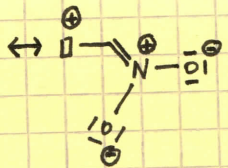
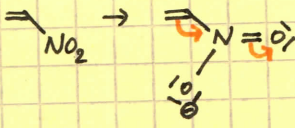


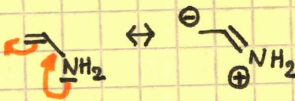
HÜCKEL

Hü

Effet mésomère : - attracteur :



- donneur :



Effet inductif : - attracteur : $\text{C} \rightarrow \text{Cl}$

- donneur : $\text{C} \leftarrow \text{Li}$

Bilan : Effet mésomère > effet inductif SAUF halogénures!

Acte élémentaire : un seul ET!

Contrôle cinétique : $\frac{k}{k'}$ T basse!

Contrôle thermo $\frac{K}{K'}$ T élevée!

Orbitales frontières:

Interactions possibles pour des DE faibles + recouvrement favorable.
à 0 ou 1 e⁻ d'intérêt!

→ HO et BV des réactifs, on étudie celle avec le DE le plus faible.

HO haute en énergie → bon Na⁺

BV basse en énergie → bon E⁺

OA: I fit d'onde monoélectronique

$$\text{OA: } \varphi = \sum_i^m \sum_j^m \chi_i \rho_{ij}$$

Ψ : fit d'onde polyélectronique : $\Psi = \prod_i^m \varphi_i$

$$E_{\text{totale}} = \sum_i^m E_i$$

Interaction 1e1 2OA

$$\phi = P_1 X_1 + P_2 X_2$$

$$\hat{H}\phi = E\phi \quad (\Rightarrow) \quad \hat{H}(P_1 X_1 + P_2 X_2) = E(P_1 X_1 + P_2 X_2)$$

$$\begin{cases} P_1(\alpha_1 - E) + P_2(\beta - ES) = 0 \\ P_1(\beta - ES) + P_2(\alpha - E) = 0 \end{cases}$$

α_1 : énergie de X_1 isolé } intégrales coulombiennes
 α_2 : X_2 isolé

S : intégrale de recouvrement

β : résonance $\beta < 0$

Méthode de Hückel simple:

$\rightarrow \Sigma \pi$ unique!

$\rightarrow$ Approximations: $\alpha_c = \alpha$ (Toujours pour C).

$\beta_{C-C} = \beta$ (C voisins, sinon $\beta = 0$)

$S = 0$ ⚠ forte approximation.

Obtention des valeurs propres : à placer sur le diagramme d'énergie

Coefficients devant la CLOA : taille des lobes!

Ordre de liaison: $O_L = \sum_m n_m P_{1,m} \cdot P_{2,m}$

↗ ↘
 ordre de dans coeff de ψ .
 d'OA m

Charge nette: $q_i = q_i^{(isolé)} - \sum_m n_m P_{i,m}^2$
1 si d'atome apporte 1e⁻

⚠ Calcul sur 1 atome!

Énergie totale: $E_T = \sum_m n_m E_m$