

Estrutura da Matéria

Semana 04, Aula09, Texto de Apoio

Moléculas Diatômicas

Homonucleares e Heteronucleares

Prof. Marcio T. do N. Varella

Sumário

| | | |
|---|---|---|
| 1 | Leitura Complementar | 2 |
| 2 | Leitura Opcional: A Aproximação de Hückel | 2 |

1 Leitura Complementar

- [1]. José David M. Vianna, Adalberto Fazzio e Sylvio Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física, 2004.
- [2]. Peter Atkins e Ronald Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 4ª Ed., Oxford University Press, 2005.
- [3]. Peter Atkins e Julio de Paula, *Physical Chemistry*, 8ª Ed., Oxford University Press, 2006.
- [4]. José R. Mohallem e Frederico V. Prudente, *Métodos Além da Aproximação Born-Oppenheimer*. In: *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Kaline Coutinho e Nelson H. Morgon (Orgs.), Editora Livraria da Física, 2007.

2 Leitura Opcional: A Aproximação de Hückel

A descrição dos orbitais moleculares de moléculas poliatômicas é trabalhosa mesmo utilizando a Teoria do Orbital Molecular, pois os orbitais moleculares devem ser expandidos em maior número de orbitais atômicos,

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i(\mathbf{r}),$$

implicando a representação da Hamiltoniana em matrizes H_{ij} de maior dimensão. A *Aproximação de Hückel* (1931) constitui um caso em que a solução é particularmente simples. Essa aproximação, historicamente importante para estudo de sistemas π -conjugados, que alternam ligações simples e duplas, ainda hoje é útil para entender, qualitativamente, as propriedades de sistemas grandes (macromoléculas), de difícil abordagem por métodos sofisticados

O aspecto central da aproximação de Hückel é a decomposição Σ - Π . Em sistemas π -conjugados, os orbitais σ e π têm energias razoavelmente distintas, bem como propriedades de simetria, permitindo a decomposição aproximada da Hamiltoniana, $H = H_{\Sigma} + H_{\Pi}$. É usual admitir que a molécula está no plano xy , de forma que as ligações σ sejam expandidas por orbitais atômicos do tipo s , p_x e p_y , enquanto as ligações π pelos orbitais atômicos p_z , com plano nodal xy . Dessa forma, a representação da Hamiltoniana pode ser separada em duas componentes, sendo uma expandida na base dos orbitais atômicos s , p_x e p_y (H_{Σ}) e a outra na base dos orbitais atômicos p_z (H_{Π}). Os orbitais π ocupados têm energias mais altas que os σ ocupados, e os π desocupados têm energias mais baixas que os orbitais σ desocupados. Os orbitais π são, portanto, os principais responsáveis pelas propriedades dos sistemas conjugados. Em geral, as propriedades são largamente determinadas pelas energias dos orbitais de fronteira: o orbital molecular ocupado de maior energia (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) e o orbital molecular desocupado de menor energia (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO).

Além da decomposição Σ - Π , a aproximação de Hückel utiliza simplificações adicionais:

- 1) Apenas os orbitais π são tratados explicitamente. Entende-se que os orbitais σ formam uma estrutura rígida que determina a geometria da molécula. Assim apenas os orbitais atômicos p_z são levados em conta na expansão dos orbitais moleculares (e apenas os elétrons π de valência na ocupação desses orbitais).
- 2) Todos os átomos de carbono contribuem com a mesma energia (α) para os orbitais π .

3) Todas as integrais de overlap são desprezadas, $S = 0$. Valores típicos giram em torno de $S \approx 0.2$, mas seu principal efeito é o deslocamento uniforme das energias dos orbitais, não afetando significativamente as energias relativas.

4) As integrais de interferência entre átomos que não sejam vizinhos são desprezadas.

5) As integrais de interferência para qualquer par de átomos vizinhos são iguais (β).

O sistema mais simples para aplicação da Aproximação de Hückel é o etileno, C_2H_4 ($H_2C=CH_2$). Admitindo a molécula no plano xy , teremos orbitais σ formados a partir de combinações dos orbitais atômicos $1s$ do hidrogênio, além de $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ do carbono. Já o orbital π será formado pela combinação dos orbitais atômicos $2p_z$ do carbono. Denotando por ϕ_A e ϕ_B os orbitais $2p_z$ dos átomos de carbono, por sua vez denotados por C_A e C_B , teremos

$$\psi(\mathbf{r}) = c_A\phi_A(\mathbf{r}) + c_B\phi_B(\mathbf{r}), \quad (1)$$

bem como

$$H_{AA} = H_{BB} = \alpha, \quad H_{AB} = H_{BA} = \beta, \quad e \quad S = 0. \quad (2)$$

Nesse cenário, a solução é simples,

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E) & \beta \\ \beta & (\alpha - E) \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0 \implies E_{\pm} = \alpha \pm \beta, \quad (3)$$

com

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_A(\mathbf{r}) \pm \phi_B(\mathbf{r})]. \quad (4)$$

Em sistema conjugados, cada átomo de carbono forma 3 ligações σ e 1 ligação π , contribuindo com 1 elétron de valência para cada uma dessas ligações. Assim, cada carbono contribui com 1 elétron para a ligação π , de forma que a *configuração dos elétrons* π do etileno é $1\pi^2$.

Outro exemplo interessante é o butadieno, $H_2C=CH-CH=CH_2$. A Equação Secular assume a forma

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E) & \beta & 0 & 0 \\ \beta & (\alpha - E) & \beta & 0 \\ 0 & \beta & (\alpha - E) & \beta \\ 0 & 0 & \beta & (\alpha - E) \end{vmatrix} = 0, \quad (5)$$

cujas soluções são $E_1 = (\alpha + 1.62\beta)$, $E_2 = (\alpha + 0.62\beta)$, $E_3 = (\alpha - 0.62\beta)$, e $E_4 = (\alpha - 1.62\beta)$. Lembrando que $\beta < 0$, as energias são apresentadas em ordem crescente. A configuração dos elétrons π é $1\pi^2 2\pi^2$, e o correspondente diagrama dos níveis de energia é mostrado na Fig. 1, em conjunto com os orbitais moleculares. Vale mencionar que os orbitais não são, em geral, completamente ligantes ou antiligantes. O orbital ψ_2 , por exemplo, têm caráter ligante entre os átomos C_A e C_B , bem como C_C e C_D , mas antiligante entre C_B e C_C .

Vamos agora definir a *Energia de Ligação dos Elétrons* π (E_{π}), dada pela soma das energias de cada um desses elétrons. Para o etileno, teremos

$$E_{\pi}^{\text{eti}} = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta,$$

onde se contabilizou a ocupação dupla do orbital com energia $(\alpha + \beta)$. Já para o butadieno,

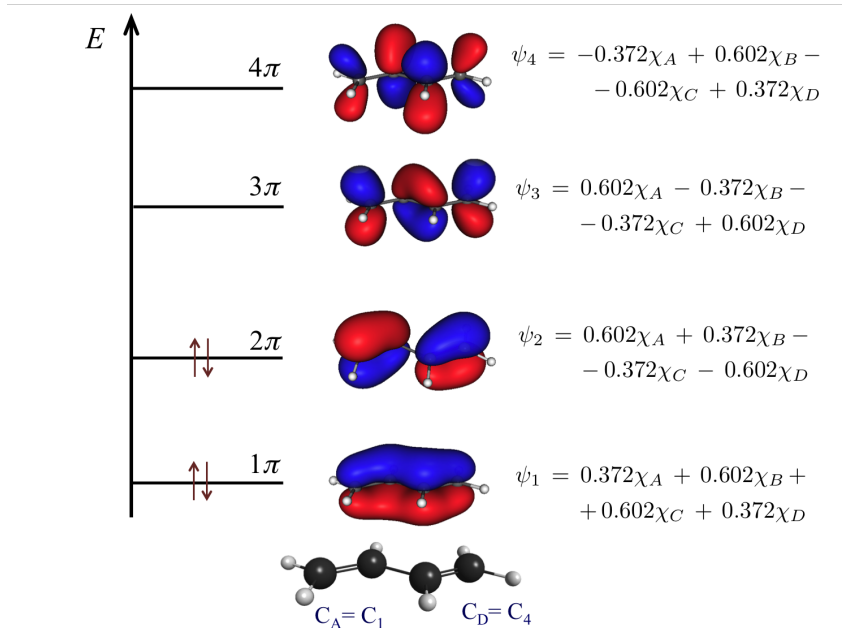


Figura 1: Diagrama dos níveis de energia dos elétrons π (esquerda) e orbitais moleculares π (direita) do butadieno. As cores azul e vermelha indicam as fases positiva e negativa, respectivamente, dos orbitais moleculares. As respectivas combinações lineares de orbitais atômicos são indicadas, com os átomos de carbono denotados por C_A , C_B , C_C e C_D da esquerda para a direita.

$$E_{\pi}^{\text{but}} = 2(\alpha + 1.62\beta) + 2(\alpha + 0.62\beta) = 4\alpha + 4.48\beta .$$

A energia das duas ligações π do butadieno é menor do que duas vezes a energia da ligação π do etileno pelo fator 0.48β , ou seja, $E_{\pi}^{\text{but}} - 2E_{\pi}^{\text{eti}} = 0.48\beta$. Essa estabilização adicional de sistemas conjugados se deve à deslocalização dos orbitais π sobre os átomos de carbono, sendo denominada *Energia de Deslocalização*.

O último exemplo considerado é a molécula de benzeno, na qual há 6 orbitais atômicos $2p_z$ para expandir os orbitais π ,

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E) & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & (\alpha - E) & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & (\alpha - E) & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & (\alpha - E) & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & (\alpha - E) & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & (\alpha - E) \end{vmatrix} = 0 , \quad (6)$$

cujas soluções são $E_1 = (\alpha + 2\beta)$, $E_2 = E_3 = (\alpha + \beta)$, $E_4 = E_5 = (\alpha - \beta)$, e $E_6 = (\alpha - 2\beta)$. No Determinante Secular, temos $H_{16} = H_{61} = \beta$ porque a molécula é cíclica (os átomos C_1 e C_6 são vizinhos). A configuração dos elétrons π é $1\pi^2 2\pi^4$, sendo ilustrada na Fig. 2. A Energia de Deslocalização é

$$E_{\pi}^{\text{ben}} = (6\alpha + 8\beta) - (6\alpha + 6\beta) = 2\beta ,$$

substancialmente maior que a obtida para o butadieno. O benzeno fornece um dos principais exemplos de estabilização por deslocalização, embora sua estabilidade também esteja relacionada ao ângulo das ligações (120°).

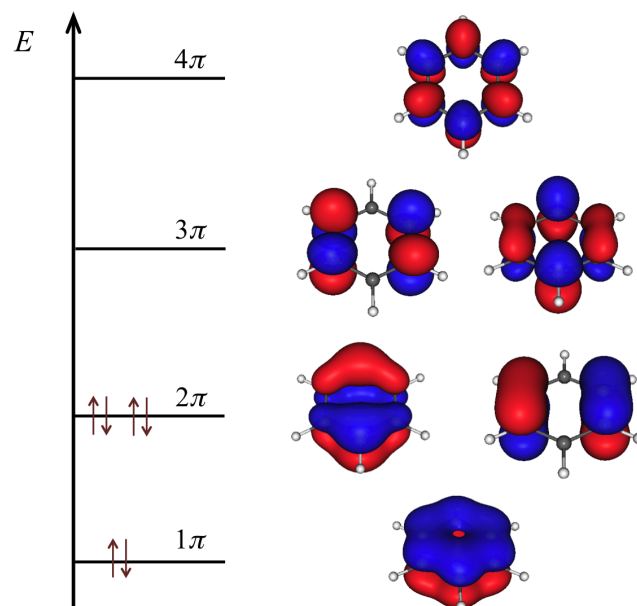


Figura 2: Diagrama dos níveis de energia dos elétrons π (esquerda) e orbitais moleculares π (direita) do benzeno. As cores azul e vermelha indicam as fases positiva e negativa, respectivamente, dos orbitais moleculares.