

Structure électronique des annulènes

A / Construction des diagrammes orbitaux

1. Méthode géométrique de Frost et Musulin

Une méthode géométrique simple, proposée par Frost et Musulin,¹ permet d'établir le diagramme orbitalaire et de calculer l'énergie des OM des molécules cycliques conjuguées (appelées aussi *annulènes*). On considère un système cyclique conjugué formé de N atomes et N orbitales de base. L'un des atomes est pris pour origine et l'atome de rang k est repéré par un angle $\phi_k = k2\pi/N$.

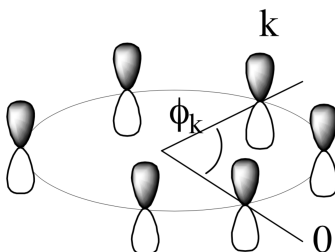


Fig. 1. OA de base d'un annulène à $N=6$ atomes.

Le coefficient C_k de l'OA de l'atome k est de la forme :

$$C_k = A \exp(im\phi_k) = A \exp\left(imk \frac{2\pi}{N}\right)$$

Chaque atome k étant lié uniquement au précédent ($k-1$) et au suivant ($k+1$), une équation quelconque (sauf $k=1$ et $k=N$) du système de Hückel s'écrit :

$$C_{k-1}\beta + C_k(\alpha - E) + C_{k+1}\beta = 0$$

$$A \exp\left(im(k-1) \frac{2\pi}{N}\right)\beta + A \exp\left(imk \frac{2\pi}{N}\right)(\alpha - E) + A \exp\left(im(k+1) \frac{2\pi}{N}\right)\beta = 0$$

En divisant par $A \exp\left(imk \frac{2\pi}{N}\right)$, on obtient :

$$\beta \exp\left(-im \frac{2\pi}{N}\right) + (\alpha - E) + \beta \exp\left(im \frac{2\pi}{N}\right) = 0$$

D'où les valeurs de l'énergie :

$$E = \alpha + 2\beta \cos\left(m \frac{2\pi}{N}\right)$$

Les valeurs possibles de m sont données par la condition d'uniformité de la solution. Quand ϕ_k

¹ Frost, A. A.; Musulin, B. "Mnemonic device for molecular-orbital energies." *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 572-573

augmente de 2π , c'est-à-dire quand k augmente de N , la fonction d'onde doit prendre la même valeur, soit :

$$C_{k+N} = C_k$$

$$A \exp\left(im(k+N)\frac{2\pi}{N}\right) = A \exp\left(ik\frac{2\pi}{N}\right)$$

Il faut que les arguments des exponentielles soient égaux, à un nombre entier p de fois 2π près :

$$m(k+N)\frac{2\pi}{N} = mk\frac{2\pi}{N} + 2p\pi$$

$$\text{d'où } m2\pi = 2p\pi$$

Il faut donc que m soit entier. On obtient les N valeurs de E en donnant N valeurs consécutives à m , par exemple de $m = 0$ à $m = N - 1$:

$$m = 0 \Rightarrow E_0 = \alpha + 2\beta$$

$$m = 1 \Rightarrow E_1 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right)$$

$$m = 2 \Rightarrow E_2 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{4\pi}{N}\right)$$

etc...

On obtient graphiquement le diagramme orbitalaire en inscrivant le cycle de l'annulène, présentant un sommet vers le bas, dans un cercle de rayon 2β , dont le centre a pour ordonnée α . On projette les sommets du polygone sur un axe vertical : chaque projection correspond à un niveau d'énergie comme le montre la Figure 2 pour l'exemple du benzène ($N = 6$).

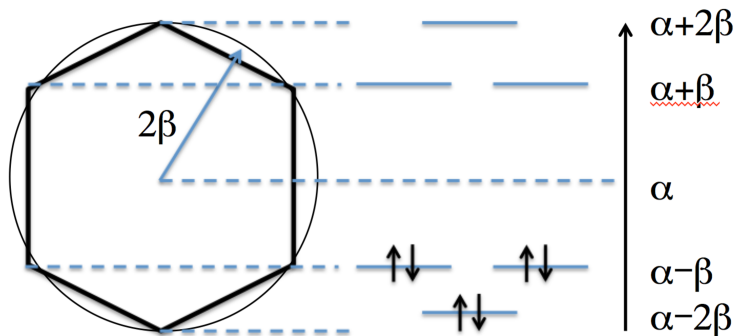
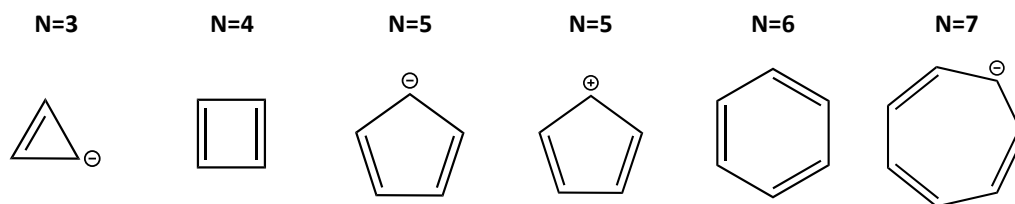


Fig. 2 Niveaux électroniques du benzène déduits de la méthode de Frost et Musulin

2. Construction de diagrammes orbitaires d'annulènes

a/ On considère la série suivante d'annulènes de formule brute C_nH_n . Déterminer pour chaque molécule le nombre d'électron π et construire le diagramme orbitalaire en utilisant la méthode de Frost et Musulin. En déduire l'état de spin de chaque espèce.



b/ Optimiser la géométrie de chaque molécule au niveau AM1 en spécifiant l'état de spin déduit du diagramme de Frost et Musulin. Repérer les OM de symétrie π à partir des coefficients LCAO, et vérifier la cohérence du diagramme de Frost et Musulin par rapport aux calculs AM1.

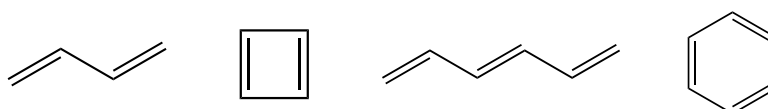
Important : pour les espèces dont le diagramme orbitalaire fait apparaître des couches ouvertes, le mot-clé OPEN(2,2) doit être ajouté dans le champs « additional keywords ».

B / Aromaticité

1. Aromaticité et stabilisation énergétique

L'aromaticité traduit une stabilité particulière de certaines molécules cycliques conjuguées comme le benzène. En particulier ces molécules donnent plus facilement des substitutions que des additions qui détruiraient la conjugaison. Un certain nombre de critères d'aromaticité ont été proposés. Celui de la chimie quantique est le suivant : on dit qu'une molécule cyclique est *aromatique* quand l'énergie totale de ses électrons π est inférieure à celle du polyène linéaire (ouvert) correspondant. Dans le cas contraire, on dit que l'annulène est *anti-aromatique*.

Construire les matrices de Hückel pour les molécules ci-dessous. Utiliser le script python pour en déterminer les valeurs propres et l'énergie moléculaire totale. En déduire le caractère aromatique ou anti-aromatique des composés cycliques.



```
# example script for the butadiene molecule

from __future__ import division
from numpy import *
from numpy.linalg import *

alpha = 0.
beta = -1.

A = matrix([[alpha,beta,0,0],[beta,alpha,beta,0],[0,beta,alpha,beta],[0,0,beta,alpha]])
print A

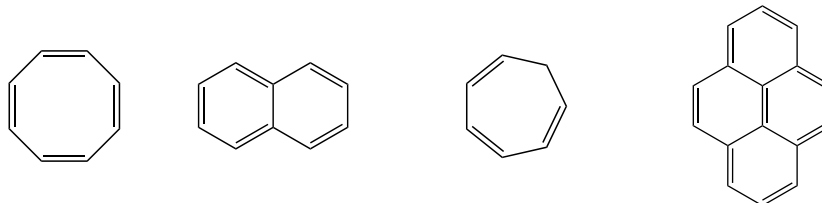
B = eigvals(A)
print B

Total_energy = 2*B[0]+2*B[1]
print Total_energy
```

2. Règle de Hückel

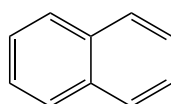
On peut remarquer que le nombre de niveaux liants est par construction toujours en nombre impair, de la forme $2n + 1$, et que ces molécules ont donc une stabilité maximale quand ces niveaux sont occupés, avec par conséquent $4n + 2$ électrons. Ce résultat est connu sous le nom de *règle de Hückel* : les hydrocarbures cycliques possédant $4n + 2$ électrons π sont aromatiques. Cette règle s'applique aux monocycles et aux polycycliques n'ayant pas de carbone commun à plus de deux cycles.

Utiliser la règle de Hückel pour déduire l'aromaticité des composés suivants :

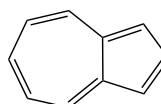


C / Naphtalène et azulène

Le naphtalène et l'azulène sont deux isomères aromatiques de formule $C_{10}H_8$. Déterminer la géométrie et la matrice densité des deux composés au niveau AM1. Relever les populations atomiques et les charges partielles π . En déduire l'existence d'un moment dipolaire permanent au sein de l'azulène. Pourrait-on prévoir ce transfert de charge intramoléculaire à partir des diagrammes orbitaux des monocycles à 5 et 7 carbones ?



Naphtalène



Azulène

D / Cyclooctatétraène

On considère la molécule de cyclooctatétraène (COT) schématisée ci-dessous. D'après le diagramme de Frost et Musulin, quel devrait être le spin de cette molécule dans l'état électronique fondamental ? Vérifier votre hypothèse en comparant l'énergie des structures singulet et triplet calculées au niveau HF/AM1. Analyser les fréquences de vibration de façon à confirmer l'obtention d'un minimum de la surface d'énergie potentielle. Cette molécule est-elle aromatique ? Répondre aux mêmes questions pour le dianion COT^{2-} .

