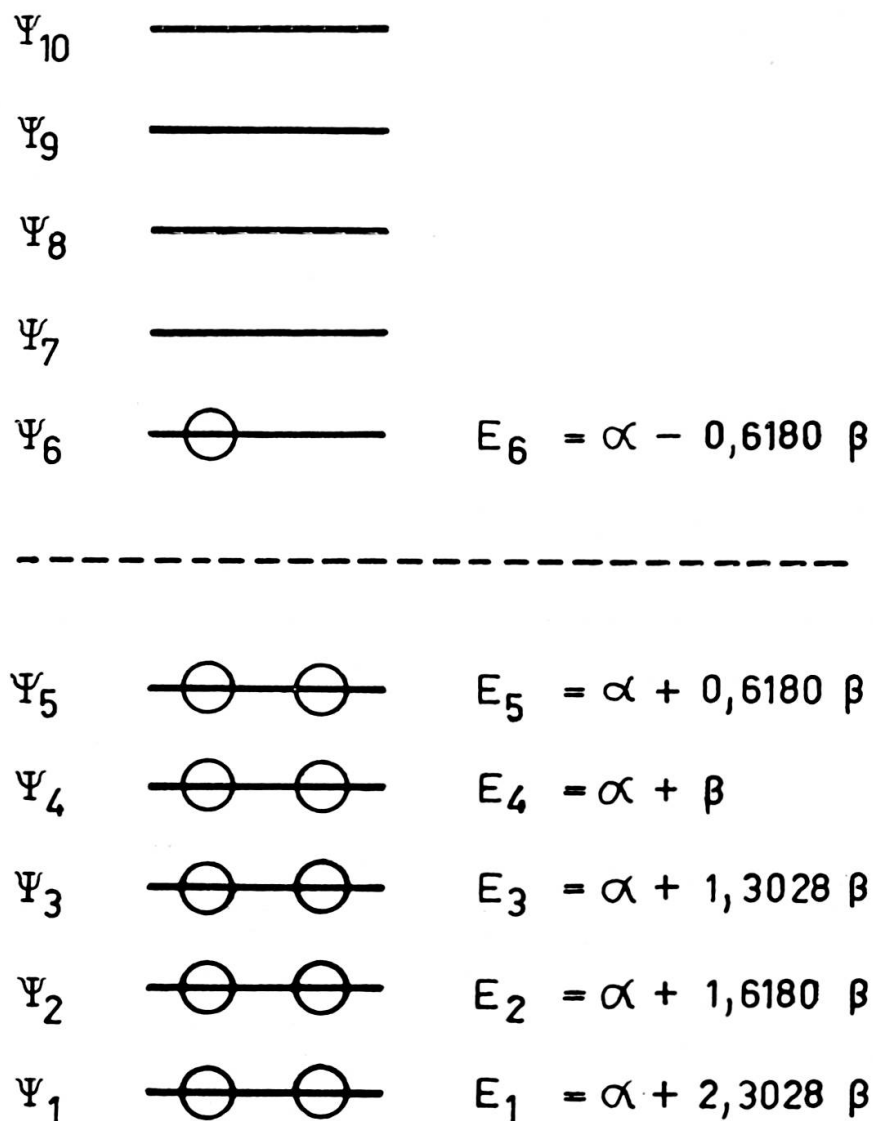


Fig. 9

Structure et orbitales moléculaires de l'anion mononégatif du naphthalène.

Ce transfert d'un électron supplémentaire sur la molécule nécessite une énergie égale à celle de l'orbitale que l'électron vient occuper; dans le cas du naphthalène, ce sera :

$$E_6 = \alpha - 0,6180\beta$$

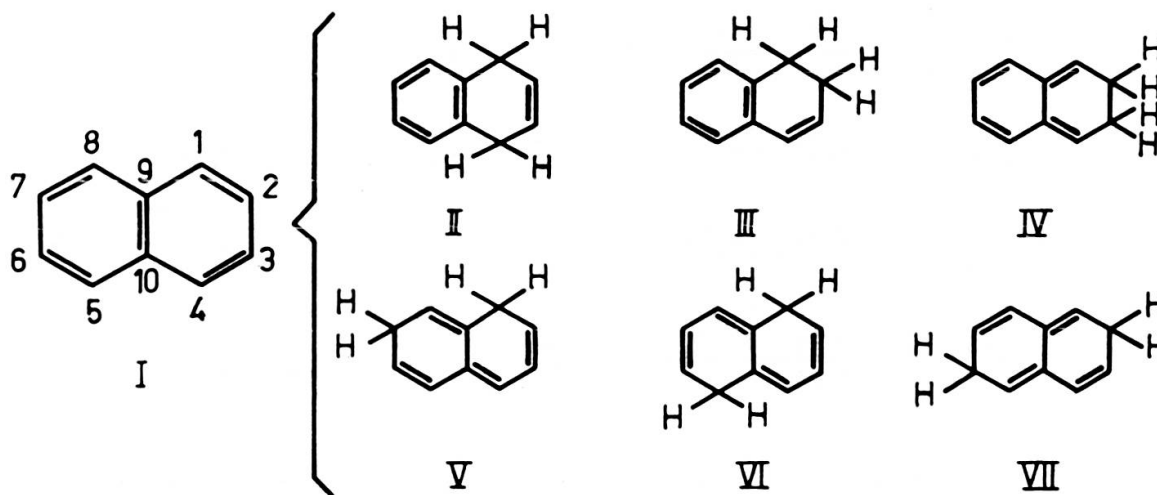
D'une façon générale, le potentiel de demi-onde serait donc une fonction de l'énergie de la première orbitale anti-liante de l'hydrocarbure réduit [10]. Ceci est confirmé d'une façon générale par les résultats du tableau 9.

| Composé | Potentiel de demi-onde observé (V) | Energie de la plus basse orbitale anti-liante (β) |
|-------------------------|--|---|
| Biphényl | - 2,70 | - 0,7046 |
| Naphtalène | - 2,50 | - 0,6180 |
| Phénanthrène | - 2,44 | - 0,5257 |
| Pyrène | - 2,10 | - 0,4450 |
| Anthracène | - 1,94 | - 0,4142 |
| Fluoranthrène | - 1,79 | - 0,3708 |

TABLEAU 9

Corrélation observée entre le potentiel de demi-onde et l'énergie de la plus basse orbitale anti-liante pour une série d'hydrocarbures polycycliques aromatiques

Dans le but de décrire le processus de réduction complètement, il convient non seulement de pouvoir calculer les potentiels de demi-onde, il faut en plus savoir déterminer les liaisons qui seront réduites. Dans le cas du naphtalène, déjà, les six isomères suivants peuvent se former (structure II à VII).



Un moyen très simple de résoudre le problème consiste ici à calculer les densités de charge dans l'ion binégatif; en effet, les protons attaqueront de préférence les centres les plus négatifs; lorsque plusieurs possibilités restent encore disponibles, on pourra penser alors que la structure thermodynamiquement la plus stable sera formée.

Retournons donc aux orbitales moléculaires du naphthalène. Nous avons trouvé précédemment que chaque atome possède une charge unitaire. Lorsque deux électrons sont transférés sur la molécule, il convient de prendre en considération le premier niveau anti-liant, qui, dans le naphthalène, a la forme :

$$\Psi_6 = 0,4253 (\varnothing_1 + \varnothing_4 - \varnothing_5 - \varnothing_8) - 0,2628 (\varnothing_2 + \varnothing_3 - \varnothing_6 - \varnothing_7)$$

Les deux nouveaux électrons se délocalisent dans toute la molécule créant une nouvelle distribution de charges, où

$$q_1 = q_4 = q_5 = q_8 = (0,4253)^2 = 0,1809$$

$$q_2 = q_3 = q_6 = q_7 = (0,2628)^2 = 0,0691 .$$

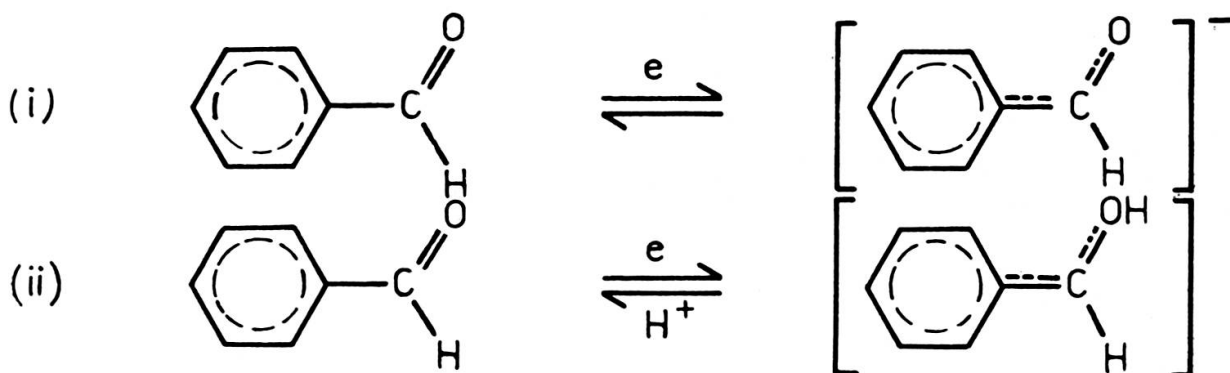
De ce fait, les carbones 1, 4, 5 et 8 seront les plus négatifs et les structures II et VI seront les plus favorisées. La structure VI possède la même énergie de résonance que l'octatétrène ($1,52 \beta$), qui est inférieure à celle de la structure II, analogue au benzène (en rés. 2β).

On peut donc prédire que la structure II se forme de préférence au cours de la réduction polarographique du naphthalène. Ce traitement peut aisément être étendu aux cas des autres hydrocarbures polycycliques, et en général, l'expérience confirme les résultats théoriques [9].

C. Aldéhydes aromatiques

Les aldéhydes aromatiques se laissent généralement réduire selon deux processus distincts, dont la première étape, réversible dans chaque cas, détermine la valeur du potentiel de demi-onde [11].

Ainsi, le benzaldéhyde, par exemple, conduit aux deux possibilités suivantes :



Le premier processus, qui s'observe en milieu basique, est similaire à celui que subissent les hydrocarbures polycycliques aromatiques. Il consiste en l'addition d'un électron sur la molécule et, comme dans le cas des hydrocarbures, son potentiel

caractéristique devrait être déterminé par l'énergie du premier niveau anti-liant de la molécule.

Les calculs sont faits de la manière habituelle. Dans un traitement approximatif, on pourrait tenir compte de l'oxygène de la même manière que précédemment (cas des quinones) en lui donnant les mêmes caractéristiques que le carbone; une meilleure approximation consiste toutefois à lui attribuer des paramètres spécifiques, ce qui entraîne les modifications de traitement suivantes:

Pour caractériser un atome A , il convient d'attribuer une valeur à son intégrale coulombienne

$$\int \phi_A^* H \phi_A d\tau = \alpha_A$$

De même, une liaison entre un atome A et un atome B est caractérisée par une intégrale de résonance

$$\int \phi_A^* H \phi_B d\tau = \beta_{AB}$$

Si bien que si l'on attribue des valeurs raisonnables à ces intégrales, on peut tenir compte de n'importe quel hétéroatome dans la méthode L.C.A.O. M.O.

Les critères qui doivent guider notre choix seront l'électronégativité, en ce qui concerne l'intégrale coulombienne, et la différence d'énergie entre une simple et double liaison, en ce qui concerne l'intégrale de résonance. De cette manière, plusieurs règles ont été énoncées conduisant à des systèmes de valeurs raisonnables. Nous n'allons pas entrer ici dans le détail de ces calculs, mais montrer leur utilisation dans le calcul qui nous occupe. Il convient de mentionner toutefois que, dans un souci de simplicité, les valeurs de ces intégrales sont toujours exprimées en terme α_C et β_{CC} .

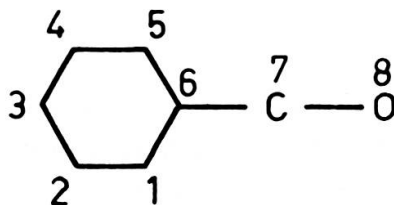
Heilbronner et Schmidt [11] ont proposé pour les aldéhydes aromatiques, les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} \alpha_C &= \alpha && \text{pour chaque atome de carbone} \\ \beta_{C=C} &= \beta && \text{pour une liaison carbone-carbone} \\ \alpha_O &= \alpha + 2\beta && \text{pour l'atome d'oxygène} \\ \beta_{C=O} &= 2,5\beta && \text{pour la liaison carbone-oxygène.} \end{aligned}$$

et lorsque l'on pose:

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = k$$

l'équation séculaire pour le benzaldéhyde



se présentera comme suit:

$$\begin{array}{cccccccc|c}
 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & \\
 1 & k & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \\
 2 & 1 & k & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \\
 3 & 0 & 1 & k & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \\
 4 & 0 & 0 & 1 & k & 1 & 0 & 0 & 0 & \\
 5 & 0 & 0 & 0 & 1 & k & 1 & 0 & 0 & \\
 6 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & k & 1 & 0 & \\
 7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & k & 2,5 & \\
 8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2,5 & k + 2 & \\
 \hline
 & & & & & & & & & = 0
 \end{array}$$

Les orbitales moléculaires peuvent être trouvées par résolution de cette matrice. L'énergie de la première orbitale anti-liante, k_5 , qui est occupée au cours de l'étape déterminante, est une mesure de la facilité du processus de transfert électronique, et donc du potentiel de demi-onde.

La relation observée entre ces deux valeurs, pour une série d'aldéhydes, figure dans le tableau 10.

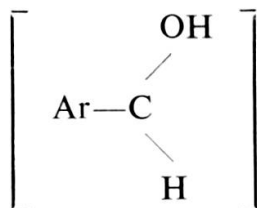
| Composé | Energie de la plus basse orbitale anti-liante (corrigée pour l'introduction du recouvrement) | Potentiel de demi-onde observé |
|-----------------------------------|--|--------------------------------|
| Benzaldéhyde | 0,4836 β | 1,553 |
| β -naphtaldéhyde | 0,4246 β | 1,466 |
| α -naphtaldéhyde | 0,3582 β | 1,437 |
| 9-phénanthraldéhyde | 0,3541 β | 1,410 |
| cinnamaldéhyde | 0,3029 β | 1,296 |
| 9-anthracènaldéhyde | 0,2225 β | 1,168 |

TABLEAU 10

Potentiels de réduction d'aldéhydes en milieu alcalin

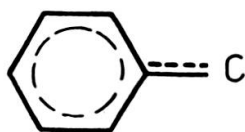
Lorsque la réduction est effectuée en milieu acide, le potentiel de demi-onde trouvé est fonction du pH . Ce fait expérimental laisse supposer qu'un proton vient s'ajouter à la molécule en même temps que le transfert de charge a lieu, dans l'étape déterminante (cas ii).

L'activation nécessaire à un tel mécanisme nécessite une énergie égale à la différence de stabilité thermodynamique entre un complexe d'addition similaire à



et l'aldéhyde de départ.

L'énergie de cet état transitoire peut être calculée comme il avait été fait pour les hydroquinones, en négligeant la liaison σ C-OH. L'état transitoire pour le benzaldéhyde présenterait donc un squelette π conjugué tel que :



Dans la figure 10, les potentiels de demi-onde observés ont été portés en fonction des différences d'énergie de résonance calculées.

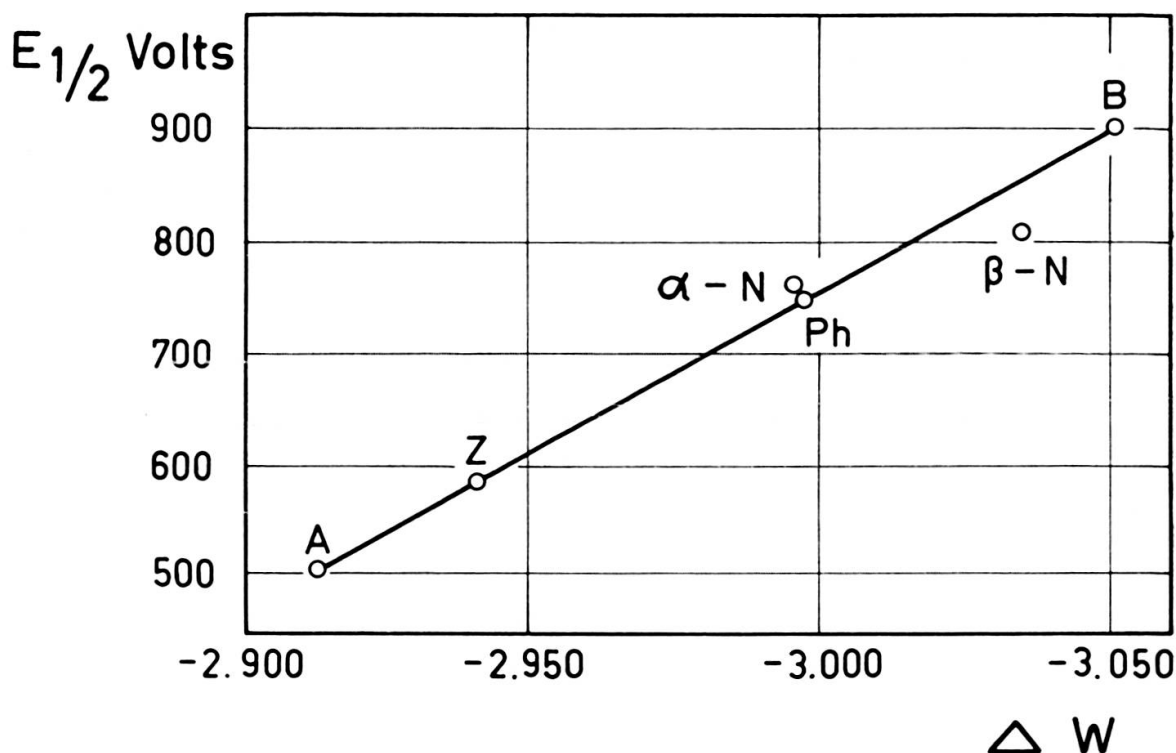


Fig. 10

Corrélation théorique trouvée pour les potentiels de réduction d'aldéhydes aromatiques (extrapolés à $pH0$).

B = benzaldéhyde, Z = cinnamaldéhyde, $\alpha - N$ = α -naphtaldéhyde, $\beta - N$ = β -naphtaldéhyde, A = anthracènaldéhyde, Ph = phénanthrènaldehyde.

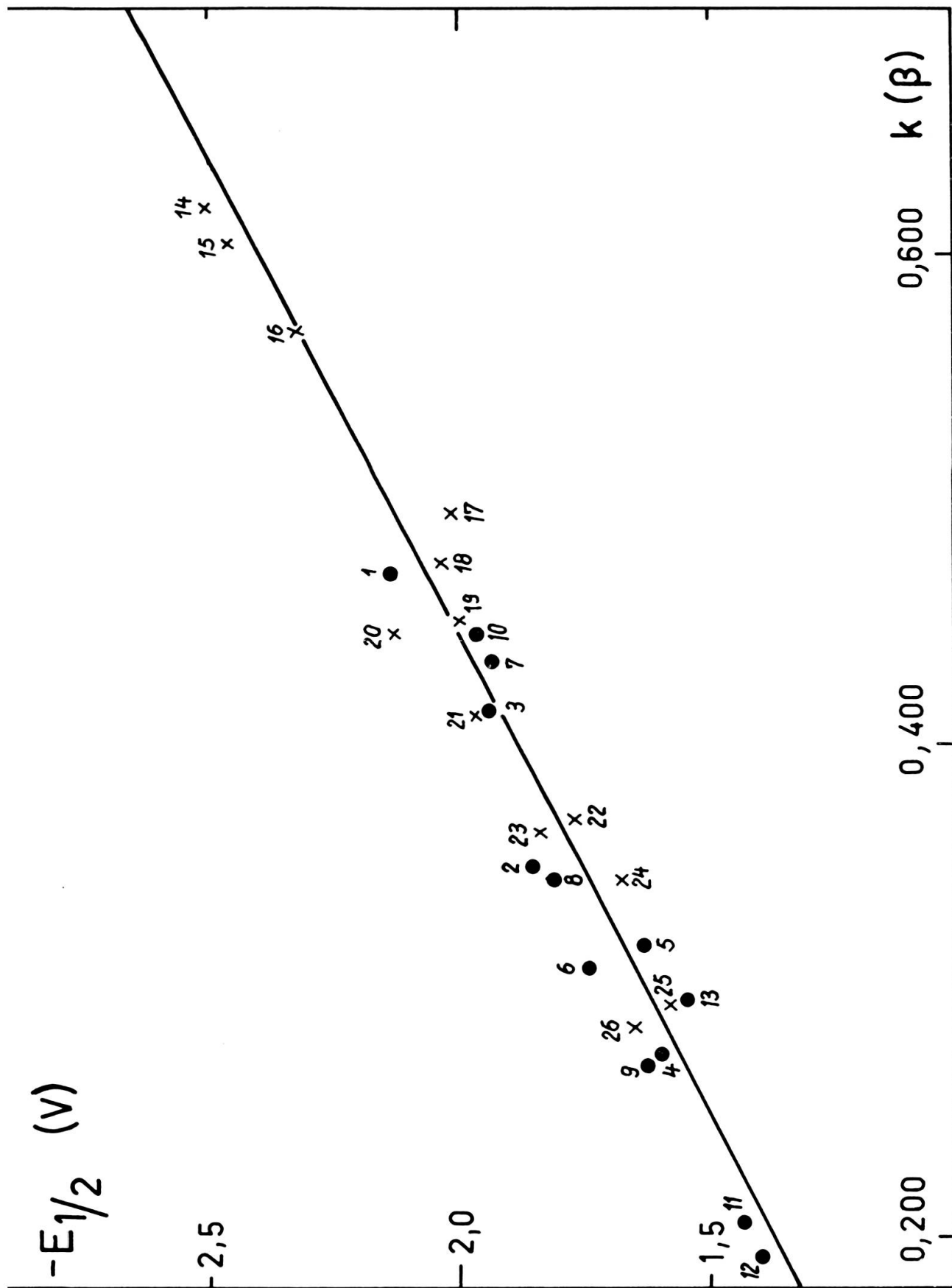


Fig. 11

Corrélation entre les potentiels de réduction polarographique et le coefficient k de la plus basse orbitale libre (L.C.A.O. sans recouvrement). Esters: 1: benzoate; 2: 1-naphthoate; 3: 2-naphthoate; 4: 1-anthroate; 5: 2-anthroate; 6: chrysène-2-carboxylate; 7: 2-phénanthroate; 8: 9-phé nanthroate; 9: pyrène-3-carboxylate; 10: pyrène-4-carboxylate; 11: fluoranthène-1-carboxylate; 12: fluoranthène-3-carboxylate; 13: fluoranthène-8-carboxylate d'éthyle. Hydrocarbures: 14: naphthalène; 15: phénanthrène; 16: 3, 4-benzophénanthrène; 17: 1, 2-benzopyrène; 18: 1, 2, 5, 6-dibenzanthracène; 19: 1, 2-benzanthracène; 20: pyrène; 21: anthracène; 22: fluoranthène; 23: 3, 4-benzopyrène; 24: pérylène; 25: tétracène; 26: acénaphthylène.

D. Esters d'hydrocarbures polycycliques aromatiques

Un dernier exemple, qui ne sera pas développé ici en détail et qui consiste en la réduction d'esters aromatiques, montre que les relations obtenues peuvent parfois être très générales. En effet, un accord excellent est obtenu entre les potentiels de réduction de ces esters et la valeur du premier niveau anti-liant, cet accord permettant d'établir une relation quantitative, qui englobe non seulement tous les esters étudiés, mais également les hydrocarbures aromatiques (fig. 11) [3].

La relation obtenue obéit à l'équation

$$- E_{\frac{1}{2}} = (0,86 + 2,57 k) \text{ volts .}$$

avec une erreur moyenne de 0,06 volts seulement.

CONCLUSION

La méthode *L.C.A.O. M.O.*, dans son approximation de Huckel, permet une étude systématique et cohérente des phénomènes chimiques. Malgré ses limitations, malgré toutes les réserves qu'il convient de faire à son sujet, elle reste l'instrument de calcul simple que le chimiste organicien peut utiliser pour expliquer, parfois même quantitativement, nombre de phénomènes qui autrement lui apparaîtraient comme purement empiriques.

Du fait même de sa simplicité, elle paraît être la seule, à l'heure actuelle, à pouvoir représenter des systèmes en évolution, et permettre une étude de la réactivité, branche à laquelle s'intéresse particulièrement le chimiste.

Dans cet article nous avons tenté de mettre en évidence l'aspect pratique de la méthode, de dégager ses caractéristiques essentielles en montrant sur les exemples les plus simples, la manière d'utiliser ses résultats.

Nous tenons à remercier ici le Professeur Lacroix pour les nombreux commentaires et les suggestions intéressantes qui ont permis de mener ce travail à bonne fin.

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux de référence

- A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Les théories électroniques de la chimie organique*. Masson 1952.
C. A. COULSON, *Valence*. Oxford, Univ. Press, 1961.
R. DAUDEL, R. LEFEBVRE, C. MOSER, *Quantum Chemistry*, Intersc., 1959.

Principes généraux de la mécanique quantique

H. EYRING, J. WALTER, G. E. KIMBALL, *Quantum Chemistry*. Wiley, 1958.
W. KAUZMAN, *Quantum Chemistry*. Acad. Press, 1957.

Applications à la chimie organique

A. STREITWIESER, Jr., *Molecular orbital theory for organic Chemists*. Wiley, 1961.

-
1. J. E. LENNARD JONES, *Trans. Far. Soc.*, 25, 668 (1929).
 2. E. HUCKEL, *Zeits. für Physik*, 66, 423 (1930).
 3. G. KLOPMAN et J. NASIELSKI, *Bull Soc. Chim.. Belg.* 70, 490 (1961).
 4. C. A. COULSON, *Valence*, p. 270. Oxford University press 1961.
 5. G. GEUSKENS, G. KLOPMAN, J. NASIELSKI et R. H. MARTIN, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1934 (1960).
 6. L. FIESER et M. FIESER, *Organic Chemistry*, DC. Health et Cy., N.Y., 1944.
 7. M. DIATKINA et J. SYRKIN, *Acta Physiochim. U.R.S.S.*, 21, 921 (1946).
 8. M. G. EVANS, J. DE HEER, *Quart. Rev.*, 4, 94 (1950).
 9. H. A. LAITINEN et S. WAWZONEK, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1765 (1942).
 10. A. MACCOLL, *Nature*, 163, 178 (1949).
 11. R. W. SCHMID et E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1453 (1954).

*Cyanamid European Research Institute
Cologne-Geneva, Switzerland*

Manuscrit reçu le 31 octobre 1963.
