

455 = Appl. Chimie de la méthode de Hückel

1) Hückel (Hückel, Δ, résolu, on en NRS) Futuri, DA, sélectivité, méca Q
 Prop des syst. π expliquées / Hückel + réactivité.

2) On d. 1 syst. π (éthène, butadiène) par ce Hückel + NRS
 Hückel simple → approximation ⇒ domaine d'application limitée
 à Ca déterminate syst. π ⇒ syst. π conjugués (Hückel!)
 Les autres en X long, réactivité, la nature

I) Etude des prop. d'1 syst. π conjugué.

1) Stabilité

1) délocalisation de l'électronique → syst. linéaire + cycloq.
 2) Enthalpies d'hydrogénéation du cyclohexène, benzène, ... (chaque p 184 + Schéma (numéro 3 p 199).

Def° NRS de résonance (Hückel + Energie de délocalisation)
 avec Hückel : Calcul de 11 NRS de 3 éthylène de l'hexatriène or
 délocalisation (Hückel) : Energie < Hexatriène < 3 x Ethylène
 ⇒ Aromaticité
 = 4n+2e- π délocalisés sur plans du cycle plan.
 Hétérogénéité à permis de comprendre l'aromaticité.

II: Syst. π → Visibles RMN et π conj. vis. en UV-vis.

2) Spectroscopie UV-visible

3) Spectre β-conotène (ou chlorophylle) → λ max dépend de la
 long. chaîne + autre structure n°E + longueur long. chaîne
 Appliqué = TP colonne spinosa (λ = 450nm < λc ≈ 440-610 nm).
 Annex T ac la long. de la chaîne → Effet bathochrome.
 Hückel → Formule de Coulson (E) + diagramme associé.
 Hückel → Présence du conjugué + T conj. chaîne → Effet B
 Hückel → Présence du conjugué + T conj. chaîne → Effet B
 5) Énergie λmax = f(1/ΔE(Hückel)) - chaque p 199 - Transito π → Effet B

II: à autre prop. lié à absorption de lum / syst. π.

3) Théorèmes de C=C

Exemple - Règles : Egend → E+ / absorption de photons -
 Format qui retient l'important peut être / croissant inter-système.
 T à l'absence de vie limitée → Etat fondamentaux.
 + Polarité isomérisation (dég.).

Def indice de réfr. + harmonique (+ gain de E de Egend)
 0,55 < 0,71

A2) Exemples + Calcul.
 B9: L'exciter dans particulier la permittivité or permet la nature.

II: Application majeure = X eng. pr étude de réactivité.

II) Etude de la réactivité d'1 syst. π conj.

* Exemple = Anneléine → BV = E₀ (Buckner p 295) + conjugation
 Hückel Anneléine → BV = E₀
 Contrôle de chg vs contrôle catalytique - Def° chg nette.

* 5) Addition 1,2 vs 1,4 (sum α - énergie) - chg nette, Hückel +
 justification sélectivité. → chg = 0, orb = C.

(U) Bilan - Hückel = absence infes = simple + accessible NS eng
 prévalent q' tr (exple = Ethylène - E_{état} = E_{état} = faux !!)

7 1 autre méthode = Hückel tendue (Hoffman A153) = 0 juste
 (sur = DA)

Rappel : Hückel = (1931) simple.

* Q syst. π or Haa = α = int. coulombienne, Hab = 0 si atomes β liés
 or Hab = β si atomes voisins - Sij = 1 si i = j, Sij = 0 sinon.

* Règles du det séculaire Δ = 0 On écrit les eq° séculaires
 (= 0) or on pose la matrice (Ca, Cb) avec Hii - E = termes diagonaux
 or Hii - ES = non diagonaux
 Haa = NRS d'1 e- occupant si Haa = 0 or e- isolé = NRS à fournir
 par arracher 1 e- à Xa or échanger à e₀ (Haa < 0)

Hab = norme genre de la 2e A-B (lié à S_{ab}) Hab < 0.
 * App: B9 (e- ne peuvent être chp de voisins immobiles = ombre-nyx)
 or en présence de H_{ab} (E_{conj}) on s'expl. du tel d'étude
 orbitaire: la p₀ d'onde polyélect = π de P₀ onde monoélect p₀.

LCMO = φ_i = Σ C_{ij} X_j Or i = combi. linéaire d'1 DA.
 On veut C or E ⇒ calculs φ = CaX_a + CbX_b or Hφ = Eφ
 ⇒ CaHaa + CbHab = E(Ca + CbS) or CaHab + CbHbb = E(CaS + CbS)

* Δ = 0 ⇒ E₊ et E₋ (E₊ < E₋) or on remplace E. du eq° séculaires
 ⇒ Ca et Cb + condition de normalisation (C_a² + C_b² = 1) ⇒ C_a = X_a(Ca + X_b C_b (E₊) or C_b = X_b(Ca + X_a C_b (E₋))

* Hétéroatomes: α_n = α + β_n
 Exple méthanol det séculaire n = (α - E) / β. ⇒ E₊ or E₋ or
 φ₊ (+ dev. sur O) or φ₋ (+ dev. sur C) ⇒ diag Hii (ort dev. sur O et C).