

ESTUDIO DE SISTEMAS ORGÁNICOS CONJUGADOS. MÉTODO DE HÜCKEL

PRÁCTICA Nº 5

ESTUDIO DE SISTEMAS ORGÁNICOS CONJUGADOS.

1-. Introducción

Utilizaremos el método de Hückel para estudiar moléculas orgánicas conjugadas con electrones deslocalizados. Este método realiza una serie de aproximaciones para simplificar el sistema secular a tratar:

- Sólo considera los orbitales de la molécula. El esqueleto de la molécula formado por los orbitales se ignora, sin que influyan en los orbitales.
- Es un modelo de electrones independientes es decir, no tiene en cuenta las interacciones electrón-electrón, lo que simplifica el problema de la parte bieletrónica. Desaparece la necesidad del conocimiento previo de los coeficientes c_{ij} .
- $H_{jj} =$ (Integral de Coulomb), $H_{ij} =$ para átomos adyacentes (Integral de resonancia), $H_{ij} = 0$ para átomos no adyacentes.
- $S_{ij} = 1$ (condición de normalización), $S_{ij} = 0$ para $i \neq j$.

2-. Procedimiento

Elegiremos la molécula de benceno (C_6H_6), que tiene en su estructura 6 carbonos. Los 6 están hibridados sp^2 :

- Tres enlaces por carbono del tipo sp^2 (uno con un H y los otros dos con otros dos carbonos).
- Seis orbitales ($2p$) libres, perpendiculares al plano que forma la molécula. Cada orbital contribuirá con un electrón.
- Tendremos una nube electrónica por toda la molécula.

Como partimos de seis orbitales atómicos obtendremos otros seis orbitales moleculares. Aplicando el método variacional se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones seculares:

$$c_{ij}(H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \quad (i = 1, \dots, 6)$$

que representa un sistema de seis ecuaciones con seis incógnitas c_j (debemos también determinar la energía E). Forman un sistema de ecuaciones lineales homogéneas, en las que para que tenga solución distinta de cero se ha de cumplir que el determinante de los coeficientes sea cero. Este es el determinante secular y es igual a:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} & H_{15} - ES_{15} & H_{16} - ES_{16} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} & H_{25} - ES_{25} & H_{26} - ES_{26} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} & H_{35} - ES_{35} & H_{36} - ES_{36} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} & H_{45} - ES_{45} & H_{46} - ES_{46} \\ H_{51} - ES_{51} & H_{52} - ES_{52} & H_{53} - ES_{53} & H_{54} - ES_{54} & H_{55} - ES_{55} & H_{56} - ES_{56} \\ H_{61} - ES_{61} & H_{62} - ES_{62} & H_{63} - ES_{63} & H_{64} - ES_{64} & H_{65} - ES_{65} & H_{66} - ES_{66} \end{vmatrix} = 0$$

Teniendo en cuenta las simplificaciones del método de Hückel el determinante queda reducido a la expresión:

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

Si sustituimos por $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$

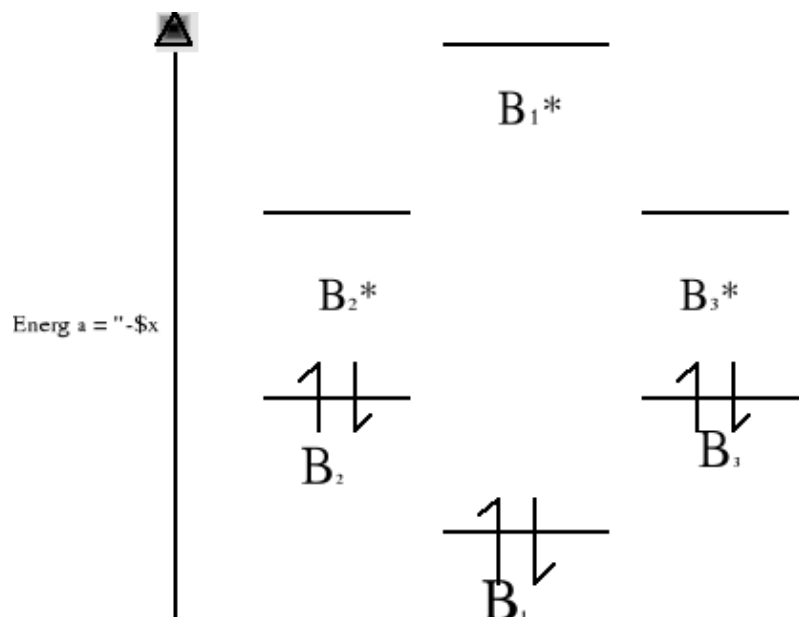
y dividimos entre β , el determinante se simplifica:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

De este determinante obtenemos seis soluciones de energía que nos las da el programa HUCKEL (ordenadas en orden creciente de energía):

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

Este es el diagrama de energías ordenadas en orden decreciente de estabilidad (la más estable abajo y las menos estables más arriba):



Cada valor de energía tiene un valor determinado:

Tabla de energías del benceno.						
	E1	E2	E3	E4	E5	E6
		+2	+	+	-	-
(en eV)	-19.5	-13	-13	0	0	6.5

Obtenemos dos niveles degenerados en energía E2 y E3 enlazantes, y otros dos antienlazantes degenerados también E4 y E5. Tenemos que los seis OA han dado lugar a seis OM; tres de ellos son orbitales enlazantes (aquellos donde $E < 0$) y los otros tres orbitales antienlazantes ($E > 0$). Puesto que cada OM puede contener dos electrones con spines opuestos, los seis electrones de los orbitales pz ocuparán los tres orbitales enlazantes, lo que explica la gran estabilidad de la molécula del benceno.

Nos queda calcular la matriz de coeficientes c_{ij} . Para cada orbital, caracterizado por un valor de energía, se obtienen una serie de seis coeficientes que nos determinan la función de onda. El programa anteriormente utilizado nos da la matriz de coeficientes (ya ordenada):

0.408	0.577	0	-0.577	-0.004	0.408
0.408	0.289	-0.500	0.285	0.502	-0.408
0.408	-0.289	-0.500	0.292	-0.498	0.408
0.408	-0.577	0	-0.577	-0.004	-0.408
0.408	-0.289	0.500	0.285	0.502	0.408
0.408	0.289	0.500	0.292	-0.498	-0.408

c_{i2} representa la contribución de la función de base i (OA) a los orbitales moleculares (OM).

Los planos nodales serán aquellos en los que se produce inversión en el signo de la :

- B_1^* tiene 3 planos nodales.
- $B_2^* = B_3^*$ tiene 2 planos nodales.
- $B_2 = B_3$ tiene 1 plano nodal.

- no tiene plano nodal.

Observamos que a medida que aumenta la energía de los OM, estos tienen mayor número de planos nodales.

3-. Cuestiones

2-. Elíjase una de las 20 moléculas disponibles a fin de realizar un estudio completo.

1-. *Energía de deslocalización.* Es la diferencia entre la energía π -electrónica de la molécula en estudio menos N/2 veces la energía π -electrónica del C₂H₄. Calculemos la energía del C₂H₄:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad x^2 - 1 = 0 \quad x = \pm 1$$

$$-1 = \frac{\alpha - E}{\beta} \quad -\beta = \alpha - E \quad E = 2\alpha + 2\beta$$

La energía del benceno es:

$$2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha - \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

Por lo tanto, la energía de deslocalización será:

$$6\alpha + 8\beta - 6/2(2\alpha + 2\beta) = 2(-13 \text{ eV})$$

La deslocalización rebaja en 2 β la energía, haciendo que la molécula sea más estable.

Las demás propiedades, teniendo en cuenta que los carbonos están hibridados sp² y que Zr* = Zs* = 3.25 debido a las reglas de Slater (0.35 para electrones del mismo grupo, 0.85 para electrones del grupo anterior si son s ó p), son las siguientes:

Tabla de propiedades del benceno.				
Nº de Carbono	Población Atómica	Orden de enlace	Valencia libre	Distancia de enlace
	qr	prs	Fr	dr-s (u.a.)
1	0.9998	0.666	-2.228	3.202
2	0.9999	0.666	-2.228	3.202
3	0.9999	0.666	-2.228	3.202
4	0.9987	0.666	-2.228	3.202
5	0.9953	0.6658	-2.228	3.199
6	1.0003	0.666	-2.228	3.202

La población atómica para cada carbono es 1 debido a que a cada átomo le corresponde 1 electrón (tienen todos la misma electronegatividad) de los 6 electrones π que existen deslocalizados a lo largo de toda la molécula.

Respecto al orden de enlace es siempre el mismo, ni sencillo, ni doble, sino un orden intermedio para todos. La distancia de enlace, por lo tanto, es la misma entre cada dos carbonos.

Como todos los enlaces son iguales y de la misma distancia, la valencia libre será necesariamente igual para

los seis carbonos.

