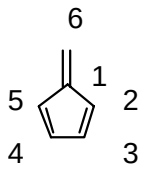
Application de la théorie de Hückel à l'étude de la réactivité chimique

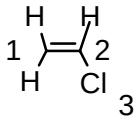
On donne les énergies des OM et les coefficients des OA dans les OM pour le fulvène. Les valeurs des énergies pour :

Fulvène :



Energies	1	2	3	4	5	6
$E_1 = \alpha + 2{,}115\ \beta$	0,523	0429	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.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 6 pages.

Quelles sont les orbitales moléculalires 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 le sur 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

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 6 pages.