

Annexe : Choix des paramètres pour un hétéroatome¹

Dans la méthode Hückel simple, l'hamiltonien n'étant pas explicité, les intégrales coulombiennes et les intégrales de résonance ne sont pas calculables et doivent être traitées comme des paramètres, notés α et β pour les atomes de carbone. Si un hétéroatome X intervient dans la conjugaison, son électronégativité sera différente de celle du carbone donc α_x sera différent de α . De même, la distance C-X diffère de la distance C-C et le recouvrement entre les OA de X et de C n'est pas nécessairement le même que le recouvrement entre les OA de 2 atomes de C, donc β_{C-X} sera différent de β . On prend généralement :

$$\alpha_x = \alpha + k\beta$$
$$\beta_{C-X} = h\beta$$

avec h et k qui sont des paramètres ajustables.

Les paramètres généralement conseillés sont les suivants :

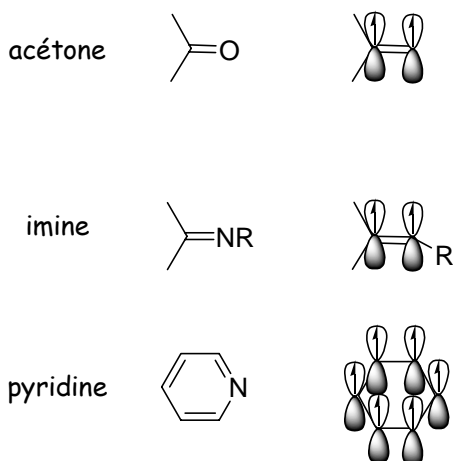
Atome ou groupement		Intégrale coulombienne	Intégrale de résonance
O	1 électron	$\alpha_O = \alpha + \beta$	$\beta_{C-O} = \beta$
	2 électrons	$\alpha_O = \alpha + 2\beta$	$\beta_{C-O} = 0,8\beta$
S	1 électron	$\alpha_S = \alpha + 0,2\beta$	$\beta_{C-S} = 0,6\beta$
	2 électrons	$\alpha_S = \alpha + 0,5\beta$	$\beta_{C-S} = 0,4\beta$
N	1 électron	$\alpha_N = \alpha + 0,5\beta$	$\beta_{C-N} = \beta$
	2 électrons	$\alpha_N = \alpha + 1,5\beta$	$\beta_{C-N} = 0,8\beta$
F		$\alpha_F = \alpha + 3\beta$	$\beta_{C-F} = 0,7\beta$
Cl		$\alpha_{Cl} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{C-Cl} = 0,4\beta$
Br		$\alpha_{Br} = \alpha + 1,5\beta$	$\beta_{C-Br} = 0,3\beta$
Me		$\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{C-Me} = 0,7\beta$

La contribution des hétéroatomes peut différer selon la molécule étudiée. Ainsi dans le formaldéhyde, l'oxygène contribue avec un électron au système π alors que dans le phénol, il apporte deux électrons. On pourra vérifier à l'aide des structures de Lewis qu'un atome engagé

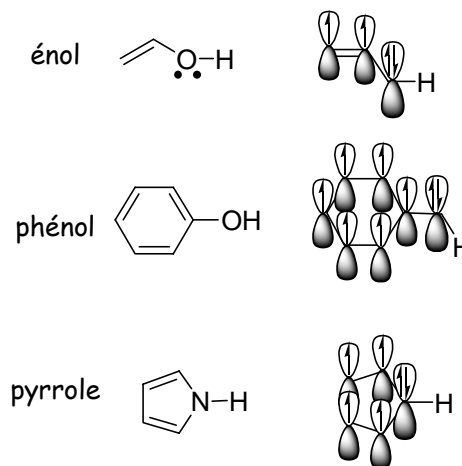
¹ Un hétéroatome est un atome différent du carbone possédant une orbitale p_z participant au système π .

dans une double liaison apporte un seul électron (comme un carbone engagé dans une double liaison pour l'éthylène ou le butadiène par exemple). Un hétéroatome uniquement engagé dans des liaisons simples apporte deux électrons, ces deux électrons constituent une paire libre n séparé du système π par une liaison σ (comme dans l'énol). L'azote, l'oxygène et le soufre peuvent apporter un ou deux électrons. Les halogènes, intervenant par une de leurs paires libres, apportent chacun deux électrons.

Hétéroatome donneur d'un électron



Hétéroatome donneur de 2 électrons

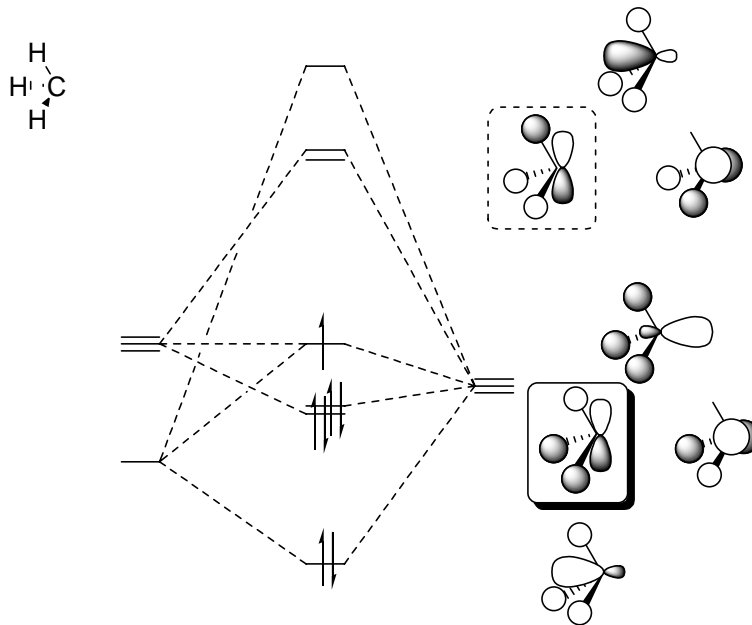


Se pose également la question des atomes chargés. L'électronégativité augmentant (resp. diminuant) quand l'atome porte une charge positive (resp. négative), l'intégrale coulombienne doit également être modifiée. Par exemple, dans le cas d'un carbocation, qui est plus électroattracteur qu'un atome de carbone, on utilise $\alpha_{C^+} = \alpha + 1,2 \beta$.

La présence du méthyle comme hétéroélément peut paraître surprenante. En effet, comment un groupe ne contenant que des liaisons σ peut-il se conjuguer avec un système π ?

Cela vient du fait que les orbitales $1s$ des hydrogènes et les orbitales de valence du carbone ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) se combinent pour donner les orbitales du "fragment" méthyle. Ces orbitales sont données ci-dessous à titre indicatif :²

² La construction des orbitales de fragment du groupe méthyle ne sera pas explicitée ici. Vous pourrez trouver toutes les explications dans les ouvrages fournis dans la partie bibliographique.



Parmi ces 7 orbitales, deux ont la bonne symétrie pour se recouvrir avec un système π ou une OA p_z (les deux OM encadrées). Dans un calcul Hückel, limité aux orbitales constituant le squelette π de la molécule, un méthyle peut donc être représenté par deux orbitales : l'une liante et doublement occupée, l'autre antiliante et vide. Cette dernière (encadrée en pointillés), plus éloignée du niveau α , a une influence plus faible. En la négligeant, on obtient le modèle hétéroatomique pour le "fragment" méthyle $\alpha_{\text{Me}} = \alpha + 2\beta$.