

IX. Modèle de Hückel

IX.1. Structure électronique du formaldéhyde H_2CO

1 - Etablir le système d'équations de Hückel de la molécule de formaldéhyde H_2CO . On donne :

$$\alpha_{\text{C}} = \alpha ; \alpha_{\text{O}} = \alpha + \beta ; \beta_{\text{CO}} = \beta \quad (\beta < 0)$$

- 2 - En déduire l'expression des deux niveaux d'énergie en fonction de α et β .
- 3 - En résolvant le système d'équations de Hückel et en utilisant la propriété de normalisation, déterminer l'expression des OM.
- 4 - Schématiser les deux OM, en indiquant leur caractère liant ou antiliant.
- 5 - Tracer le diagramme de corrélation du formaldéhyde.
- 6 - Calculer la densité électronique et la charge partielle portée par C et O dans l'état fondamental.
- 7 - Calculer l'indice de la liaison C–O.
- 8 - Comparer les charges et indices de liaisons π obtenus à partir des approximations Huckël et AM1 (obtenues dans l'exercice III.3). L'approximation de Hückel donne-t-elle une description satisfaisante de la topologie du nuage électronique π ?

IX.2. Structure électronique de la molécule d'ozone O_3

- 1 – Schématiser la molécule d'ozone en utilisant le formalisme de Lewis.
- 2 – Dénombrer le nombre d'électrons π apporté par chaque atome d'oxygène. En déduire le nombre total d'électrons π .
- 3 - Etablir le système d'équations de Hückel de la molécule d'ozone. On donne $\alpha_{\text{O}} = \alpha$ et $\beta_{\text{OO}} = \beta$. En déduire l'expression des deux niveaux d'énergie en fonction de α et β .
- 4 - Déterminer l'expression des OM et les schématiser en indiquant leur caractère liant ou antiliant.
- 5 - Calculer la charge partielle portée par chaque atome d'oxygène ainsi que les indices de liaisons.
- 6 – Ces résultats sont-ils en accord avec la représentation de Lewis de la molécule ?

IX.3. Structure électronique de molécules cycliques conjuguées

On se propose d'étudier trois molécules conjuguées ci-dessous à l'aide du modèle de Hückel :



Benzène



Pyridine



Pyrrole

On considère pour simplifier que tous les atomes de carbone sont équivalents ($\alpha = 0$ eV,

référence de l'énergie) et que toutes les liaisons C-C donnent la même valeur de β ($\beta = -1$ eV). Pour un hétéroatome X, $\alpha_X = \alpha + h_X|\beta|$ et $\beta_{XY} = k_{XY}|\beta|$. Dans le calcul, on utilise les paramètres h_X et k_{XY} suivants :

Atome X	h_X	Paire C-X	k_{XY}
C	0,00	C-C	-1,00
N divalent	-0,51	C-N2	-1,02
N trivalent	-1,37	C-N3	-0,89

Les OM obtenues sont données ci-dessous. Les énergies orbitales sont données en unités de β , relativement à α . Une valeur de -2,352 signifie que l'énergie est égale à $\alpha - 2,352|\beta|$.

Benzène

Energy -->	1	2	3	4	5	6
# Symbol	-2.000	-1.000	-1.000	1.000	1.000	2.000
1 C	-0.408	0.000	-0.577	0.000	0.577	0.408
2 C	-0.408	-0.500	-0.289	-0.500	-0.289	-0.408
3 C	-0.408	-0.500	0.289	0.500	-0.289	0.408
4 C	-0.408	0.000	0.577	0.000	0.577	-0.408
5 C	-0.408	0.500	0.289	-0.500	-0.289	0.408
6 C	-0.408	0.500	-0.289	0.500	-0.289	-0.408

Pyridine

Energy -->	1	2	3	4	5	6
# Symbol	-2.128	-1.179	-1.000	0.854	1.000	1.943
1 N	0.531	0.561	0.000	-0.542	0.000	0.330
2 C	0.421	0.184	-0.500	0.362	-0.500	-0.397
3 C	0.355	-0.356	-0.500	0.243	0.500	0.434
4 C	0.333	-0.603	0.000	-0.570	0.000	-0.447
5 C	0.355	-0.356	0.500	0.243	-0.500	0.434
6 C	0.421	0.184	0.500	0.362	0.500	-0.397

Pyrole

Energy -->	1	2	3	4	5
# Symbol	-2.352	-1.130	-0.618	1.112	1.618
1 N	0.718	0.558	0.000	-0.417	0.000
2 C	0.396	-0.075	-0.602	0.581	-0.372
3 C	0.293	-0.582	-0.372	-0.275	0.602
4 C	0.293	-0.582	0.372	-0.275	-0.602
5 C	0.396	-0.075	0.602	0.581	0.372

Pour les trois molécules :

- 1) Représenter les niveaux d'énergie des OM et y placer les électrons dans l'état fondamental. Donner sur le même schéma l'expression des énergies des OM en fonction de α et β . Reporter un schéma qualitatif de chaque OM.
- 2) Calculer les indices de liaison et les charges nettes et les reporter sur un schéma du squelette moléculaire. Les charges et indices de liaisons reproduisent-ils la symétrie de la molécule ?

- 3) Sur quelles liaisons se concentrent majoritairement les électrons π ? Le schéma de Lewis prépondérant de la molécule, s'il existe, est-il cohérent avec les résultats Hückel ?
- 4) Peut-on envisager une prédiction quant aux longueurs relatives des liaisons ?
- 5) Dans le cas de molécules contenant un hétéroatome, analyser l'effet inductif (ou mésomère) associé en examinant les charges nettes sur les atomes.
- 6) Quels sont les sites préférentiels d'attaque électrophile et nucléophile ?

IX.4. Structures électroniques Hückel et AM1 de la pyridine

On donne ci-dessous une partie des OM et les populations électroniques de la molécule de pyridine, obtenues à partir de l'approximation semi-empirique AM1.

- 1) Tracer un schéma des niveaux d'énergie des OM π . Représenter schématiquement les OM π .
- 2) Calculer la densité électronique et la charge nette portées par les OA π de chaque atome. Connaissant la charge atomique totale, en déduire la charge nette portée par les OA σ .
- 3) Calculer les indices de liaison π entre atomes adjacents.
- 4) Comparer les charges et indices de liaisons π obtenus à partir des approximations Hückel et AM1. L'approximation de Hückel donne-t-elle une description satisfaisante de la topologie du nuage électronique ?

ROOT NO.		8	9	10	11	12	13	14	15
		-16.586	-14.429	-14.359	-13.939	-12.544	-10.717	-10.645	-9.932
		5 A1	4 B2	1 B1	6 A1	5 B2	2 B1	7 A1	1 A2
s	C 1	-.2221	-.0443	.0001	.0708	.0334	.0003	.0790	.0000
Px	C 1	.0574	-.2561	.0003	.1830	-.0476	-.0009	-.2648	.0000
Py	C 1	.1576	-.3015	.0004	.2016	-.3150	.0004	.1083	.0000
Pz	C 1	.0000	-.0005	-.4348	.0001	.0000	-.1995	.0007	-.4917
s	C 2	.2393	-.0455	.0000	-.0693	-.0326	-.0001	-.0487	.0000
Px	C 2	.1625	.2640	-.0003	-.1493	.0599	.0010	.2948	.0000
Py	C 2	-.2933	-.3153	.0003	-.1667	.3524	-.0001	-.0131	.0000
Pz	C 2	.0000	-.0004	-.3456	.0001	.0000	.3680	-.0013	-.5081
s	C 3	-.2311	.0000	.0000	-.0014	.0000	.0000	-.0028	.0000
Px	C 3	-.0443	-.0039	.0001	.5400	.0144	-.0004	-.1476	.0000
Py	C 3	-.0020	.1139	-.0001	.0200	-.3876	.0000	-.0055	.0000
Pz	C 3	.0000	-.0004	-.3225	.0000	.0000	.6109	-.0020	.0001
s	C 4	.2392	.0454	-.0001	-.0694	.0326	-.0002	-.0487	.0000
Px	C 4	.1398	-.2402	.0002	-.1610	-.0858	.0010	.2930	.0000
Py	C 4	.3047	-.3338	.0004	.1555	.3471	.0001	.0348	.0000
Pz	C 4	.0000	-.0004	-.3456	.0001	.0000	.3678	-.0012	.5083
s	C 5	-.2220	.0444	.0000	.0708	-.0333	.0003	.0790	.0000
Px	C 5	.0694	.2779	-.0003	.1971	.0708	-.0009	-.2561	.0000
Py	C 5	-.1525	-.2819	.0002	-.1871	-.3107	-.0004	-.1276	.0000
Pz	C 5	.0000	-.0005	-.4348	.0001	.0000	-.1996	.0007	.4917
s	N 6	.2580	-.0001	-.0001	-.1667	.0000	-.0012	-.3377	.0000
Px	N 6	-.0516	-.0028	.0001	.4019	-.0103	.0021	.6380	.0000
Py	N 6	-.0023	.0807	-.0001	.0148	.2809	.0001	.0236	.0000
Pz	N 6	.0000	-.0006	-.5282	.0001	.0000	-.5258	.0017	-.0001
s	H 7	-.1515	.0002	.0001	.4426	.0000	-.0006	-.1694	.0000
s	H 8	-.2303	.2750	-.0004	-.1651	.2830	.0004	.1304	.0000
s	H 9	.3553	.2912	-.0003	.0128	-.2714	.0005	.1392	.0000
s	H 10	.3551	-.2912	.0004	.0130	.2714	.0005	.1392	.0000
s	H 11	-.2302	-.2752	.0002	-.1648	-.2830	.0004	.1304	.0000

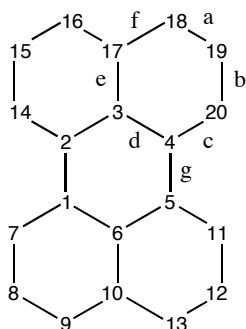
ROOT NO.		16	17	18	19	20	21	22
		.138	.278	2.791	3.517	3.759	3.841	3.974
		2 A2	3 B1	4 B1	8 A1	9 A1	6 B2	7 B2
s C	1	.0000	.0000	.0000	-.3403	.1413	.1439	-.3449
Px C	1	.0000	.0000	.0000	.1854	.1985	-.0428	-.2328
Py C	1	.0000	.0000	.0000	-.0525	-.1087	-.2688	-.0688
Pz C	1	.5084	.2795	.4390	.0000	.0000	.0000	.0000
s C	2	.0000	.0000	.0000	.1945	-.0121	-.0423	.3619
Px C	2	.0000	.0000	.0000	.0448	.2534	.0513	-.2340
Py C	2	.0000	.0000	.0000	-.0247	-.1198	-.3387	-.0960
Pz C	2	-.4914	.3196	-.3786	.0000	.0000	.0000	.0000
s C	3	.0000	.0000	.0000	-.1544	.2505	-.0007	.0004
Px C	3	.0000	-.0001	.0000	.0644	.3939	.0128	-.0055
Py C	3	.0000	.0000	.0000	.0023	.0139	-.3556	.1532
Pz C	3	-.0004	-.6279	.3586	.0000	-.0001	.0000	.0000
s C	4	.0000	.0000	.0000	.1945	-.0115	.0427	-.3623
Px C	4	.0000	.0000	.0000	.0429	.2434	-.0266	.2405
Py C	4	.0000	.0000	.0000	.0278	.1371	-.3423	-.0781
Pz C	4	.4920	.3188	-.3786	.0000	.0000	.0000	.0000
s C	5	.0000	.0000	.0000	-.3402	.1404	-.1441	.3450
Px C	5	.0000	.0000	.0000	.1811	.1897	.0617	.2376
Py C	5	.0000	.0000	.0000	.0660	.1224	-.2655	-.0510
Pz C	5	-.5079	.2803	.4391	.0000	.0000	.0000	.0000
s N	6	.0000	.0000	.0000	.2346	.0722	-.0003	.0001
Px N	6	.0000	-.0001	-.0001	.3435	.0407	.0034	.0096
Py N	6	.0000	.0000	.0000	.0127	.0015	-.1010	-.2541
Pz N	6	-.0004	-.4952	-.4464	-.0001	.0000	.0000	.0000
s H	7	.0000	.0000	.0000	.0749	-.5951	.0010	-.0005
s H	8	.0000	.0000	.0000	.3872	-.1137	-.3755	.1128
s H	9	.0000	.0000	.0000	-.2309	-.2199	-.2758	-.2649
s H	10	.0000	.0000	.0000	-.2308	-.2194	.2762	.2649
s H	11	.0000	.0000	.0000	.3873	-.1125	.3756	-.1130

NET ATOMIC CHARGES AND DIPOLE CONTRIBUTIONS

ATOM NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1	C	-.0725	4.0725
2	C	-.1814	4.1814
3	C	-.0932	4.0932
4	C	-.1814	4.1814
5	C	-.0725	4.0725
6	N	-.1386	5.1386
7	H	.1374	.8626
8	H	.1584	.8416
9	H	.1427	.8573
10	H	.1427	.8573
11	H	.1584	.8416

IX.5. Estimation des longueurs de liaison

Outre sa simplicité formelle, une des raisons historiques du succès de la méthode de Hückel vient du fait qu'elle permet d'estimer raisonnablement les longueurs de liaison des molécules organiques conjuguées. Ainsi, les longueurs de liaison théoriques des polycycliques conjugués telles que le pérylène schématisé ci-dessous reproduisent qualitativement les mesures expérimentales.



Valeurs expérimentales
des longueurs de liaison (Å) :

- a 1,370
- b 1,418
- c 1,397
- d 1,425
- e 1,424
- f 1,400

1) Indice et longueur de liaison

Les indices de liaison D_{pq} entre les atomes p et q ($p \neq q$) d'une molécule sont les éléments extra-diagonaux de la matrice densité du premier ordre. Plus D_{pq} est grand, plus la densité électronique est forte sur la liaison p-q, et donc plus la liaison est stabilisée. Il existe donc un lien direct entre la valeur de l'indice de liaison D_{pq} et la longueur de la liaison p-q, notée ℓ_{pq} . La comparaison avec les valeurs expérimentales a permis d'établir une relation semi-empirique entre longueur et indice de liaison :

$$\ell_{pq} = a + b \times D_{pq}$$

Sachant que les longueurs des liaisons C-C valent 1,34 Å dans la molécule d'éthylène et 1,39 Å dans la molécule de benzène, calculer les valeurs des coefficients a et b.

2) Orbitales moléculaires du pérylène

On donne ci-dessous les OM π occupées du pérylène obtenues par la méthode de Hückel.

Energy -->		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
#	Symbol	-2.588	-2.182	-1.879	-1.594	-1.532	-1.000	-1.000	-1.000	-1.000	-0.347
1	C	0.320	-0.140	-0.328	-0.244	0.114	0.000	0.000	0.000	0.389	0.214
2	C	0.320	0.140	-0.328	-0.244	-0.114	0.011	-0.362	0.138	0.039	-0.214
3	C	0.339	0.296	0.000	-0.097	0.000	0.211	-0.362	-0.241	-0.234	0.000
4	C	0.320	0.140	0.328	-0.244	0.114	0.000	0.000	0.000	-0.389	0.214
5	C	0.320	-0.140	0.328	-0.244	-0.114	-0.011	0.362	-0.138	-0.039	-0.214
6	C	0.339	-0.296	0.000	-0.097	0.000	0.346	0.323	0.095	0.234	0.000
7	C	0.170	-0.148	-0.289	-0.048	0.289	-0.357	0.039	-0.233	0.117	0.289
8	C	0.119	-0.184	-0.214	0.167	0.328	-0.357	0.039	-0.233	-0.272	-0.114
9	C	0.138	-0.252	-0.114	0.315	0.214	0.000	0.000	0.000	-0.389	-0.328
10	C	0.237	-0.367	0.000	0.335	0.000	0.357	-0.039	0.233	-0.117	0.000
11	C	0.170	-0.148	0.289	-0.048	-0.289	-0.357	0.039	-0.233	0.117	-0.289
12	C	0.119	-0.184	0.214	0.167	-0.328	-0.346	-0.323	-0.095	0.156	0.114
13	C	0.138	-0.252	0.114	0.315	-0.214	0.011	-0.362	0.138	0.039	0.328
14	C	0.170	0.148	-0.289	-0.048	-0.289	-0.200	0.000	0.378	-0.117	-0.289
15	C	0.119	0.184	-0.214	0.167	-0.328	-0.211	0.362	0.241	-0.156	0.114
16	C	0.138	0.252	-0.114	0.315	-0.214	-0.011	0.362	-0.138	-0.039	0.328
17	C	0.237	0.367	0.000	0.335	0.000	0.200	0.000	-0.378	0.117	0.000
18	C	0.138	0.252	0.114	0.315	0.214	0.000	0.000	0.000	0.389	-0.328
19	C	0.119	0.184	0.214	0.167	0.328	-0.200	0.000	0.378	0.272	-0.114
20	C	0.170	0.148	0.289	-0.048	0.289	-0.200	0.000	0.378	-0.117	0.289

Calculer les indices D_{pq} des liaisons a-f indiquées sur le schéma moléculaire.

En utilisant la relation semi-empirique obtenue en 1), déduire les valeurs théoriques des liaisons a-f, et comparer aux valeurs expérimentales.

Solutions exercice III.3

Benzène

Energy -->	1	2	3	4	5	6
# Symbol	-2.000	-1.000	-1.000	1.000	1.000	2.000
1 C	-0.408	0.000	-0.577	0.000	0.577	0.408
2 C	-0.408	-0.500	-0.289	-0.500	-0.289	-0.408
3 C	-0.408	-0.500	0.289	0.500	-0.289	0.408
4 C	-0.408	0.000	0.577	0.000	0.577	-0.408
5 C	-0.408	0.500	0.289	-0.500	-0.289	0.408
6 C	-0.408	0.500	-0.289	0.500	-0.289	-0.408

Population Tables

~~~~~

##### Atoms

| # | Symbol | hX   | Electron Pop. | Net Charge |
|---|--------|------|---------------|------------|
| 1 | C      | 0.00 | 1.000         | 0.000      |
| 2 | C      | 0.00 | 1.000         | 0.000      |
| 3 | C      | 0.00 | 1.000         | 0.000      |
| 4 | C      | 0.00 | 1.000         | 0.000      |
| 5 | C      | 0.00 | 1.000         | 0.000      |
| 6 | C      | 0.00 | 1.000         | 0.000      |

##### Bonds

| i | j | X--Y | kXY    | Bond Order |
|---|---|------|--------|------------|
| 1 | 2 | C--C | -1.000 | 0.667      |
| 2 | 3 | C--C | -1.000 | 0.667      |
| 3 | 4 | C--C | -1.000 | 0.667      |
| 4 | 5 | C--C | -1.000 | 0.667      |
| 5 | 6 | C--C | -1.000 | 0.667      |
| 6 | 1 | C--C | -1.000 | 0.667      |

### Pyridine

| Energy --> | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| # Symbol   | -2.128 | -1.179 | -1.000 | 0.854  | 1.000  | 1.943  |
| 1 N        | 0.531  | 0.561  | 0.000  | -0.542 | 0.000  | 0.330  |
| 2 C        | 0.421  | 0.184  | -0.500 | 0.362  | -0.500 | -0.397 |
| 3 C        | 0.355  | -0.356 | -0.500 | 0.243  | 0.500  | 0.434  |
| 4 C        | 0.333  | -0.603 | 0.000  | -0.570 | 0.000  | -0.447 |
| 5 C        | 0.355  | -0.356 | 0.500  | 0.243  | -0.500 | 0.434  |
| 6 C        | 0.421  | 0.184  | 0.500  | 0.362  | 0.500  | -0.397 |

#### Population Tables

~~~~~

Atoms

#	Symbol	hX	Electron Pop.	Net Charge
1	N2	-0.51	1.195	-0.195
2	C	0.00	0.923	0.077
3	C	0.00	1.005	-0.0050
4	C	0.00	0.950	0.050
5	C	0.00	1.005	-0.0050
6	C	0.00	0.923	0.077

Bonds

i	j	X--Y	kXY	Bond Order
1	2	N2--C	-1.020	0.654
2	3	C--C	-1.000	0.668
3	4	C--C	-1.000	0.666
4	5	C--C	-1.000	0.666
5	6	C--C	-1.000	0.668
6	1	C--N2	-1.020	0.654

Pyrole

Energy -->		1	2	3	4	5
#	Symbol	-2.352	-1.130	-0.618	1.112	1.618
1	N	0.718	0.558	0.000	-0.417	0.000
2	C	0.396	-0.075	-0.602	0.581	-0.372
3	C	0.293	-0.582	-0.372	-0.275	0.602
4	C	0.293	-0.582	0.372	-0.275	-0.602
5	C	0.396	-0.075	0.602	0.581	0.372

Population Tables

~~~~~

## Atoms

| # | Symbol | hX    | Electron Pop. | Net Charge |
|---|--------|-------|---------------|------------|
| 1 | N3     | -1.37 | 1.653         | 0.347      |
| 2 | C      | 0.00  | 1.049         | -0.049     |
| 3 | C      | 0.00  | 1.125         | -0.125     |
| 4 | C      | 0.00  | 1.125         | -0.125     |
| 5 | C      | 0.00  | 1.049         | -0.049     |

# Bonds

| i | j | X--Y  | kXY    | Bond Order |
|---|---|-------|--------|------------|
| 1 | 2 | N3--C | -0.890 | 0.484      |
| 2 | 3 | C--C  | -1.000 | 0.767      |
| 3 | 4 | C--C  | -1.000 | 0.572      |
| 4 | 5 | C--C  | -1.000 | 0.767      |
| 5 | 1 | C--N3 | -0.890 | 0.484      |