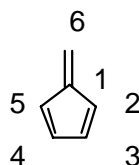


Energie de délocalisation

On donne les énergies des OM et les coefficients des OA dans les OM pour le fulvène, le cyclobutadiène, l'acroléine. Les valeurs des énergies pour :

1- 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

2- Buta-1,3-diène :

Energies	1	2	3	4
$E_1 = \alpha + 1,618 \beta$	0,37	0,6	0,6	0,37
$E_2 = \alpha + 0,618 \beta$	0,60	0,37	- 0,37	- 0,60
$E_3 = \alpha - 0,618 \beta$	0,60	- 0,37	- 0,37	0,60
$E_4 = \alpha - 1,618 \beta$	0,37	- 0,6	0,6	- 0,37

3- Acroléine : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ (atome d'oxygène numéroté 1)

Energies	1	2	3	4
$E_1 = \alpha + 1,88 \beta$	0,67	0,58	0,43	0,23
$E_2 = \alpha + \beta$	0,58	0	- 0,58	- 0,58
$E_3 = \alpha - 0,35 \beta$	0,43	- 0,58	- 0,23	- 0,66

Exercice

$E_4 = \alpha - 1,53 \beta$	0,23	- 0,58	0,66	- 0,43
-----------------------------	------	--------	------	--------

Les valeurs des énergies pour les molécules de cyclobutadiène, d'hexatriène, d'octatétrène, de cyclooctatétrène, de benzène, d'éthylène et de méthanal sont données :

	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7	E_8
Cyclobutadiène	$\alpha+2\beta$	α	α	$\alpha-2\beta$				
Hexa-1,3-triène	$\alpha+1,8\beta$	$\alpha+1,25\beta$	$\alpha+0,45\beta$	$\alpha-0,45\beta$	$\alpha-1,25\beta$	$\alpha-1,8\beta$		
Octa-1,3,5,7-tétrène	$\alpha+1,88\beta$	$\alpha+1,53\beta$	$\alpha+\beta$	$\alpha+0,35\beta$	$\alpha-0,35\beta$	$\alpha-\beta$	$\alpha-1,53\beta$	$\alpha-1,88\beta$
Cycloocta-1,3,5,7-tétrène	$\alpha+2\beta$	$\alpha+1,41\beta$	$\alpha+1,41\beta$	α	α	$\alpha-1,41\beta$	$\alpha-1,41\beta$	$\alpha-2\beta$
Benzène	$\alpha+2\beta$	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta$	$\alpha-\beta$	$\alpha-\beta$	$\alpha-2\beta$		
Ethylène	$\alpha+\beta$	$\alpha-\beta$						
Méthanal	$\alpha+1,62\beta$	$\alpha-0,62\beta$						

- 1- Construire le schéma des orbitales moléculaires HO et BV du fulvène.
- 2- Pour chaque molécule, calculer l'énergie totale ϵ_w du système d'électron π dans l'état fondamental en fonction de α et β . Comparer ϵ_w à l'énergie ϵ'_w que l'on obtiendrait dans le cas d'un système à liaisons localisées (identiques à plusieurs liaisons de l'éthylène ou du méthanal).
- 3- Dans toute la suite, on appellera énergie de délocalisation (ou de conjugaison) la différence $\Delta\epsilon_{\text{déloc}} = \epsilon_w - \epsilon'_w$. Examiner le signe de $\Delta\epsilon_{\text{déloc}}$ dans les substances proposées. Conclure en ce qui concerne l'effet de conjugaison sur la stabilité d'un système d'électrons.
- 4- Energie de résonance :

On appelle énergie de résonance la différence $\Delta\epsilon_{\text{rés}} = \epsilon_w - \epsilon''_w$ entre l'énergie totale ϵ_w de ce système dans son état fondamental et l'énergie ϵ''_w d'un système conjugué linéaire comportant le même nombre de carbones.

Suivant une définition introduite par Hückel, le système cyclique d'énergie ϵ_w est dit :

- aromatique si $\Delta\epsilon_{\text{rés}} < 0$;
- non aromatique si $\Delta\epsilon_{\text{rés}} = 0$;
- antiaromatique si $\Delta\epsilon_{\text{rés}} > 0$.