

Chapitre III : La théorie de Hückel

I/ Introduction

Les composés ayant un système π sont généralement plans et hybridés sp², donc toutes les liaisons σ sont dans le plan perpendiculaire à celui contenant les liaisons π (ou le système π).

De ce fait, les O.M. de type π se trouvent isolées et forment un ensemble indépendant des O.M. de type σ ; et suite à la délocalisation, elles peuvent donc induire quelques propriétés et donc une certaine réactivité.

II/ Méthode de calcul de Hückel simple.

1) Principe de la méthode :

- La méthode est basée sur l'application de la méthode variationnelle de combinaison linéaire des orbitales atomiques, qu'on a déjà vue au premier chapitre (théorie des orbitales moléculaires); seulement en ajustant les paramètres du déterminant séculaire.
- Les niveaux d'énergie moléculaires sont exprimés en fonction de deux paramètres, appelés α , l'énergie d'un électron dans une orbitale 2p et β , l'énergie d'interaction entre deux orbitales 2p (la mesure dans laquelle un électron est stabilisé en lui permettant de délocaliser entre deux orbitales).
- En outre, le procédé permet également de déterminer quelques propriétés : comme le calcul de la densité de charge pour chaque atome, la fraction d'ordre de liaison entre deux atomes de carbone, et l'ensemble moment dipolaire moléculaire.

Remarque : On note souvent $\alpha_C = \alpha$ et $\beta_{CC} = \beta$.

On donne certains de ces paramètres pour quelques hétéroatomes dans le suivant.

2) Rappels sur le déterminant séculaire:

Exemple d'application le radical allyle $CH_2=CH-CH_2$

C'est un système à 3 atomes et 3 électrons π ; le déterminant séculaire s'écrit de la manière suivante:

$$0 = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E & H_{23} - ES_{23} \\ H_{13} - ES_{13} & H_{23} - ES_{23} & H_{33} - E \end{vmatrix}$$

Dans l'approximation de Hückel, qui est valable quel que soit l'hydrocarbure conjugué :

- pour chaque atome de carbone, $H_{ii} = \alpha$: c'est l'intégrale coulombienne que l'on calcule pour l'atome seul en utilisant les approximations de Slater.
- si $i \neq j$, $H_{ij} = 0$, sauf si $i = j \pm 1$ (les deux atomes sont adjacents). Dans ce cas, $H_{ij} = \beta$: c'est l'intégrale de résonance, ou intégrale de recouvrement.
- $S_{ij} = 0$, si $i \neq j$; sinon il vaut 1.

Le déterminant devient alors :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow (\alpha - E) \times [2 \times \beta^2 - (\alpha - E)^2] = 0$$

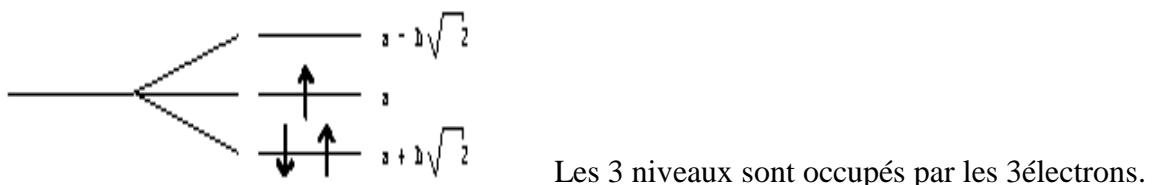
On constate que chaque ligne correspond à un atome participant à la conjugaison, que l'on attribue la valeur x à l'atome lui-même, la valeur 1 à un atome adjacent, et la valeur 0 à tout autre atome.

3) Résolution du déterminant et calcul des énergies et des fonctions d'ondes.

- La résolution du déterminant séculaire donne les trois valeurs propres de l'énergie, et qui sont :

$$E_1 = \alpha, \quad E_2 = \alpha - \beta\sqrt{2}, \quad E_3 = \alpha + \beta\sqrt{2}$$

- Le diagramme d'énergie aura donc l'allure suivante :



- L'énergie totale des électrons est donc :

$$E = 3\alpha + 2\beta\sqrt{2}$$

- Le calcul de l'énergie du radical, en le considérant constitué de la double liaison et d'un atome de carbone donne le résultat suivant :

$$E' = 3\alpha + 2\beta$$

- L'énergie de résonance (qu'on verra plus loin), ou de conjugaison vaut donc $E - E'$, soit

$$\Delta E = \beta(\sqrt{2} - 1) = 0,414\beta$$

- Détermination des coefficients ci des 3 orbitales moléculaires.

Il suffit de remplacer dans les équations du déterminant séculaire, E par les 3 valeurs propres successivement. La résolution du système en ci et en ajoutant la condition de normalisation des fonctions, donne les expressions des fonctions d'ondes relatives à chaque valeur propre :

$$\gg E = E_1$$

$$\psi_1 = \frac{\varphi_1 - \varphi_3}{\sqrt{2}}$$

$$\gg E = E_2$$

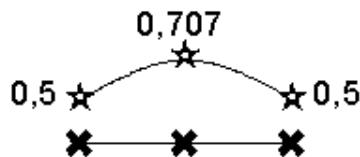
$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2\sqrt{2} + \varphi_3)$$

➤ $E = E_3$

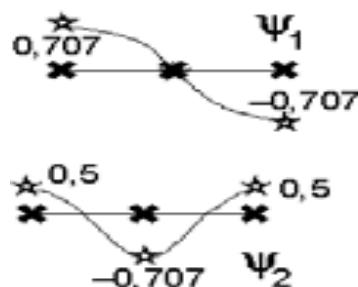
$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 \sqrt{2} + \varphi_3)$$

➤ Le dessin des OM.

On constate donc que la fonction correspondant à la plus basse énergie (ψ_3) est positive sur chaque atome de carbone, et donc sur toute la molécule. Cette fonction ne présente pas de zéro (nœud) sur la molécule. Graphiquement, on peut dessiner cet état de chose ainsi :



ψ_1 est une fonction qui présente un zéro (un nœud) sur un atome de carbone, et aucun zéro entre deux atomes consécutifs : c'est une fonction non liante. Par contre ψ_2 , qui s'annule deux fois (deux nœuds) sur la molécule et entre chaque atome de carbone, est une fonction antiliante.



III/ Les formules de Coulson

Coulson a montré qu'on peut calculer les énergies et les fonctions d'ondes des systèmes conjugués à partir des équations mathématiques tous simplement.

1) Polyènes linéaires.

Pour un polyène linéaire de formule C_nH_{n+2} , les niveaux d'énergie des polyènes conjugués comportant n atomes de carbone, ainsi que le coefficient de l'atome i ($1 \leq i \leq n$) dans l'orbitale j peuvent être calculés par la relation de COULSON :

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

$$c_j^i = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{ij\pi}{n+1}\right)$$

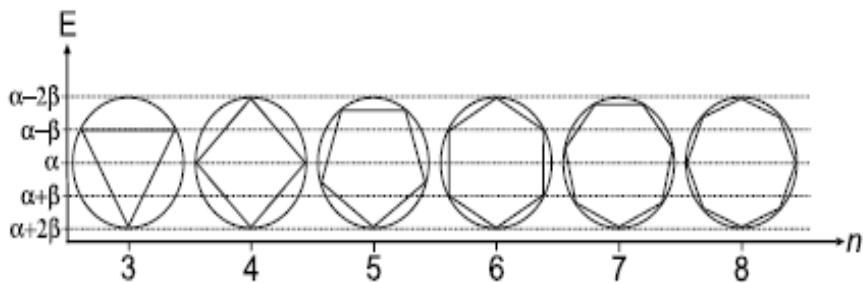
2) Polyènes cycliques

Pour un polyène cyclique C_nH_n , comme le benzène ; les niveaux d'énergie ainsi que les coefficients c_j sont calculés par les relations suivantes.

$$\epsilon_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i}{n}2\pi\right) \quad \begin{cases} -\frac{n-1}{2} \leq i \leq \frac{n-1}{2} \text{ si } n \text{ est impair} \\ -\frac{n}{2} \leq i \leq \frac{n}{2} \text{ si } n \text{ est pair} \end{cases}$$

$$c_{i,j} = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{n}} \sin\left(j \frac{i}{n} 2\pi\right) & \text{pour } j > 0 \\ \sqrt{\frac{2}{n}} \cos\left(j \frac{i}{n} 2\pi\right) & \text{pour } j \leq 0 \end{cases}$$

- 3) 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 α et de rayon 2β , une pointe en bas : la projection orthogonale des sommets du polygone sur l'axe des énergies nous donne les valeurs des énergies des orbitales comme c'est bien représenté sur la figure suivante.



- 4) Exemples d'applications :

➤ le butadiène :

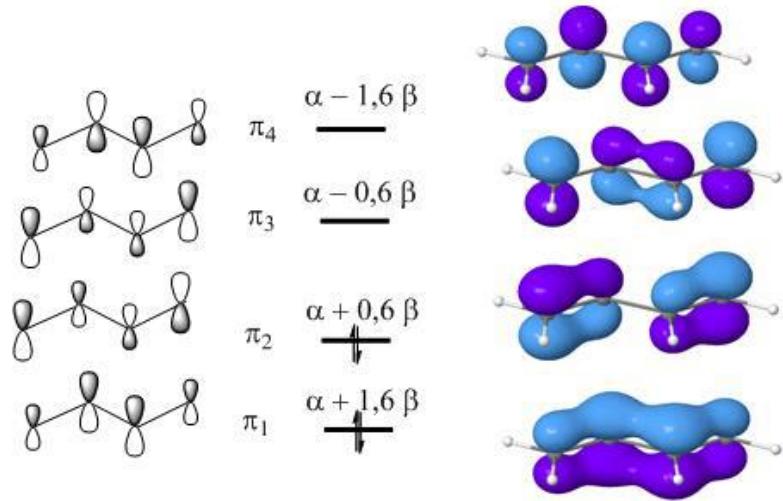
L'utilisation des formules de coulson pour les polyènes linéaires ($n=4$) donne 4 niveaux d'énergies, le diagramme d'énergie ainsi que leur orbitales moléculaires calculées sont représentées ci-dessous.

$$\pi_1 = 0,37 \phi_1 + 0,60 \phi_2 + 0,60 \phi_3 + 0,37 \phi_4$$

$$\pi_2 = 0,60 \phi_1 + 0,37 \phi_2 - 0,37 \phi_3 + 0,60 \phi_4$$

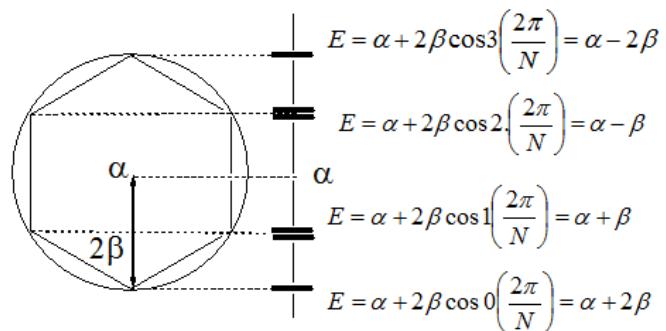
$$\pi_3 = 0,60 \phi_1 - 0,37 \phi_2 + 0,37 \phi_3 - 0,60 \phi_4$$

$$\pi_4 = 0,37 \phi_1 - 0,60 \phi_2 + 0,60 \phi_3 - 0,37 \phi_4$$



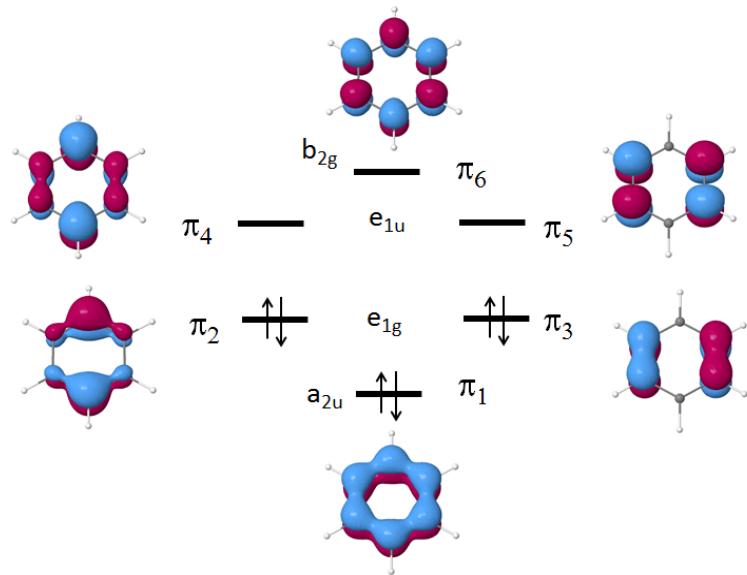
➤ le benzène

graphiquement le diagramme orbitalaire est obtenu en inscrivant le benzène dans le cercle de rayon 2β avec un sommet vers le bas, et dont le centre a pour ordonnée α . On projette ensuite les sommets sur un axe vertical : chaque projection correspond à un niveau d'énergie comme le montre la figure ci-dessous :



Le calcul montre l'existence de deux couples de niveaux dégénérés. On remarque aussi que le nombre de niveaux liants est toujours, par construction, en nombre impair, de la forme $(2n + 1)$, et que ces molécules ont donc une stabilité maximale quand ces niveaux sont remplis, avec par conséquent $(4n + 2)$ électrons.

L'allure des orbitales π calculées du benzène avec leur symétrie sont présentées dans le schéma suivant :



5) Propriétés des orbitales moléculaires :

De façon générale :

- Si le nombre d'atomes de carbone est pair, il en résulte $n/2$ OM. liantes et $n/2$ OM. antiliantes.
- Si le nombre d'atome est impair ; il existe toujours un niveau non liant d'énergie $E=\alpha$.
- A toute OM. d'énergie $\alpha + x\beta$ correspond un niveau $\alpha - x\beta$.
- Toutes les OM. de numéros impairs sont symétriques par rapport à un plan qui passe par le milieu de la chaîne carbonée.
- Toutes les OM. de numéros pairs sont antisymétriques par rapport à un plan qui passe par le milieu du polyène.

6) Allure des OM. des polyènes :

On peut dessiner de façon qualitative les OM. du système π des polyènes linéaires, en respectant les principes suivants :

- L'OM. la plus basse est totalement symétrique ; elle n'a aucun nœud.
- La suivante présente une inversion de signe (1 nœud)
- La seconde présente 2 inversions de signes (2 nœuds), etc..
- Le dernier doit présenter $(n-1)$ nœuds ou inversion (n étant le nombre d'atome de carbone).

Exemples : voir le butadiène plus haut.

IV/ Extension aux hétéroatomes

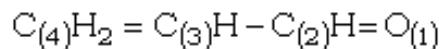
- La théorie d'Hückel est aussi applicable aux systèmes π des molécules contenant des hétéroatomes comme O, N, S, les halogènes, etc... On exprime, dans ce cas les intégrales coulombiennes et de résonance en fonction des paramètres du carbone et de l'électronégativité des atomes : et on pose donc :

$$\alpha_X = \alpha + h_X \beta \text{ et } \beta_X = k_X \beta.$$

h et k sont des paramètres donnés pour chaque type d'hétéroatomes. On donne certains de ces paramètres pour quelques hétéroatomes dans le tableau suivant.

Paramètres de la méthode de Hückel	Intégrale coulombienne	Intégrale de résonance
Carbone	$\alpha_C = \alpha$	$\beta_{CC} = \beta$
Oxygène à 1 électron	$\alpha_O = \alpha + \beta$	$\beta_{CO} = \beta$
Oxygène à 2 électrons	$\alpha_O = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CO} = 0.8\beta$
Azote à 1 électron	$\alpha_N = \alpha + 0.5\beta$	$\beta_{CN} = \beta$
Azote à 2 électrons	$\alpha_N = \alpha + 1.5\beta$	$\beta_{CN} = 0.8\beta$
Fluor	$\alpha_F = \alpha + 3\beta$	$\beta_{CF} = 0.7\beta$
Chlore	$\alpha_{Cl} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CCl} = 0.4\beta$
Brome	$\alpha_{Br} = \alpha + 1.5\beta$	$\beta_{CBr} = 0.3\beta$
Methyle (modèle hétéroatomique)	$\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CMe} = 0.7\beta$

2) Exemple d'application : Étude des orbitales délocalisées du propénal

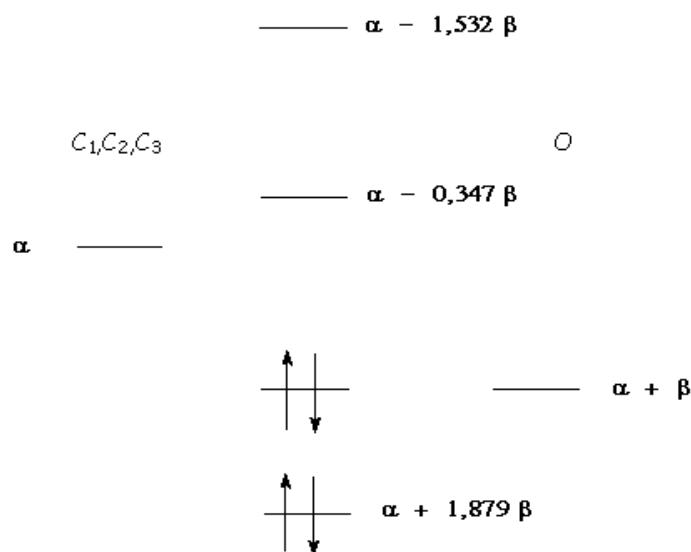


- Le système π contient 4 atomes et 4 électrons π , donc Le déterminant séculaire d'écrit alors :

$$\begin{vmatrix} x+1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} E_1 = \alpha + 1,879 \beta \\ E_2 = \alpha + \beta \\ E_3 = \alpha - 0,347 \beta \\ E_4 = \alpha - 1,532 \beta \end{cases}$$

$$O = CH - CH = CH_2$$

- Les solutions sont au nombre de 4 ; Cela donne le diagramme énergétique suivant :



- Cela nous donne une énergie électronique pour le système π égale à : $4\alpha + 5,758 \beta$.
- Un calcul simple donne l'énergie du système π de $C=O$ isolé ; on trouve $2\alpha + 3,236 \beta$.

➤ Celle de l'éthylène vaut $2\alpha + 2\beta$. L'énergie de résonance du propènol vaut :

$$ER = 4\alpha + 5,758\beta - (2\alpha + 3,236\beta + 2\alpha + 2\beta) = 0,522\beta.$$

On constate d'autre part que la densité électronique est concentrée sur l'atome d'oxygène.

➤ Cherchons maintenant l'expression des OM π du propènol :

$E = E_1$: nous obtenons le système suivant :

$$\begin{cases} (-1,879\beta + \beta)c_1 + \beta c_2 = 0 \\ (-1,879\beta)c_2 + \beta c_1 + \beta c_3 = 0 \\ (-1,879\beta)c_3 + \beta c_2 + \beta c_4 = 0 \\ (-1,879\beta)c_4 + \beta c_3 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} (-0,879\beta)c_1 + \beta c_2 = 0 \\ (-1,879\beta)c_2 + \beta c_1 + \beta c_3 = 0 \\ (-1,879\beta)c_3 + \beta c_2 + \beta c_4 = 0 \\ (-1,879\beta)c_4 + \beta c_3 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow$$

$$\begin{cases} c_2 = 0,879c_1 \\ c_3 = 0,652c_1 \\ c_3 = 1,879c_4 \\ c_4 = 0,347c_1 \end{cases}$$

La fonction d'onde est normée $\Rightarrow c_1^2(1+0,879^2+0,652^2+0,347^2)=1$

On en déduit :

$$c_1 = 0,657 \text{ ; et } \psi_1 = 0,657\varphi_1 + 0,577\varphi_2 + 0,428\varphi_3 + 0,228\varphi_4$$

De la même manière, on obtient les autres OM :

$$\psi_2 = 0,577\varphi_1 - 0,577\varphi_3 - 0,577\varphi_4$$

$$\psi_3 = 0,428\varphi_1 - 0,577\varphi_2 - 0,228\varphi_3 + 0,657\varphi_4$$

$$\psi_4 = 0,228\varphi_1 - 0,577\varphi_2 + 0,657\varphi_3 - 0,428\varphi_4$$

V/ Analyse des OM. de Huckel

On peut déduire quelques propriétés des systèmes conjugués par cette méthode pour prévoir une certaine réactivité comme la substitution électrophile (SE), substitution nucléophile (SN) etc...

1) Charge formelle ou densité de charge q_r

C'est la densité électronique portée par l'atome r , elle est donnée par l'expression suivante :

$$q_r = \sum_j n_j \cdot c_{jr}^2$$

j est le numéro de l'orbitale moléculaire et n étant le nombre d'électrons remplissant la $j^{\text{ème}}$ orbitale moléculaire.

Cette densité permet de prévoir la nature des réactions pouvant avoir lieu sur l'atome r , et on a de façon générale :

- Une SE se fait sur l'atome ayant une densité de charge q_r élevée.
- Une SN se fait sur l'atome ayant une densité de charge basse.

2) Calcul de l'indice de liaison Prs

C'est la densité électronique entre deux atomes voisins r et s , elle permet d'estimer la longueur de la liaison $r-s$, et elle est donnée par l'expression suivante :

$$\text{Pr}_{rs} = \sum_j n_j c_{jr} c_{js}$$

r et s sont les deux atomes liés, j étant le numéro de l'orbitale moléculaire et n le nombre d'électrons dans le niveau j (OM.).

Et plus l'indice de liaison est élevé, plus la liaison est courte et vis vers ça.

Pour les hydrocarbures conjugués, la longueur de liaison est donnée par la relation :

$$R_{rs} = A - B * \text{Pr}_{rs}, \text{ avec } A = 1.517 \text{ Å}^\circ \text{ et } B = 0.18 \text{ Å}^\circ.$$

3) Charge nette Q_r

C'est la charge ionique portée par l'atome r , elle est donnée par la relation :

$$\begin{cases} Q_r = 1 - q_r, \text{ pour un atome participant avec un électron au système } \pi \\ Q_r = 2 - q_r, \text{ pour un atome participant avec deux électrons au système } \pi \end{cases}$$

Exemples d'application : soit les mêmes exemples traités plus haut

1) Le radical allyle

➤ Le calcul des densités électroniques et des indices de liaison ont donné les valeurs suivantes :

$$q_1 = 2 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 0 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1$$

$$q_2 = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 1 \times (0)^2 + 0 \times \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

$$q_3 = 2 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1 \times \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 0 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1$$

$$p_{12} = 2 \times \left(\frac{1}{2}\right) \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) + 1 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \times 0 + 0 \times \left(\frac{1}{2}\right) \times \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 0,707$$

$$p_{23} = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \times \left(\frac{1}{2}\right) + 1 \times 0 \times \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) + 0 \times \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \times \left(\frac{1}{2}\right) = 0,707$$

- D'après ces valeurs, On constate donc que l'indice de liaison π est le même pour les deux liaisons. La vision classique de la délocalisation donnait un indice de 1 pour les deux liaisons (soit 0,5 pour chaque liaison). On constate une augmentation de cet indice dans le modèle de Hückel, ce qui correspond à l'augmentation de l'énergie de chaque liaison due à l'énergie de résonance. Ces mêmes liaisons auront une longueur intermédiaire entre celle d'une liaison simple et celle d'une liaison double.
- L'Indice total de liaison ($\sigma + \text{Prs}$) : 1,707.
- Le calcul de la longueur liaison en fonction de l'indice de liaison donne $R_{rs} = 0,137 \text{ nm}$.

Pour les charges nettes, elles valent toutes zéro, c'est au fait un radical.

2) Le propénal

➤ Le calcul des densités de charges donne.

$$q(O) = 2 \times 0,657^2 + 2 \times 0,577^2 = 1,53$$

$$q(C_2) = 2 \times 0,577^2 + 0 \times 0,577^2 = 0,67$$

$$q(C_3) = 2 \times 0,428^2 + 2 \times 0,577^2 = 1,03$$

$$q(C_4) = 2 \times 0,228^2 + 2 \times 0,577^2 = 0,77$$

On constate donc que le C le plus électrophile est celui du carbonyle, suivi de près par le carbone en 4 (addition 1,4)

➤ Les indices de liaison sont les suivants

$$P(O-C_1) = 2 \times 0,657 \times 0,577 + 2 \times 0,577 \times 0 = 0,76$$

$$P(C_1-C_2) = 2 \times 0,577 \times 0,428 - 2 \times 0,228 \times 0 = 0,49$$

$$P(C_1-C_3) = 2 \times 0,428 \times 0,228 + 2 \times 0,577^2 = 0,86$$

On constate bien l'apparition d'un caractère π pour la liaison C1 – C2 ($P=0,49$) . De plus l'indice de liaison total est > 2 (2,12), ceci étant une nouvelle preuve du phénomène de résonance.

VI/ Aromaticité et stabilité

1) Règle de $4n+2/4n$ de Huckel

Huckel a constaté que les systèmes comportant 2 ; 6 ou 10 π étaient stabilisés par délocalisation, alors que ceux à 4 ou 8 π étaient déstabilisés,

Comme le benzène qui compte à 6 π → très stable
Et le cyclobutadiène avec 4 π → très instable

Il a donc généralisé ces règles à tous les annulènes, sa règle stipule que :

Les annulènes ayant $(4n+2)$ π sont stables par délocalisation électronique, alors que ceux à $4n$ π sont instables.

2) Calcul de l'énergie de résonance

Cette grandeur peut être calculée facilement dans le cadre de la théorie de Huckel, par définition c'est la différence d'énergie d'un système (hypothétique) de doubles liaisons isolées d'énergie $2(\alpha+\beta)$ (énergie d'une double liaison à deux électrons) et l'énergie électronique du système conjugué calculé, elle est calculée par l'expression suivante :

$$E_{\text{res}} = E_{\text{deloc}} - E_{\text{loc}}$$

Exemple : Pour le butadiène traité plus haut, l'énergie de résonance ou de conjugaison sera :

$$E_{\text{résonance}} = 4(\alpha+\beta) - 2(\alpha+1,618\beta)-2(\alpha+0,618\beta) = -0,472 \beta \text{ (valeur positive car } \beta < 0)$$

3) Aromaticité et antiaromaticité

On parle de composés aromatiques lorsqu'une molécule répond à certains critères, il faut :

- ✓ Qu'il possède $4n + 2$ électrons π ($n = 1, 2, \dots$). C'est la règle de Hückel ;
- ✓ Qu'il soit plan et que tous les atomes soient hybridés sp^2 .
- ✓ Que tous les électrons π soient dans un même plan.

➤ Si ces deux conditions sont respectées alors le composé est aromatique. Si un composé ne possède que $4n$ électrons π alors on dit qu'il est anti-aromatique.

Il existe donc trois catégories de composés :

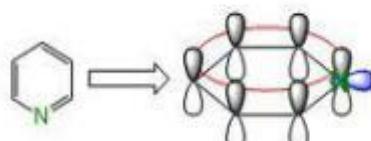
- ✓ Les aromatiques qui possèdent $4n + 2$ électrons π ;
- ✓ Les anti-aromatiques qui ne possèdent que $4n$ électrons π ;
- ✓ Les composés non aromatiques qui ne sont ni anti-aromatiques, ni aromatiques.

Exemples :

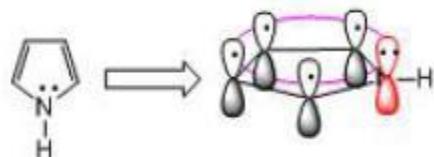
- Le plus connu est le benzène. Il possède bien $4n+2$ électrons π avec $n=1$ et de plus tous ses électrons π sont bien dans un même plan. Pour représenter le benzène il existe plusieurs notations.



- la pyridine : c'est presque le même cas qu'avec le benzène, car ici l'atome d'azote possède un doublet libre, mais ce doublet n'est pas dans le même plan que les électrons π . Donc la règle des $4n+2$ électrons π est respectée.



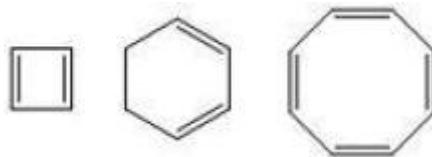
- L'homologue inférieur de la pyridine à savoir le pyrrole, qui possède $4n+2$ électrons π . Mais cette fois ci le doublet libre de l'azote participe à l'aromaticité.



- Le thiofène et la furane présentent eux aussi un caractère aromatique pour les mêmes raisons que celles invoquées pour le pyrrole.



- Tous les composés représentés ci-dessous sont anti-aromatiques, ils possèdent tous $4n$ électrons π .



- Ce composé n'est pas aromatique, c'est un triène conjugué qui possède $4n+2$ électrons π mais ne sont pas dans un même plan.



Remarques :

- ✓ Grâce à leur structure cyclique, les composés aromatiques sont très stables. Les réactions susceptibles d'entraîner une perte d'aromaticité, autrement dit une rupture du cycle, sont très difficiles à réaliser.
- ✓ À l'inverse, ils sont impliqués dans des réactions de substitution électrophile, qui d'une part préservent le cycle et qui, d'autre part, sont faciles à réaliser.
- ✓ Ces réactions ont de l'intérêt pour l'industrie chimique et la recherche, puisqu'elles permettent de synthétiser une grande variété de substances aromatiques. Par exemple, le nitrobenzène, utilisé dans la fabrication des vernis et des cirages ; etc..

4) Energie de formation du système π

Cette grandeur est estimée par la méthode de Huckel simple à partir de l'énergie des atomes libres par la relation suivante :

$$E_f = E(\text{atomes libres}) - E_{\text{deloc}} (\text{système } \pi)$$

Par exemple pour le radical allyle ; l'énergie des atomes libres vaut $2(\alpha+\beta) + \alpha$ soit une double liaison et un atome de carbone, le reste est simple, il suffit de faire les calculs ;

$$E_f = 3\alpha + 2\beta - (3\alpha + 2\sqrt{2}\beta)$$

VII/ Théorie de Huckel étendue

Cette méthode date de 1963 et a été développé par Roald Hoffmann. Elle s'applique à toutes les molécules, et inclut tous les électrons les σ et les π . Elle utilise la relation de Wolfsberg Helmholtz suivante pour le calcul de l'intégrale coulombienne :

$$h_{ij} = 1,75 / 2 (h_{ii} + h_{jj}) S_{ij}$$

Où, on retrouve le fait que $h_{ij} = \beta_{ij}$ et S_{ij} sont proportionnels.

Cette méthode donne un certain degré de précision quantitative pour les molécules organiques (en général) et a été utilisé pour tester les règles Woodward-Hoffmann, elle est encore parfois utilisée en recherche pour calculer des énergies relatives ou comme calcul préliminaire d'un problème compliqué. Mais cette méthode n'est pas commode à utiliser à la main et nécessite l'outil informatique (ordinateurs).