

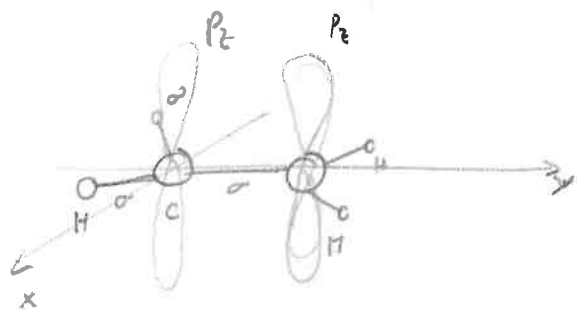
# Sistemas $\pi$ -conjugados e aproximação de Huckel

①

Vamos considerar agora uma classe importante de moléculas poliatômicas que podem ser descritas de forma satisfatória por uma aproximação tipo LCAO: os chamados "sistemas  $\pi$ -conjugados".

Tais moléculas <sup>são planares</sup> contém elétrons de valência em ligação "tipo  $\pi$ " energeticamen- bem separadas dos elétrons em ligação "tipo  $\sigma$ ", tipicamente à base de carbono.

No caso, " $\pi$ " e " $\sigma$ " se referem à simetria local de um par de átomos de carbono. Por exemplo:  $H_2C=CH_2$ , Chamando "xy" o plano



que contém os Hidrogênios (orbitais s) e os carbonos, sendo o eixo y ligando os átomos de carbono, fica claro que os orbitais moleculares " $\pi$ "

serão formados pelas orbitais atômicas " $p_z$ ". Cada carbono, contribui com 1 elétron para este orbital molecular, que, por simetria, está desacoplado das orbitais no plano da molécula.

Decomposição  $\Sigma$ - $\pi$ : Por conta disso, podemos separar o Hamiltoniano da molécula na forma:

$$H_M = H_{\Sigma} + H_{\pi}$$

↑  
esses orbitais  $p_z$

Esses orbitais  $\pi$  são determinantes das propriedades químicas destas moléculas.

Para descrever a parte "H<sub>π</sub>", usamos

Aproximação de Hückel:

- 1) Apenas orbitais moleculares tipo π são descritos.
- 2) Base: orbitais <sup>atômica</sup> p<sub>z</sub> das átomos de carbono (1 orbital por átomo)
- 3) Integrais de overlap são desprezados (S=0)  
(Tipicamente S=0,2 → efeito é apenas um deslocamento uniforme nas energias)
- 4) Integrais  $\langle \phi_A | H_{\pi} | \phi_B \rangle \equiv \beta < 0$  considerada não-nula apenas para átomos vizinhos. Para átomos vizinhos, são iguais ( $\beta < 0$ )
- 5) Integrais  $\langle \phi_A | H_{\pi} | \phi_A \rangle = \langle \phi_B | H_{\pi} | \phi_B \rangle = \dots = \alpha < 0$  são iguais p/ todos os átomos

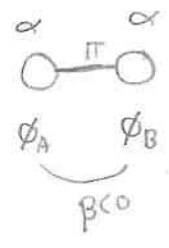
Orbital molecular

$|\psi\rangle = c_A |\phi_A\rangle + c_B |\phi_B\rangle + c_C |\phi_C\rangle + \dots$



Tamanho da base = número de átomos de carbono

Exemplo: Etileno  $C_2H_4$  ( $H_2C=CH_2$ )



$$|\psi\rangle = C_A |\phi_A\rangle + C_B |\phi_B\rangle$$

$$H_{\pi} = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

$$= H_{\sigma}$$

$$E = \frac{\langle \psi | H_{\pi} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{C_A^2 H_{AA} + C_B^2 H_{BB} + 2C_A C_B H_{AB}}{C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S}$$

$$\frac{\partial E}{\partial C_A} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial C_B} = 0$$

$$\begin{cases} (H_{AA} - E)C_A + (H_{AB} - ES)C_B = 0 \\ (H_{BA} - ES)C_A + (H_{BB} - E)C_B = 0 \end{cases}$$

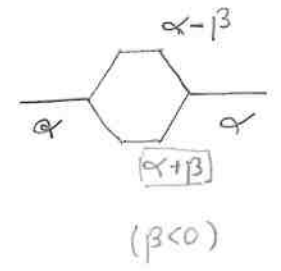
Huckel:  $S=0$ ,  $H_{AA} = \alpha = -|\alpha|$   $H_{BB} = \beta = -|\beta|$

$$\begin{cases} (\alpha - E)C_A + \beta C_B = 0 \\ \beta C_A + (\alpha - E)C_B = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Determinante secular

Soluçao

$$(\alpha - E)^2 = \beta^2 \Rightarrow \alpha - E = \pm \beta \Rightarrow \boxed{E = \alpha \pm \beta} = -|\alpha| \mp |\beta|$$



Orbitais moleculares

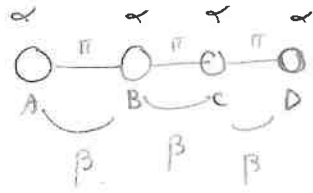
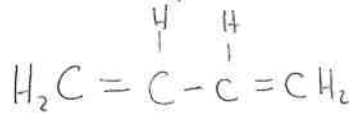
$$E = \alpha + \beta \Rightarrow \begin{cases} -\beta C_A + \beta C_B = 0 \\ \beta C_A - \beta C_B \end{cases} \Rightarrow \boxed{C_A = C_B} \quad |\psi\rangle = |\phi_A\rangle + |\phi_B\rangle$$

(normaliz.  $C_A = 1$ ) (ligante)

$$E = \alpha - \beta \Rightarrow \begin{cases} \beta C_A + \beta C_B = 0 \\ \beta C_A + \beta C_B \end{cases} \Rightarrow \boxed{C_A = -C_B} \quad |\psi\rangle = |\phi_A\rangle - |\phi_B\rangle$$

(normaliz.  $C_A = 1$ ) (ant. ligante)

Exemplo 2: Butadieno  $C_4H_6$



Hückel:

$$\begin{cases} (\alpha - E)C_A + \beta C_B + 0 C_C + 0 C_D = 0 \\ \beta C_A + (\alpha - E)C_B + \beta C_C + 0 C_D = 0 \\ 0 C_A + \beta C_B + (\alpha - E)C_C + \beta C_D = 0 \\ 0 C_A + 0 C_B + \beta C_C + (\alpha - E)C_D = 0 \end{cases}$$

$H_{AC} = H_{AD} = 0$   
 $H_{BD} = 0$

$$|\psi\rangle = C_A |\phi_A\rangle + C_B |\phi_B\rangle + C_C |\phi_C\rangle + C_D |\phi_D\rangle$$

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

Resolvendo o determinante

$$(\alpha - E) [(\alpha - E)^3 - 2\beta^2(\alpha - E)] - \beta [\beta(\alpha - E)^2 - \beta^3] = 0$$

$$(\alpha - E)^4 - 2\beta^2(\alpha - E)^2 - \beta^2(\alpha - E)^2 + \beta^4 = 0$$

$$\boxed{(\alpha - E)^4 - 3\beta^2(\alpha - E)^2 + \beta^4 = 0}$$

$$y = (\alpha - E)^2 \quad y^2 - 3\beta^2 y + \beta^4 = 0$$

$$\frac{y}{\beta^2} = \frac{3 \pm \sqrt{\left(\frac{3}{2}\right)^2 - 1}}{2} \Rightarrow \left(\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}\right) \beta^2$$

$$(\alpha - E)^2 = \left(\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}\right) \beta^2 \Rightarrow \alpha - E = \pm \left(\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \beta$$

$$\boxed{E = \alpha \pm \left(\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \beta}$$

$$\left(\frac{3 + \sqrt{5}}{2}\right)^{\frac{1}{2}} = 1,6180$$

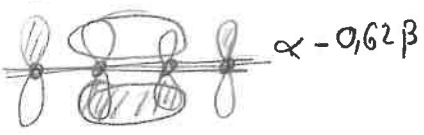
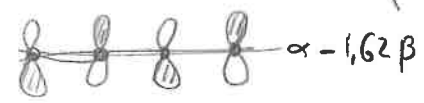
$$\left(\frac{3 - \sqrt{5}}{2}\right)^{\frac{1}{2}} = 0,6180$$

encontrar  $C_A, C_B, C_C, C_D$ : autovetores de

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

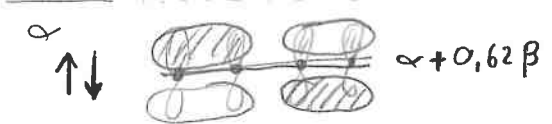
Resultado:

$\alpha, \beta < 0$

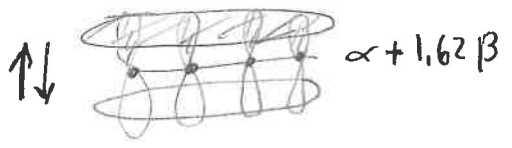


$$\psi_4 = -0,372 \phi_A + 0,602 \phi_B - 0,602 \phi_C + 0,372 \phi_D$$

$$\psi_3 = 0,602 \phi_A - 0,372 \phi_B - 0,372 \phi_C + 0,602 \phi_D$$



$$\psi_2 = 0,602 \phi_A + 0,372 \phi_B - 0,372 \phi_C - 0,602 \phi_D$$



$$\psi_1 = 0,372 \phi_A + 0,602 \phi_B + 0,602 \phi_C + 0,372 \phi_D$$

ligante

Moléculas Lineares → Método alternativo → "Determinante tridiagonal"

Resultado Geral:

$$\det \begin{vmatrix} (\alpha - E) & \beta & 0 & 0 & 0 \\ \beta & (\alpha - E) & \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & (\alpha - E) & \beta & \vdots \\ 0 & 0 & \beta & (\alpha - E) & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ \vdots \\ N \end{matrix} = 0$$

(N x N)

⇒ raízes<sup>(\*)</sup>  $E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \quad k=1, 2, \dots, N$

(Hückel; molécula linear com N átomos de carbono.)

Exemplo: Butadieno (N=4)

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{k\pi}{5}\right) \Rightarrow \begin{cases} E_{(k=1)} = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{5}\right) = \alpha + 2\beta \left(\frac{1+\sqrt{5}}{4}\right) \\ E_{(k=2)} = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) = \alpha + 2\beta \left(\frac{-1+\sqrt{5}}{4}\right) \\ E_{(k=3)} = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{3\pi}{5}\right) = \alpha - 2\beta \left(\frac{-1+\sqrt{5}}{4}\right) \\ E_{(k=4)} = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{4\pi}{5}\right) = \alpha - 2\beta \left(\frac{1+\sqrt{5}}{4}\right) \end{cases}$$

Como  $\left(\frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}\right) = \left(\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}\right)^k$  (Tarefa!), temos o mesmo resultado:

$$\begin{aligned} E_4 &= \alpha - 1,62\beta \\ E_3 &= \alpha - 0,62\beta \\ E_2 &= \alpha + 0,62\beta \\ E_1 &= \alpha + 1,62\beta \end{aligned}$$

(\*) Ver Vianna, Fazzio, Canuto cap 3 sec. 3.10.5