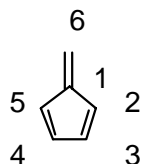


Application de la théorie de Hückel à l'étude de la réactivité chimique

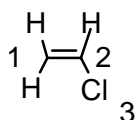
On donne les énergies des OM et les coefficients des OA dans les OM pour le fulvène. Les valeurs des énergies pour :

Fulvène :



Energies	1	2	3	4	5	6
$E_1 = \alpha + 2,115 \beta$	0,523	0,429	0,385	0,385	0,429	0,247
$E_2 = \alpha + \beta$	- 0,5	0	0,5	0,5	0	- 0,5
$E_3 = \alpha + 0,618 \beta$	0	- 0,601	- 0,372	0,372	0,601	0
$E_4 = \alpha - 0,254 \beta$	- 0,190	- 0,35	0,279	0,279	- 0,350	0,750
$E_5 = \alpha - 1,618 \beta$	0	0,372	- 0,601	0,601	- 0,372	0
$E_6 = \alpha - 1,8615 \beta$	0,663	- 0,439	0,153	0,153	- 0,439	- 0,356

1- Etude du chlorure de vinyle (ou chloroéthène).



Le tableau des coefficients des OA dans les OM selon Hückel est donné :

Energies	1	2	3
$E_1 = \alpha + 2,10 \beta$	0,113	0,238	0,965
$E_2 = \alpha + 0,93 \beta$	0,710	0,660	- 0,246
$E_3 = \alpha - 1,03 \beta$	0,695	- 0,713	0,094

- a-** Quelles formes résonnantes pouvez-vous proposer pour le chloroéthène ?
- b-** On peut considérer le système π du chloroéthène comme celui de l'éthène perturbé par l'atome de chlore.

Exercice

Quelles sont les orbitales moléculaires concernées dans le système π du chloroéthène ?

c- Quelle est l'effet de la présence de l'atome de chlore sur les niveaux d'énergie de l'éthène ?

Le chlore a-t-il un effet donneur ou accepteur ?

d- On définit selon Hückel la charge partielle π sur l'atome i par $q = -e \cdot \left(\sum_j n_j \cdot C_{i,j}^2 \right)$ où n_j

est le nombre d'électrons présent dans l'OM j et $C_{i,j}$ le coefficient des OA dans les OM.

Quelle charge nette obtenez-vous sur le carbone n° 1 et n° 2 et sur l'atome de chlore ?

Est-ce en accord avec un effet inducteur dû à l'atome de chlore ?

2- Le chlorure d'hydrogène réagit en solution avec le chlorure de vinyle, on obtient du 1,1-dichloroéthane.

a- Proposer un mécanisme pour cette réaction.

b- Le composé obtenu était-il prévisible par la théorie de Hückel ?

3- **Réactivité électrophile ou nucléophile.**

a- Fulvène.

i- Calculer la charge nette apparaissant sur le carbone 6 du fulvène. Montrer que ce résultat était prévisible simplement par l'écriture d'une formule mésomère.

ii- Dans l'hypothèse d'une réaction sous contrôle de charge, que donnerait l'attaque d'un réactif nucléophile sur le fulvène ?

iii- Toujours dans l'hypothèse d'un contrôle de charge, le fulvène peut-il présenter une réactivité nucléophile ?

Si oui, quels sont les atomes concernés par cette réactivité ?

b- Enols : Ethénol.

Le tableau des énergies et coefficients des OA pour l'éthénol et l'ion éthénolate sont donnés :

(l'oxygène est numéroté 3)

Ethénol	1	2	3
$E_1 = \alpha + 2,34 \beta$	0,16	0,38	0,88
$E_2 = \alpha + 0,77 \beta$	0,74	0,57	- 0,37
$E_3 = \alpha - 1,11 \beta$	0,66	- 0,73	0,19