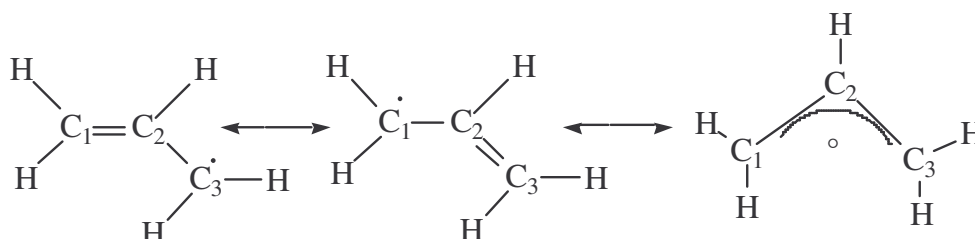


Troisième série

Exercice 1 : radical allyle

On considère le radical allyle :



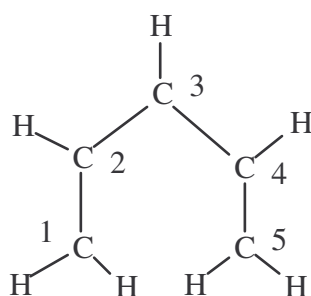
(N. B. les OM π pointent perpendiculairement à la figure)

- a) Construire, dans le cadre de la méthode dite "Hückel Simple", le déterminant séculaire correspondant à cette molécule.
- b) En posant $x = (\alpha - E)/\beta$, on obtient une équation en x très simple, dont on calcule les racines. Calculer les valeurs de l'énergie E .
- c) Calculer les coefficients des OM. Quelle est la nature de chaque OM obtenue?
- d) **L'énergie de conjugaison** s'obtient en comparant l'énergie calculée selon Hückel, à un système de référence. Deux cas sont à considérer :
 - i) le système comporte un nombre pair N d'atomes en conjugaison. On compare son énergie calculée à celle de $N/2$ molécules d'éthylène isolées. L'énergie de Hückel de l'éthylène est de $2\alpha + 2\beta$ (2 électrons dans un OM liante d'énergie $\alpha + \beta$).
 - ii) le système comporte un nombre impair N d'atomes en conjugaison. On compare son énergie à celle de $(N-1)/2$ molécules d'éthylène plus l'énergie d'une OA porteuse d'1 électron, soit α .

Quelle sont les énergies de conjugaison du radical allyle (3 électrons π), du cation allyle (2 électrons π) et de l'anion allyle (4 électrons π). Justifier ces résultats.

Exercice 2

On considère le radical pentadiényle comportant 5 électrons π (les OA π sont orthogonales au plan de la figure) :

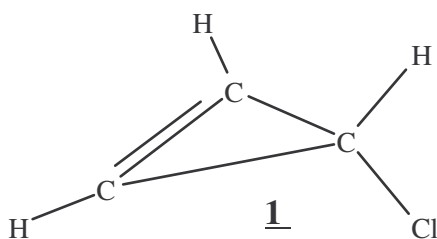


- a) En s'aidant de la symétrie du motif, donner la forme de la plus haute OM occupée de 1 sachant que cette OM est *non liante*.
- b) Les énergies des OM π sont : $E_1 = \alpha + 1,732\beta$; $E_2 = \alpha + \beta$; $E_3 = \alpha$; $E_4 = \alpha - \beta$; $E_5 = \alpha - 1,732\beta$. Calculer l'énergie de l'anion pentadiényle.
- c) En vous aidant de la forme analytique de l'énergie des OM, du type $E = \alpha \pm k\beta$, montrer que tout polyène de rang impair possède une OM d'énergie α .
- d) Comparez cette énergie à celle de l'anion cyclopentadiényle $C_5H_5^-$ dont on obtient aisément les énergies des OM par construction graphique ($\cos 36^\circ = 0,81$). Quelles conclusions en tirez-vous?

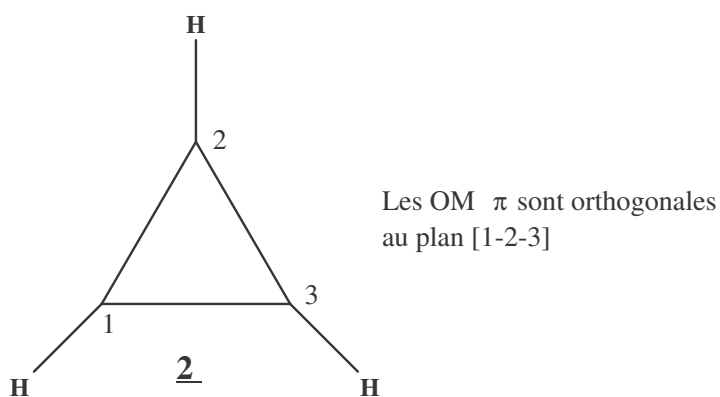
Exercice 3

Le cation CH_3^+ est plan, et possède une OA 2p du carbone vide. Cette propriété est également observée pour les espèces cationiques du type R_3C^+ .

En milieu polaire, $C_2H_5/H_2O/H^+$, par exemple, la molécule 1,



après perte de Cl^- , conduit à une espèce cationique 2, plane.



dans 2, on constate que les 3 atomes de carbone sont équivalents.

- Quelle est la structure de ce cation? Combien d'électrons π sont concernés? Expliquer cette équivalence à l'aide de formules de Kékulé.
- Ecrire et résoudre le déterminant séculaire correspondant à cette espèce, en posant $x = (\alpha - E)/\beta$.
- Vérifier que la construction graphique de Frost donne le même résultat.
- Donner la forme qualitative des OM associées aux racines de l'énergie
- Quelle est l'énergie de l'espèce cationique 2? Comparer la à celle de l'éthylène (même nombre d'électron π) et à celle du cation allyle, correspondant au système $C_3H_5^+$ ouvert. Peut-on dire que le cation cyclopropényle est aromatique ?
- On examine maintenant le système π correspondant à l'anion cyclopropényle, (4 électrons π), que peut-on dire de l'énergie totale ? Comparer la à celle de l'anion allyle (4 électrons). Cet anion est-il aromatique?

Exercice 4

- Calculer les énergies des OM π du benzène et de l'anion cyclopentadiényle.
- Donner l'énergie de résonance du benzène en se référant à trois liaisons π de l'éthylène.
- Calculer l'énergie de résonance de l'anion cyclopentadiényle en prenant comme référence deux liaisons π de l'éthylène et un carbone isolé porteur de deux électrons. Comparer avec le benzène.