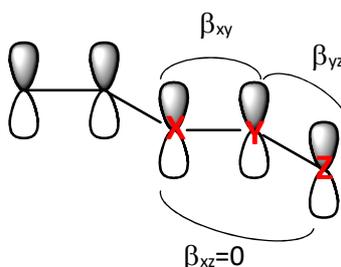


Méthode de Hückel simple

Calculs des orbitales π des molécules planes dites conjuguées – dans cette méthode, les orbitales moléculaires Ψ sont construites sur la base des φ_i des n orbitales atomiques p perpendiculaires au plan moléculaire qui y participent. On suppose donc que le système σ est indépendant du système π étudié. On néglige le recouvrement des orbitales atomiques voisines.

On introduit deux paramètres α et β dont on suppose qu'ils suffisent à décrire les énergies des orbitales moléculaires du système π : α est l'intégrale coulombienne qui correspond approximativement à l'énergie de l'orbitale atomique p de l'atome, β l'intégrale de résonance, négative qui est liée au recouvrement entre orbitales atomiques.

Ce recouvrement latéral des OA p se décrit de la manière suivante :



- Les intégrales (de Coulomb) du type $H_{ii} = \alpha_i (< 0)$ sont traitées comme des paramètres caractéristiques de l'atome porteur de l'orbitale φ_i
- Les intégrales (de résonance ou de transfert) du type $H_{ij} = \beta_{ij} (< 0)$ sont traitées comme des paramètres caractéristiques de la liaison entre l'atome porteur de l'orbitale φ_i et l'atome porteur de l'orbitale φ_j . Elles sont prises égales à 0 lorsque les atomes ne sont pas immédiatement voisins.

En pratique, les atomes sont le plus souvent des carbones. On abrège donc l'écriture $\alpha_c = \alpha$ et $\beta_{cc} = \beta$. Les paramètres α et β sont négatifs.

Les hydrocarbures insaturés cycliques comportant $4n+2$ électrons π (n entier positif), sont dits **aromatiques**.

La charge nette π portée par l'atome i correspond à ce qu'a gagné ou perdu l'atome par rapport à son état neutre :

$$Q_i = N_i - \sum_k^{N_{occ}} n_k c_{ik}^2$$

où N_i est le nombre d'électrons que l'atome i apporte au système p et n_k le nombre d'électrons dans l'orbitale moléculaire k . Les charges des atomes permettent de définir les sites d'attaque préférentielle au cours de réactions où interviennent des réactifs chargés.

L'indice de la liaison π est :

$$P_{ij} = \sum_k^{N_{occ}} n_k c_{ik} c_{jk}$$

Dont la valeur est en quelque sorte une expression de la « solidité » de la liaison π . Cette liaison est renforcée quand le produit $n_k c_{ik} c_{jk}$ est positif, et d'autant plus que sa valeur absolue est importante. Si au contraire ce produit est négatif, il y a entre les atomes un changement de phase et donc l'OM présente un caractère antiliant. Si l'un des coefficients est nul, l'OM est nonliante entre les atomes considérés.

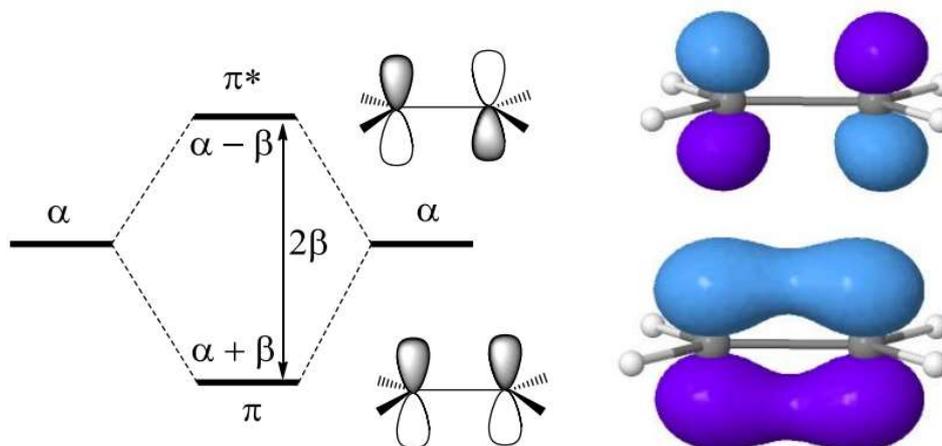
L'énergie de résonance est la différence entre l'énergie totale des électrons π d'un système conjugué (réel) et l'énergie qu'aurait le même système (fictif) en l'absence d'interaction des liaisons π et doublets.

L'estimation de la longueur de liaison est donnée par la formule empirique :

$$R_{ij} = 1,48 - 0,15 * P_{ij}$$

Les calculs Hückel peuvent être obtenus sur le site web <http://www.hulis.free.fr/>

Cas de l'éthylène :



$$Q_1 = 1 - 2 * c_{11}^2 = 1 - 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = 0 = Q_2; \text{ Pas de charge sur les carbones.}$$

$P_{12} = 2 * \frac{1}{\sqrt{2}} * \frac{1}{\sqrt{2}} = 1 = P_{21}$; Une liaison covalente π , représentée par le deuxième trait dans le schéma de Lewis.