

## Chapitre 4

### Molécules conjuguées Méthode de Hückel

#### 1.1. Approximations de Hückel pour les systèmes $\pi$ (méthode de Hückel simple)

Nous avons vu au chapitre IV.2 que la méthode C.L.O.A., où l'OM  $\Psi$  est prise sous la forme d'une combinaison linéaire d'OA :

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i$$

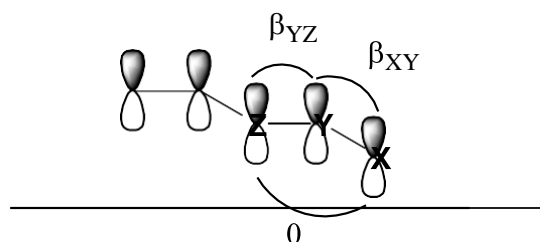
conduit, à l'aide de la méthode variationnelle, à la résolution d'un système d'équations en  $c_i$  dont le déterminant doit être nul :

$$\left| H_{ij} - ES_{ij} \right| = 0 \quad (1)$$

La méthode de Hückel dite *simple* s'applique aux systèmes  $\pi$  des molécules conjuguées, donc au calcul d'orbitales moléculaires  $\Psi$  construites sur la base  $\phi_i$  des  $n$  orbitales atomiques  $p_z$  qui y participent. Par rapport à la méthode de Hückel généralisée présentée au chapitre IV, elle consiste en un certain nombre d'approximations supplémentaires quant aux termes du déterminant de la relation (1).

### *Approximations et symbolisme de la méthode de Hückel simple*

i) Comme le recouvrement  $\pi$  est faible, on néglige  $ES_{ij}$  devant  $H_{ij}$ . ( $i \neq j$ ).



ii) Si les atomes  $i$  et  $j$  ne sont pas liés, on pose

$$H_{ij} = 0$$

iii) Si  $i$  et  $j$  sont liés, on pose  $H_{ij} = \beta_{XY}$ , paramètre ne dépendant que de la nature des atomes X et Y.

On pose en outre

$$H_{ii} = \alpha_X,$$

paramètre caractéristique de l'atome X. En pratique, les atomes X, Y etc. sont le plus souvent des carbones. On abrège donc, en ce qui les concerne, l'écriture selon

$$\beta_{CC} = \beta$$

$$\alpha_C = \alpha$$

Pour un système conjugué ne comportant que des carbones, ce déterminant se construit donc en portant :

$\alpha - E$  sur la diagonale principale

$\beta$  en position  $ij$  et  $ji$  si les atomes  $i$  et  $j$  sont liés

0 partout ailleurs.

Le calcul se poursuit par la résolution de l'équation (1) qui donne  $n$  valeurs de  $E$ . Chaque valeur  $E_k$  est reportée dans le système d'équations dont la solution fournit les coefficients  $c_{ik}$  de l'orbitale moléculaire  $\Psi_k$  correspondante. Il sera illustré dans les exemples qui suivent, où l'on pourra s'aider de la théorie des groupes de symétrie.

## 2-la strategie de la methode de huckel

\*s, assure de la planité de la molecule

\*identifier les OA participant au système  $\pi$  et determiner le nombre d  $e$   $\pi$

\*ecrire le determinant séculaire

\*calculer les n valeurs de E en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$  et determiner les  $C_{ij}$

### 3 Exemples<sup>1</sup> : éthylène

C'est le système  $\pi$  le plus simple possible, ne comportant que deux atomes 1 et 2 liés et donc

2 OA  $\phi_1$  et  $\phi_2$ . On a avec les approximations de Hückel :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

$$E_1 = \alpha + \beta$$

$$E_2 = \alpha - \beta$$

Les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  étant négatifs,  $E_1 < E_2$ . Ce calcul est analogue à celui effectué pour  $H_2$  au chap. IV. L'expression mathématique des OM est imposée par la symétrie et donne une orbitale  $\pi$  liante et une orbitale  $\pi^*$  antiliante :

$$\pi = \frac{\sqrt{2}}{2} (\phi_1 + \phi_2)$$

$$\pi^* = \frac{\sqrt{2}}{2} (\phi_1 - \phi_2)$$

