

Rapport de TIPE ENS

Optimisation d'un paramètre du C-Cl du modèle d'orbitales moléculaires de Hückel

Marc VAN DEN BOSSCHE

2016 - 2017

Abstract

We estimate the chlorine-atom $\beta_{i,j}$ parameter in the C-Cl bond with the Hückel Molecular Orbital Theory (HMOT). First we synthesise 4-chloroanisole from anisole. We measure the absorption-wavelength value of both these aromatic compounds. Secondly we compute the frontier-orbitals (HOMO and LUMO) energy-level differences within the HMOT as a function of parameters that describe the interactions between electrons of each atomic orbital. $\beta_{i,j}$'s value is then optimised by comparing the theoretical differences and the experimental measurements. Our final aim was to hone the measurement process and to refine $\beta_{i,j}$'s value to reconstitute as accurately as possible the absorption-wavelength value.

1 Préambule

Cette étude de chimie théorique et de synthèse expérimentale vise à quantifier l'influence d'un atome de chlore dans les orbitales moléculaires d'un système conjugué. Ce qui m'intéressait au départ était de pouvoir prévoir la couleur d'un colorant de manière simple en ne connaissant que sa structure moléculaire. Cette influence peut être quantifiée en déterminant la valeur du paramètre de l'intégrale d'échange du chlore du modèle paramétrique et semi-empirique de Hückel [1, 2, 3, 4] pour les composés aromatiques, dit "modèle de Hückel simple".

2 Introduction

Pour étudier l'influence d'une modification moléculaire sur les propriétés quantiques d'une molécule, nous avons d'abord synthétisé du 4-chloroanisole à partir d'anisole, puis nous avons exprimé paramétriquement l'intégrale d'échange du chlore, dont nous cherchons à optimiser la valeur. Enfin, par l'étude comparée du 4-chloroanisole et de l'anisole, nous obtenons la valeur de ce paramètre.

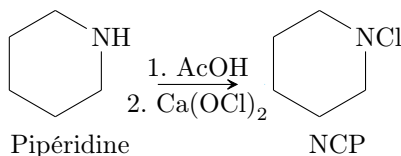
3 Corps principal

3.1 Modalités d'action

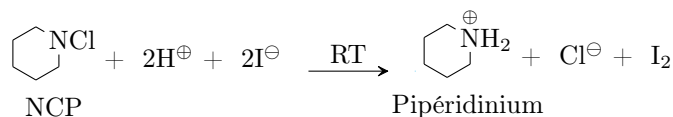
3.1.1 Synthèse

Nous avons choisi de synthétiser un aromatique chloré bon marché, le 4-chloroanisole à partir de l'anisole [5]. En effet, le groupe méthoxy de l'anisole permet une sélectivité de l'addition du chlore en ortho ou en para.

Pour chlorer l'anisole, il nous a fallu utiliser un agent chlorant autre que le dichlore, gaz très toxique. Nous avons donc opté pour la N-chloropipéridine (NCP) qui permet une sélectivité de 99% (para/ortho) comme indiqué dans [5]. Nous avons dû synthétiser la NCP au préalable à partir de pipéridine [6].

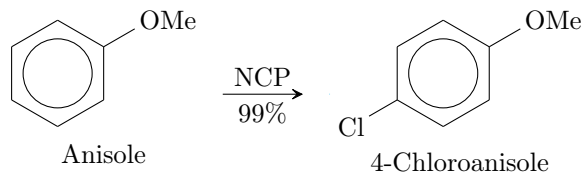


Une fois la NCP synthétisée, nous l'avons dosée indirectement par iodure et thiosulfate comme suit, afin de pouvoir l'utiliser dans l'étape de chloration de l'anisole.



Il suffit ensuite de doser classiquement le diiode formé avec du thiosulfate. La réaction ci-dessus est totale car les chloramines sont de bons oxydants.

Puis nous avons procédé à la chloration de l'anisole en 4-chloroanisole par la NCP.



Nous avons ensuite isolé le 4-chloroanisole en phase organique. Puis nous l'avons séché. Enfin, nous avons évaporé une grande partie du solvant.

Pour vérifier le bon fonctionnement de notre synthèse nous avons procédé à une chromatographie en phase vapeur (CPV) de notre produit en ayant, au préalable, réalisé des chromatogrammes de l'anisole pur et du 4-chloroanisole pur.

Ensuite, l'étude spectroscopique comparée de l'anisole et du 4-chloroanisole nous a permis de constater les modifications quantitatives des propriétés de l'anisole induites par sa chloration au niveau des énergies de ses orbitales frontières.

3.1.2 Modélisation physique

Nous avons calculé les orbitales de ce système à l'aide du modèle de Hückel simple. Dans ce modèle, on considère uniquement les orbitales π et chaque atome et chaque liaison d'une molécule est représentée par un paramètre tabulé. C'est pour cette raison que ce modèle s'applique surtout à des composés aromatiques. Il nous a ensuite fallu exprimer de façon paramétrique l'intégrale d'échange du chlore puisqu'il s'agit du paramètre de ce modèle qui quantifie l'influence de l'introduction d'un atome de chlore dans les orbitales moléculaires.

Pour obtenir les orbitales de ce système moléculaire, il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (1). Le but du modèle de Hückel est d'y apporter un certain nombre d'approximations simplificatrices.

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1)$$

Ces approximations sont les suivantes :

- Les noyaux sont considérés comme fixes (Born - Oppenheimer).
- On considère uniquement le système des orbitales moléculaires π .
- On construit des états à 1 électron.
- On considère que les orbitales moléculaires peuvent s'écrire comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA) : $|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |\varphi_i\rangle$. (a)
- $S_{i,j} := \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j}$ (Hückel empirique). (b)

On considère ainsi la famille des orbitales $|\varphi_i\rangle$, qui sont les $2p_z$ et sp^3 (pour le méthyle) des n atomes de la molécule, comme la base orthonormée de l'espace des états moléculaires. Dans cette base, on décompose les solutions de (1). On est donc en dimension finie, le hamiltonien \hat{H} peut donc s'écrire comme une matrice dont on cherche les valeurs propres pour résoudre (1).

En injectant (a) dans (1) : $\hat{H} \sum_{i=1}^n c_i |\varphi_i\rangle = E \sum_{i=1}^n c_i |\varphi_i\rangle$

Puis, en projetant sur les orbitales $|\varphi_k\rangle$

$$\sum_{i=1}^n c_i \langle \varphi_k | \hat{H} | \varphi_i \rangle = E \sum_{i=1}^n c_i \langle \varphi_k | \varphi_i \rangle$$

On introduit $\beta_{k,i} := \langle \varphi_k | \hat{H} | \varphi_i \rangle$ et $S_{k,i} := \langle \varphi_k | \varphi_i \rangle$

Dans le cadre de ce modèle, on choisit le changement de variable suivant :

- $\beta_{i,i} = \alpha + k_i \beta$ et $\beta_{i,j} = h_{i,j} \beta$
- avec α et β fixés (négatifs) par leur valeur dans le cas le plus simple de système moléculaire π : l'éthène pour lequel $E_{HO} = \alpha + \beta$ et $E_{BV} = \alpha - \beta$.

k_i est l'intégrale coulombienne et $h_{i,j}$ l'intégrale d'échange/résonance. On trouve les valeurs de ces paramètres dans la littérature plutôt que celles des $\beta_{i,j}$.

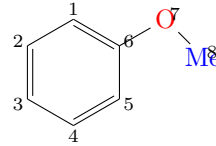
Le paramètre dont on cherche à optimiser la valeur est $h_{C,Cl}$. Pour déterminer ce paramètre, nous avons besoin de trouver la valeur de β intervenant dans le changement de variable. On peut déterminer la valeur de β grâce à l'anisole dont on connaît tous les paramètres. Il y a cependant une inconnue de trop, k_{Cl} . Aussi avons-nous choisi de prendre la valeur du paramètre tabulée dans la littérature.

Il suffit alors d'écrire la matrice M du système d'équation $MC = O_{n,1}$ (avec C la matrice colonne des composantes de $|\psi\rangle$ dans la base des $|\varphi_i\rangle$) dont un élément est : $M_{i,j} = \beta_{i,j} - ES_{i,j}$, c'est-à-dire,

- Sur la diagonale : $\alpha + k_{i,i}\beta - E$
- Ailleurs : $h_{i,j}\beta$

$$M_A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0,8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,8 & 2 & 0,8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,8 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

Liaison	k_i	$h_{i,j}$	π/at
C=C	0	1	1
C-O	2	0,8	2
C-Me	2	0,8	2



Anisole
10 électrons π

FIGURE 1 – Matrice de l'anisole

Les énergies E_i solutions de (1) sont les valeurs propres de \hat{H} que l'on peut relier à celles de M : $E_i = \alpha - x_i\beta$ où les x_i sont les valeurs propres de M .

Dans notre cas, on exprime β grâce à l'anisole : $\Delta E_{HO/BV} = -\beta(x_6 - x_5)$ puisque qu'en remplissant les états ainsi créés avec les règles de Pauli et Klechkowsky, il en résulte que les 10 électrons π apportés par les carbones conjugués (1 e/at), l'atome d'oxygène (2 e/at) et le groupe méthyle (2 e) se rangent tous dans les cinq niveaux de plus basses énergies. D'un point de vue expérimental, cette différence d'énergie est mesurable grâce à la spectroscopie d'absorption (dans notre cas dans l'ultraviolet), et avec la relation de Plank : $\Delta E_{HO/BV} = \frac{hc}{\lambda_{abs}}$. Donc

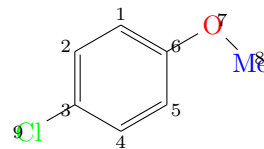
$$\beta = \frac{hc}{\lambda_{abs}(x_5 - x_6)}$$

Une fois la valeur de la constante β déterminée, on cherche la valeur du paramètre $h_{C,Cl}$. Pour ce faire, il faut écrire la matrice du 4-chloroanisole et chercher la valeur de ce paramètre jusqu'à obtenir sa valeur optimale qui permet de retrouver la valeur de $\Delta E'_{HO/BV}$ que l'on mesure ici aussi grâce au spectre d'absorption.

En procédant comme pour l'anisole, on construit la matrice qui correspond au 4-chloroanisole dont deux éléments sont inconnus :

$$M_C = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & h_{CCl} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0,8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,8 & 2 & 0,8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,8 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & h_{CCl} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Liaison	$k_{i,i}$	$h_{i,j}$	π/at
C-Cl	2	?	2



4-Chloroanisole
12 électrons π

FIGURE 2 – Matrice du 4-chloroanisole

Comme le chlore apporte deux électrons au système conjugué, on a

$$\Delta E'_{HO/BV}(h_{C,Cl}) = -\beta [x_7(h_{C,Cl}) - x_6(h_{C,Cl})] = \frac{hc}{\lambda'_{abs}}$$

3.2 Restitution des résultats

3.2.1 Synthèse

Le premier résultat que nous avons obtenu a été le titre de la NCP que nous avons synthétisée. Nous avons obtenu **42 mmol de NCP** en partant 3,6 g pipéridine (42 mmol). Nous avons dosé 2 mL de phase organique d'environ 70 mL à une concentration de 0,6 mol/L.

Ensuite, nous avons procédé à la chloration. Nous avons pu en apprécier le rendement grâce à une CPV de notre produit après avoir pesé une masse de produit évaporé (à priori sans solvant) de 2,57 g (soit 18,0 mmol de 4-chloroanisole s'il avait été pur). Grâce à la CPV, on observe que **4-chloroanisole a bien été synthétisé** et qu'il reste encore beaucoup d'éther (solvant) et de l'anisole.

Les protocoles expérimentaux se trouvent en annexe.

3.2.2 Modélisation physique

Les résultats de la modélisation physique donnent d'abord la valeur de la constante $\beta = -11,40$ eV. On trouve cette valeur à partir de la longueur d'onde d'absorption maximale de l'anisole $\lambda_{abs} = 271,3$ nm. Ensuite il s'agit de procéder par dichotomie pour trouver la valeur optimale de $h_{C,Cl}$ qui permet de retrouver la différence d'énergie mesurée expérimentalement $\Delta E'_{HO/BV}$. Pour cette valeur de β , il n'existe cependant pas de valeur de $h_{C,Cl}$.

3.3 Analyse - Exploitation - Discussion

3.3.1 Synthèse

Concernant la synthèse, les résultats obtenus ont été ceux attendus d'après [5]. La création de la NCP a été totale et la chloration aurait certainement pu l'être si nous avions laissé la réaction se faire plus longtemps*. Nous aurions aussi pu améliorer la pureté du 4-chloroanisole synthétisé par recristallisation mais nous ne disposions pas de milieu à -18°C pour la faire. Nous avons dû nous servir du 4-chloroanisole pur acheté comme témoin à la CPV pour les expériences de spectrophotométrie.

3.3.2 Modélisation physique

Certes, nous n'avons pas trouvé de valeur adéquate pour le paramètre $h_{C,Cl}$ en déterminant la constante β à partir de l'anisole. Cependant, au vu de la valeur de β obtenue, on peut remettre en cause la pertinence du modèle dans notre contexte. Les approximations qu'il met en œuvre sont certainement trop grossières puisque cela signifierait que la différence d'énergie de l'éthène qui vaut $\Delta E_{HO/BV} = -2\beta$ vaudrait 22,8 eV alors que la bande d'absorption caractéristique de l'éthène se trouve à $\lambda_{abs} \approx 172$ nm (soit 7,21 eV).

Bien que ce modèle permette de modéliser facilement des systèmes conjugués simples, on atteint ici ses limites. Une autre contrainte à laquelle nous n'avons pas pu échapper est que le phénomène d'absorption dépend beaucoup du solvant utilisé. Bien que nous ayons toujours utilisé le même solvant qui, à priori, n'avait pas de bande d'absorption commune avec nos molécules (huile de vaseline), il est fortement possible que la bande d'absorption correspondant à la transition électronique HO \rightarrow BV ne soit pas la plus visible sur le spectre. Statistiquement, cela devrait être le cas puisque la plupart des molécules sont dans leur état fondamental mais en réalité, le solvant joue un rôle que nous n'avons pas pu quantifier.

En déterminant la valeur de la constante β en revenant à sa définition (d'après laquelle $\Delta E_{HO/BV} = -2\beta$) et avec le spectre d'absorption de l'éthène, on peut calculer une autre valeur pour cette constante $\beta = -3,61$ eV. Avec cette valeur de β on ne trouve pas non plus de valeur du paramètre $h_{C,Cl}$ qui corresponde à la transition constatée.

Cela confirme les limites du modèle de Hückel simple.

4 Conclusion générale

L'objectif initial de ce travail était de savoir s'il était possible de prévoir la bande d'absorption due à la transition HO \rightarrow BV en partant uniquement de la structure d'une molécule, pour, par exemple, prévoir la couleur d'un colorant. Nous nous rendons compte qu'avec le modèle de Hückel simple, cela ne sera pas suffisamment précis car les approximations faites sont trop grossières dès lors que les molécules étudiées ne sont

pas très simples (des alcènes plus ou moins grands). Par exemple, négliger les recouvrements est très certainement source d'erreurs, puisque la mise en commun d'électrons permise par ces recouvrements est justement ce qui stabilise la structure de la molécule. L'influence du solvant n'est pas non plus à notre portée avec ce modèle et joue pourtant un rôle clef (comme le sulfate de cuivre (II) dans l'eau - $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ est bleu clair - et dans l'ammoniac - $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4$ est violet).

Les approximations mises en jeu reviennent, en réalité, à transformer le problème à n corps quantique sur lequel nous nous penchons en un problème à $n \times 1$ corps quantique sans interaction alors que ce sont précisément de ces interactions que résulte le cœur du phénomène étudié.

Aller plus loin ?

On sait que $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ donc pour chaque élément du hamiltonien, dans la base des $|\varphi_i\rangle$: $H_{i,j} = \langle\varphi_i|\hat{H}|\varphi_j\rangle$. Ce qui peut s'écrire comme :

$$H_{i,j} = \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \varphi_i(\vec{r}_1) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + V_n(\vec{r}_2) \right] \varphi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

- V_e : potentiel coulombien entre les électrons i et j
- V_n : potentiel coulombien dû aux noyaux.

On peut implémenter numériquement un processus d'intégration par quasi-Monte-Carlo sur un volume grand par rapport aux dimensions de la molécule et aux distances caractéristiques de décroissance des orbitales atomiques et calculer ainsi tous les éléments du hamiltonien. Ceci permettrait probablement d'obtenir des prédictions plus précises.

Remerciements

Je remercie Michel Caffarel du Laboratoire de Chimie et Physique Quantique de Université Paul Sabatier à Toulouse qui m'a orienté vers le modèle de Hückel pour les colorants.

5 Annexes

5.1 Masses molaires

Molécule	Masse molaire (g/mol)
Anisole	108,14
4-Chloroanisole	142,59
Éther diéthylique	74,12
Pipéridine	85,15
NCP	118,60

5.2 Températures de changement d'état

Molécule	Fusion (°C)	Ébullition (°C)
Anisole	-37	155
4-Chloroanisole	-18	198-202
Éther diéthylique	-116	34,6
Pipéridine	-7	106

5.3 Protocoles expérimentaux

5.3.1 Synthèse de la N-chloropipéridine

Il s'agit de la première partie de [6] adaptée à nos besoins :

Dans un erlenmeyer sous agitation et maintenu à 0°C contenant 3,6 g de pipéridine (42 mmol), on introduit goutte à goutte 2,4 mL d'acide acétique pur (42 mmol). On observe un dégagement de fumée blanche, il s'agit d'acide acétique en équilibre liquide/vapeur. On ajoute de la glace dans le milieu et au bout de deux minutes, on obtient un liquide incolore sans fumée. À ce stade, on a du pipéridinium et de l'acétate en solution.

On prépare ensuite un deuxième erlenmeyer dans lequel on introduit 9,68 g (44 mmol) de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ solide dilué dans 40 mL d'eau. On ajoute au goutte à goutte le contenu du premier erlenmeyer dans celui-ci. On obtient un mélange liquide laiteux.

Il faut ensuite procéder à l'extraction de la phase organique qui contient la NCP. On met le mélange dans une ampoule à décanter avec 15 mL de diéthylique et de l'eau saturée en NaCl pour accélérer l'extraction (très lente).

5.3.2 Chloration de l'anisole

Il s'agit de la seconde partie de [5] adaptée avec l'anisole et la NCP :

Dans un tricol sous agitation et maintenu à 0°C contenant 50 mL d'acide sulfurique à 96% (v/v), on introduit goutte à goutte 5 g d'anisole (46 mmol, en excès pour éviter la multi-chloration). On introduit au goutte à goutte

la NCP (ici les 42 mmol synthétisés au paravent dans de l'éther). On retire le bain et on laisse sous agitation pendant une heure. On a maintenant du pipéridinium, du 4-chloroanisole et de l'acide sulfurique dans les phases aqueuses et organiques.

Dans un bécher contenant de la glace (100 g) et de l'eau (150 mL), on verse avec précaution le mélange obtenu ce qui a pour effet de diluer l'acide.

On extrait ensuite la phase organique par lavage au diéthyléther. On a donc une phase organique contenant le 4-chloroanisole et les restes éventuels de NCP et d'anisole.

On neutralise la NCP de la même façon que l'on procède à son dosage, en introduisant la phase organique dans un bécher contenant dans de l'eau, KI et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ et un tampon acétate pour éviter de former de l'éventuel dichlore.

On extrait à nouveau la phase organique contenant l'anisole et le 4-chloroanisole.

On sèche la phase organique à l'aide de MgSO_4 . On filtre cette phase sur verre fritté et on la passe à l'évaporateur rotatif jusqu'à que la plus grande partie de l'éther soit éliminée.

Bibliographie

- [1] T. A. Nguyễn, *Introduction à la chimie moléculaire*, éd. Ellipses, 1998
- [2] P. Hiberty, T. A. Nguyễn, *Introduction à la chimie quantique*, Les Éditions de l'école polytechnique, 2008
- [3] J. J. Farrell, Journal of Chemical Education, vol. 62 (1985), p. 351-352, *The Absorption Spectra of a Series of Conjugated Dyes*
- [4] I. Fleming, *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, éd. Wiley, 2009
- [5] J. R. Lindsay Smith, L. C. McKeer, J. M. Taylor, Organic Synthesis, vol. 67 (1989), p. 222, *4-Chlorination of electron rich benzoid compounds*
- [6] G. P. Claxton, L. Allen, J. M. Grisar, Organic Synthesis, vol. 56 (1977), p. 118, *2,3,4,5-Tetrahydropyridine trimer*
- [7] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique Quantique*, éd. Hermann, 1988