

Chapitre 4 : Méthode de Hückel simple et Méthode de Hückel étendue

4.1 Historique

La méthode de Hückel est un calcul simple Cère d'étudier les systèmes d'électrons π délocalisée des orbitales moléculaires dans le cadre de l'approximation LCAO.

Elle a joué un rôle historique important, et a été très utilisée pour calculer les orbitales moléculaires des moléculaires aromatiques ou, plus généralement, conjuguées planes ; c.à.d les moléculaires contenant des recouvrements latéraux.

La méthode a été publiée initialement par Hückel en 1930 pour l'étude de l'éthylène, et en 1931 pour le calcul des OM du benzène. Lennard-Jones l'a généralisée aux polyènes (1937). Coulson et Longuet-Higgins l'ont utilisée et diversifiée jusqu'en 1949. Mais durant et après la seconde guerre mondiale, l'apparition des calculs par ordinateur sa permis de faire des calculs plus quantitatifs (méthode de Hückel étendue, méthodes auto-cohérentes ...). Cependant la méthode est encore utilisée, surtout pour sa simplicité.

L'approximation consiste à simplifier l'hamiltonien moléculaire mono électronique écrit dans une base d'orbitales atomiques, il est paramétrisé selon l'hypothèse de séparation des électrons de type σ et des électrons de type π .

Hückel a montré en se basant sur cette hypothèse qu'il est possible de produire théoriquement certaines propriétés physico-chimiques, par exemple la réactivité d'un système conjugué.

4.2 Molécules Conjuguées

Un système conjugué est un ensemble d'atomes ayant des orbitales p_z dont le recouvrement latéral est non nul. Les systèmes les plus simples sont les ensembles alternés de simples et doubles liaisons (composés d'un enchaînement ($\pi - \sigma - \pi$) comme le butadiène, ou le benzène. Alors, les molécules conjuguées sont très courantes et correspondent généralement a une alternance de liaison σ et π

4.3 Choix des orbitales atomiques

Les orbitales atomiques sont les orbitales p qui entrent dans la constitution du système π . Chaque atome (C ou hétéroatome) qui participe à ce système par formation d'une double liaison ou par conjugaison fournit une orbitale p . Cas particulier : le groupement méthyle est considéré comme un atome unique pouvant se conjuguer au système π (hyperconjugaison).

A partir de n orbitales atomiques p , on obtient n orbitales moléculaires π sur lesquelles on répartit les électrons, à raison de 2 électrons (de spinsopposés) par orbitale. On obtient ainsi le diagramme des niveaux d'énergie.

4.4 Méthode de Hückel simple

On part de l'équation de Schrödinger stationnaire. On lui applique les approximation de Born-Oppenheimer et de champ moyen : cela nous permet d'écrire

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{h}_i$$

avec

$$\psi = \prod_i \varphi_i$$

et

$$E_{el} = \sum_i \varepsilon_i$$

Pour les OM φ_i , on utilise l'approximation LCAO. On a donc

$$\varphi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j$$

. En injectant Ça dans l'équation de Schrödinger mono-électronique, on projette sur les χ_k , et on tombe sur les équations séculaires (déterminant séculaire):

$$\sum_j^n c_{ij} h_{jk} = \varepsilon_i \sum_j^n c_{ij} S_{jk}$$

Où

$$\sum_j^n c_{ij} (h_{jk} - \varepsilon_i S_{jk}) = 0$$

La méthode de Hückel consiste à paramétriser les intégrales h_{jk} et S_{jk} . Elle est valable à condition qu'il n'y ait qu'une orbitale atomique par atome considéré. C'est le cas des polyènes, où la base considérée est alors la base des OA 2pz. On pose :

$H_{ii} = \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle = \alpha_i < 0$ appelée intégrale coulombienne. Elle représente l'énergie d'un électron dans une orbitale atomique p. Elle ne dépend que de l'atome i. Sa valeur diminue lorsque l'électronégativité de l'élément augmente.

$H_{jk} = \langle \varphi_j | h | \varphi_k \rangle = \beta_{jk} = 0$ si j et k ne sont pas adjacents

$H_{jk} = \langle \varphi_j | h | \varphi_k \rangle = \beta_{jk} < 0$ sinon (appelée intégrale de résonance). Elle représente l'énergie d'interaction entre les orbitales p des atomes i et j.

$S_{jk} = \langle \varphi_j | \varphi_k \rangle = \delta_{jk} = 1$, si $j = k$, 0 si $j \neq k$ (approximation la plus forte car pour qu'il y ait conjugaison il faut $S_{ij} \neq 0$)

La stratégie d'étudier cette méthode

- s'assurer de la planéité de la molécule
- Identifier les O.A participant au système π et déterminer le nbre d'électrons π
- Ecrire le déterminant séculaire
- Calculer les valeurs de ε_i en fonction des α et β
- Calculer les coefficients c_{ij} des O.M

Etude du radical Allyle par la méthode de Huckel simple.

1. Préciser la base d'O.A utilisée et le nombre d'é π .
2. Ecrire le déterminant séculaire.
3. Calculer les énergies et tracer le diagramme énergétique.
4. Calculer l'énergie totale du radical et celles du cation et de l'anion

correspondants

5. Quel est le système le plus stable et pourquoi ?
6. Calculer les coefficients et faire une représentation des O.M.
7. Calculer la distribution de charge et les ordres de liaison du système.
8. Calculer l'énergie de résonance du radical.
9. Calculer l'énergie de formation du radical.

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau suivant

i	λ_i	ε_i	c_{i1}	c_{i2}	c_{i3}
1	$-\sqrt{2}$	$\alpha + \sqrt{2}\beta$	0.5	0.707	0.5
2	0	α	0.707	0	-0.707
3	$\sqrt{2}$	$\alpha - \sqrt{2}\beta$	0.5	-0.707	0.5

A partir de ses résultats on peut calculer :

Valeurs propres

On définit les valeurs propres λ_i en fonction des énergies ε_i des OM par :

$$\lambda_i = \frac{\varepsilon_i - \alpha_C}{\beta_{CC}} \Leftrightarrow \varepsilon_i = \alpha_C + \lambda_i \beta_{CC}$$

Ceci revient à prendre α_C comme origine des énergies et $|\beta_{CC}|$ comme unité d'énergie. β_{CC} étant négatif, les valeurs propres varient en sens inverse des énergies.

Dans le cas des hydrocarbures :

- $\lambda_i > 0$ correspond à une OM liante
- $\lambda_i = 0$ correspond à une OM non liante
- $\lambda_i < 0$ correspond à une OM antiliante

L'énergie totale π , selon la formule suivante: $E^\pi = \sum_{i=1}^n n_i \varepsilon_i$

où :

n désigne le nombre d'OM occupées

n_i désigne le nombre d'électrons dans l'OM i

ε_i désigne l'énergie de l'OM i

On trouve dans ce cas

$$E_r^\pi = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

$$E_a^\pi = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

$$E_c^\pi = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

Indice de liaison π

L'indice de liaison π entre les atomes i et j est défini par :

$$p_{jk} = \sum_{i=1}^n n_i C_{ij} C_{ik}$$

- n désigne le nombre d'OM occupées
- n_i désigne le nombre d'électrons dans l'OM i
- C_{ij} et C_{ik} désignent les coefficients des atomes (des O.A. (j et k)) dans l'OM i

avec :

- $p_{jk} = 0$ pour une liaison σ (liaison simple)
- $p_{jk} = 1$ pour une liaison π (double liaison)
- $p_{jk} = 2$ pour deux liaisons π (triple liaison)

Pour le radical Allyle dans l'état fondamental on obtient :

$$p_{12} = 0.707$$

$$p_{23} = 0.707$$

Charges atomiques

- La charge électronique (la population électronique ou distribution de charge) sur l'atome j est définie par :

$$q_j = \sum_{i=1}^n n_i C_{ij}^2$$

- La charge nette est définie par :

$$Q_j = N_A - q_j$$

où N_A correspond au nombre de protons fournis par le noyau, c'est-à-dire au nombre d'électrons fournis par l'atome j au système π .

Remark On a : $Q_A = N_A - q_A$

Dans le cas du carbone $N_A = 1$

Par exemple, si l'atome est halogène, on a $N_A = 1$, en fin l'atome est un oxygène N_A peut vouloir 1 ou 2 comme nous le verrons ultérieurement

Pour le radical Allyle dans l'état fondamental on obtient :

$$q_1 = q_2 = q_3 = 1$$

$$Q_1 = Q_2 = Q_3 = 0$$

Remark A noter que :

Chaque carbone hybridé en sp^2 , participe pour un e^- au système π , donc $N_1 = N_2 = N_3 = 1$

$$\sum q_A = N_\pi$$

$$\sum Q_A = \text{La charge totale du système étudié}$$

- L'énergie de liaison π (l'énergie de formation du système π) se définit comme la différence entre l'énergie totale π et l'énergie des électrons pris dans les atomes isolés (c'est-à-dire α).
On trouve dans ce cas

$$E_f = E^\pi - 3\alpha = 2\sqrt{2}\beta$$

- L'énergie de délocalisation (ou énergie de résonance) compare l'énergie du système π conjugué avec l'énergie du même système où les liaisons sont localisées entre deux atomes ou sur un atome particulier
On trouve dans ce cas

$$E_{rés} = E^\pi - E_{c=c} - E_c = 0.828\beta$$

4.5 Hétéroatomes et Systèmes Conjugués

La présence d'une paire libre, d'1 électron célibataire ou de lacune électronique peut permettre de créer une conjugaison avec le système. Un atome donné peut participer avec 0, 1 ou 2 électrons.

4.5.1 Paramètres des atomes hétéroatomiques

L'intégrale coulombienne représente l'énergie de l'OA χ_i avant interaction, c'est donc un paramètre caractéristique de l'atome portant l'orbitale atomique. L'intégrale de résonance est caractéristique de la liaison entre les atomes i et j (ainsi évidemment quedes orbitales choisies). α_i et β_{ij} sont négatifs. Pauling et Wheland ont montré (1950) que l'on pouvait simplifier les calculs dans le cas de molécules hétéroatomiques en exprimant les intégrales coulombiennes et de résonance en fonction des paramètres du carbone et des électronégativité des atomes : on pose donc $\alpha_X = \alpha + h_X\beta$ et $\beta_X = k_X\beta$. On note en général $\alpha_C = \alpha$ et $\beta_{CC} = \beta$. On donne certains de ces paramètres ci-dessous

Paramètres de la méthode de Hückel		Intégrale coulombienne	Intégrale de résonance
Atome	Electrons	$\alpha_{CX} = \alpha + h_X\beta$	$\beta_{CX} = k_X\beta$
Carbone	1	$\alpha_C = \alpha$	$\beta_{CC} = \beta$
Oxygène	1	$\alpha_O = \alpha + \beta$	$\beta_{CO} = \beta$
Oxygène	2	$\alpha_O = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CO} = 0.8\beta$
Azote	1	$\alpha_N = \alpha + 0.5\beta$	$\beta_{CN} = \beta$
Azote	1	$\alpha_N = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CN} = \beta$
Azote	2	$\alpha_N = \alpha + 1.5\beta$	$\beta_{CN} = 0.8\beta$
Bor	0	$\alpha_B = \alpha - \beta$	$\beta_{BC} = 0.7\beta$
Soufre	1	$\alpha_S = \alpha + 0.2\beta$	$\beta_{CS} = 0.6\beta$
Soufre	2	$\alpha_S = \alpha + 0.5\beta$	$\beta_{CS} = 0.4\beta$
Fluor	2	$\alpha_F = \alpha + 3\beta$	$\beta_{CF} = 0.7\beta$
Chlore	2	$\alpha_{Cl} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CCL} = 0.4\beta$
Brome	2	$\alpha_{Br} = \alpha + 1.5\beta$	$\beta_{CBr} = 0.3\beta$
Methyle (modèle hétéroatomique)	2	$\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CMe} = 0.7\beta$

4.6 Polyènes

- Les polyènes linéaires sont des hydrocarbures conjugués non ramifiés de formule générale $C_{2n}H_{2n+2}$. Le polyène le plus simple est l'éthylène (C_2H_4), sur la base de la méthode de Huckel, Coulson a montré que l'énergie de l'orbitale j ($1 \leq j \leq n$) et le coefficient de l'atome i dans cette orbitale valent :

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{n+1}\right) \text{ et } j = 1, \dots, n$$

$$C_{jk} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{jk\pi}{n+1}\right) \text{ et } k = 1, \dots, n$$

n : désigne le nombre d'électrons du polyène

j : est le numéro de l'atome du carbone

k : désigne le numéro de l'O.M.

Une représentation géométrique simple, permettant de trouver rapidement les énergies, a été développée par Frost et Musulin. Elle consiste à introduire le polyène ouvert dans un cercle centré en α de rayon $2|\beta|$. On introduit le polyène de n atomes en utilisant un polygone à $2(n+1)$ cotés. On élimine les valeurs extrêmes des énergies situées au sommet et à la base du cercle et on obtient les valeurs d'énergies. Par exemple, dans le cas du Butadiène (4 carbones), on utilise un décacèdre. La 1^{ère} énergie E_1 correspond donc à la valeur $\alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{5}\right)$ soit $\alpha + 1,618\beta$

- Pour un polyène cyclique (ou annulènes) C_nH_n , l'étude systématique de ses cycles conduit aux formules générales en fonction de n carbone (électrons), on a

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi j}{n}\right) \text{ et } \begin{pmatrix} j = 0, 1, \dots, \pm \frac{n}{2} \text{ si } n \text{ pair} \\ j = 0, 1, \dots, \pm \frac{n-1}{2} \text{ si } n \text{ impair} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} C_{jk} = \frac{1}{\sqrt{n}} \exp\left(\frac{2\pi jk}{n}\right) \text{ et } k = 0, \dots, (n-1) \\ C_{jk} = \frac{1}{\sqrt{n}} \exp\left(\frac{2\pi j(k-1)}{n}\right) \text{ et } k = 1, \dots, n \end{pmatrix}$$

Ceci peut se retrouver en utilisant le cercle de Frost, valable pour les cycles plans C_nH_n : on place le polygone régulier dans un cercle centré en et de rayon 2, une pointe en bas : la projection orthogonale des sommets du polygone sur l'axe des énergies nous donne les valeurs des énergies des orbitales

4.7 Les systèmes non-planaires

Pour les molécules non-planaires, l'approximation simplificatrice de traiter les électrons séparément n'est pas possible, et tous les électrons de valence doivent être considérés.

Evidemment, les traitements semi-empiriques développés dans cette section sont également applicables au cas de molécules planaires. Ils représentent une nette amélioration des théories semi-empiriques construites pour les électrons ; ils permettent de traiter explicitement les effets des électrons de valence σ et β .

4.8 Méthode de Hückel étendue (Méthode d'Hoffman)

Contrairement à la méthode de Hückel, la méthode de Hückel étendue (extended Hückel, EH) qui fut popularisé par Roald Hoffmann dans l'années 1963 tient compte du recouvrement d'orbitales de manière plus rigoureuse. Cette méthode qui a connu un énorme succès pour l'étude tant des molécules organiques qu'organométalliques et même de composés de la chimie du solide.

C'est tout d'abord une méthode $\sigma+\pi$, Les O.M se développant sur la base des O.A de

valence des atomes de la molécule étudiée. La construction de ce déterminant se fait selon les approximations suivantes:

- S_{ij} calculée par O.A hydrogénoïdes en utilisant les formules proposées par Slater pour les O. des atomes polyélectroniques.
- $S_{ii} = 1$, car O.A normalisée.
- H_{ij} (β_{ij}), ils seront évalués à l'aide des formules Wolfsberg-Helmholtz, qui est :

$$H_{ij} = K.S_{ij} \left(\frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \right)$$

et $K =^{cte} = 1,75$ en pratique.

- Les termes H_{ii} (α_{ii}) seront estimés à partir des potentiels d'ionisation des atomes isolés. Par exemple pour le carbone, on utilisera les paramètres suivants
 - Pour l'orbitale 2s : $H_{ii} = -19,4$ e.v
 - Pour l'orbitale 2p : $H_{ii} = -10,7$ e.v

Remark Pour déterminer ces paramètres, en utilisant des données expérimentales (distances interatomiques, angles,...)

Exemple *Molécule d'application : l'éthylène*

Règles de Hückel

Un système plan, monocyclique, hydrocarboné, ayant $4n + 2$ électrons délocalisables possède une stabilité notable (caractère aromatique) et ces électrons sont délocalisés.

Un système plan, monocyclique, hydrocarboné ayant $4n$ électrons délocalisables possède

*) soit une instabilité notable (caractère anti-aromatique) et ces électrons ne sont pas délocalisés ;

*) soit est stable en structure non plane (caractère non-aromatique) et ces électrons ne sont pas toujours délocalisés.

4.9 La réactivité chimique dans le système conjugués

4.9.1 La réactivité des systèmes est fixée par la forme et les niveaux respectifs des orbitales frontières (O.F)

- La plus haute O.M. occupée H.O (H.O.M.O) en anglais : highest occupied molecular orbital. Traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons
- Un nucléophile attaquera l'atome de carbone portant la population électronique π la plus petite
- Le site préférentiel de substitution sur le cycle aromatique est l'atome qui possède le plus fort coefficient (en valeur absolue) pour l'orbitale HOMO.
- La plus basse O.M. vacante (inoccupée) B.V (L.U.M.O) en anglais : lowest unoccupied molecular orbital. Traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons.
- Un électrophile attaquera le plus facilement c.à.d, avec la barrière d'activation la plus faible où l'atome de carbone portant la population électronique π la plus grande
- Le site préférentiel de substitution sur le cycle aromatique est l'atome qui possède le plus fort coefficient (en valeur absolue) pour l'orbitale LUMO.

Déterminer la forme et l'E de ces orbitales permet de prévoir la réactivité de la molécule.

Conclusion *En conclusion, on pourra donc dire que la réactivité d'un système conjugué dépendra essentiellement du niveau énergétique de la H.O et de la B.V, on pourra ainsi limiter les calculs aux O.M de type π et π^**

Exemple *Substitution du pyridine*

Les populations électroniques et les charges nettes π sont données, en u.a:

$$\begin{array}{ll} Q_1^\pi = 1.195 & q_1^\pi = -0.195 \\ Q_2^\pi = 0.923 & q_2^\pi = 0.077 \\ Q_3^\pi = 1.005 & q_3^\pi = -0.005 \quad \text{électrophile} \\ Q_4^\pi = 0.95 & q_4^\pi = 0.05 \quad \text{nucléophile} \end{array}$$

Exemple *Substitution (nucléophile et électrophile) du naphthalène*

Cette molécule étant alternance, tous les atomes de carbone ont une charge nette nulle.

Pour étudier la substitution du naphthalène, on l'admet l'hypothèse de Fukui

4.9.2 Approximation des orbitales frontières

Cette approximation, introduite par Fukui, est basée sur les hypothèses suivantes :

1. L'état de transition est modélisé par un complexe formé par les réactifs.
2. La formation du complexe est représentée par un échange d'électrons entre :
 - HOMO du donneur (nucléophile)
 - LUMO de l'accepteur (électrophile)
3. La réaction la plus probable est celle qui correspond à la plus faible différence d'énergie entre HOMO et LUMO.
4. Les orbitales HOMO et LUMO interagissent par leurs lobes de même signe.
5. Les atomes les plus réactifs dans une molécule sont ceux qui possèdent les plus forts coefficients (en valeur absolue) pour l'OM concernée.

Example *Substitution (nucléophile et électrophile) du naphthalène*

- Pour ce type de réactivité (substitution électrophile), les électrons de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie jouent un rôle privilégié dans la réactivité, l'indice de réactivité à considérer la plus fort coefficient (en valeur absolue) pour l'orbitale HOMO.
- Pour ce type de réactivité (substitution nucléophile), le site d'attaque privilégié est celui qui aura le plus tendance à accepter une paire d'électrons du nucléophile, ce sera ayant la plus grand coefficient en valeur absolue, dans la première orbitale moléculaire vacante (LUMO).

Le calcul des coefficients de l'orbitale moléculaire du naphthalène sont données, en

u.a:

Atomes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
OM ₁	0.461	0.461	0.301	0.231	0.231	0.301	0.301	0.231	0.231	0.301
OM ₂	0	0	0.263	0.425	0.425	0.263	-0.263	-0.425	-0.425	-0.263
OM ₃	-0.347	0.347	-0.4	-0.174	-0.174	0.4	0.4	0.174	-0.174	-0.4
OM ₄	0.408	0.408	0	-0.408	-0.408	0	0	-0.408	-0.408	0
OM ₅	0	0	-0.425	-0.263	0.263	0.425	-0.425	-0.263	0.263	0.425
OM ₆	0	0	-0.425	0.263	0.263	-0.425	0.425	-0.263	-0.263	0.425
OM ₇	-0.408	0.408	0	0.408	-0.408	0	0	-0.408	0.408	0
OM ₈	0.347	0.347	-0.4	0.174	0.174	-0.4	-0.4	0.174	0.174	-0.4
OM ₉	0	0	0.263	-0.425	0.425	-0.263	0.263	-0.425	0.425	-0.263
OM ₁₀	-0.461	0.461	0.301	-0.231	0.231	-0.301	-0.301	0.231	-0.231	0.301

Les coefficients de l'orbitale HOMO du naphthalène suggère que la substitution électrophile se fera préférentiellement sur la position α (l'atome 3). L'expérience confirme ce résultat.

Les coefficients de l'orbitale LUMO du naphthalène suggère que la substitution nucléophile se fera préférentiellement sur la position α (l'atome 3).