QFL-0341 – Estrutura e Propriedades de compostos orgânicos

Por que a regra de Hückel funciona?

1) **Considerações gerais.**
Para calcular os orbitais moleculares de um dado sistema deve-se proceder com a Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO).
No caso método de Hückel, apenas orbitais π e p "puros" são tratados, logo, os orbitais φ_p de cada carbono são combinados (Isto torna o trabalho humanamente praticável!).
O método de Hückel também não considera a geometria (cis/trans) propriamente dita, ele apenas considera a conectividade entre carbonos.

2) **Regras para a obtenção dos orbitais e energias de sistemas abertos:**
- Apenas elétrons π são tratados.
- Os orbitais considerados serão sempre os φ_p, um em cada carbono (O número de carbono é igual ao número de orbitais).
- O integral de overlap S_{ij} para $i \neq j$ é 0 e para i=j é igual a 1. Isto significa que quando montarmos o determinante (veja abaixo) quando o carbono na coluna e na linha for o mesmo (C_{11}) o valor será 1 e quando forem diferentes (C_{12}) o valor será 0.
- O integral do Hamiltoniano H_{ij}, representa a energia de interação e será 0 para carbonos que não estão diretamente ligados. O H_{ij} de carbonos vizinhos será chamado de β (um valor negativo, que estabiliza o sistema). Quando i=j, (H_{ii}), ou seja, o carbono na linha e coluna forem o mesmo, o valor atribuído será chamado de α.

3) **O determinante secular**
(Não se assustem com o nome, ele é um determinante normal ok?)

a) A forma "correta" (sem muitas aproximações) do determinante para encontrar as energias seria esta:

Eq. 01
$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1N} - ES_{1N} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2N} - ES_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{N1} - ES_{N1} & H_{N2} - ES_{N2} & \dots & H_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} = 0$$

Mas, com as aproximações acima descritas teremos:

Eq. 02
$$\begin{array}{c} \\ C_1 \\ C_2 \\ \\ C_N \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{cccc} C_1 & C_2 & & C_N \end{array} \\ \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \dots & 0 \\ \beta & \alpha - E & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \alpha - E \end{vmatrix} \end{array} = 0$$

Para simplificar um pouco mais, divide-se a equação 02 por β de forma que temos:

Eq. 03 $\quad x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, ou simplesmente $E = \alpha - \beta x$

Como resultado o determinante fica:

Eq. 04
$$\begin{array}{c} \\ C_1 \\ C_2 \\ \\ C_N \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{cccc} C_1 & C_2 & & C_N \end{array} \\ \begin{vmatrix} x & 1 & \dots & 0 \\ 1 & x & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & x \end{vmatrix} \end{array} = 0$$

4) Exemplo do eteno.

A molécula de eteno possui apenas 2 carbonos ($H_2C{=}CH_2$) e é o caso mais simples de orbital π que existe. São apenas dois orbitais φ_{p1} e φ_{p2} que pertencem aos carbonos 1 e 2 respectivamente. Como mencionado acima, o importante para o método de Hückel é conhecer a conectividade dos carbonos.

Para proceder deve-se montar o determinante (2x2),

Eq. 05 $\quad \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$

e resolvê-lo:

Eq. 06 $\quad x^2 - 1 = 0$, logo $\quad x = \pm 1$

Agora que conhecemos as duas raízes de x, podemos voltar para a equação 03 e calcular as energias dos orbitais. Como o valor de β é negativo e estabiliza o sistema, a raiz x = -1 corresponde ao orbital de menor energia (HOMO) no caso, cuja energia será α+β. A segunda raiz, x = +1, quando inserido na equação 03, resultará em um orbital com energia α-β (LUMO).

Vale ressaltar que o determinante **2x2** que leva em conta a conectividade dos **dois** carbonos desta molécula, gera **duas** raízes que ao serem inseridas na equação 03

geram **dois** valores de energia para **dois** orbitais (Homo e Lumo). O diagrama abaixo ilustra o caso.

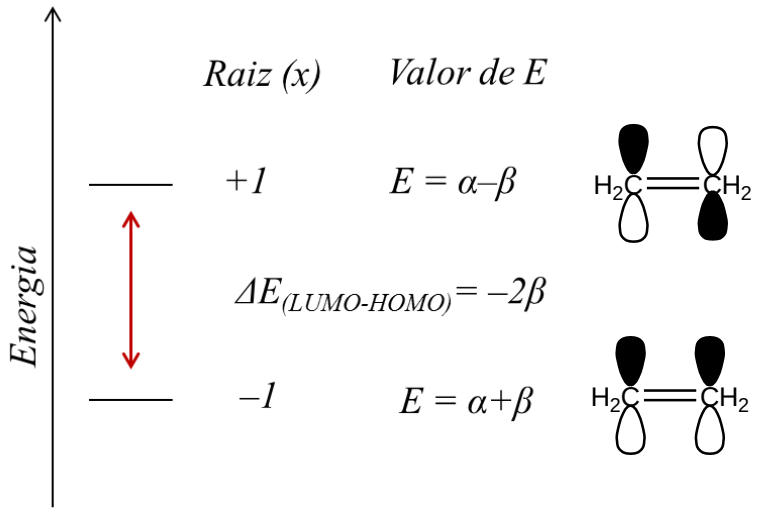

Figura 01. Diagrama de orbitais de Hückel para o eteno.

O valor de E para cada orbital pode ser utilizado para enocontrar os coeficientes dos orbitais φ_{p1} e φ_{p2}, mas isso não será necessário para esta discussão. Do ponto de vista meramente qualitativo podemos tirar toda informação necessária de α e β. Como α é o valor da energia de um orbital p isolado (φ_{pn}) e β é um valor negativo (que estabiliza o sistema), mesmo sem conhecer os valores absolutos ou suas respectivas grandezas, já podemos compreender fenômenos inerentes à estes orbitais. Porém, como esta noção é qualitativa precisamos de outros sistemas para comparar. Vejamos o caso do sistema alílico.

5) O sistema alílico.

O sistema alílico é um sistema com três carbonos coplanares e, por consequência, três orbitais φ_p paralelos e vizinhos φ_{p1}, φ_{p2} e φ_{p3}. Seguindo o mesmo procedimento empregado para eteno, montamos o determinante secular, porém, como temos 3 orbitais, precisamos de um determinante 3x3:

Eq. 07
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Esse determinante pode parecer um pouco mais complicado para se resolver, porém há uma técnica chamada expansão de determinantes que torna sua resolução mais simples.

Expansão de determinantes:

Você remove uma linha e uma coluna do determinante e multiplica o termo onde a linha coincide com a coluna pelo restante. Repete-se o processo com as linhas de baixo (mantendo a mesma coluna). Para o resultado dar certo, deve-se somar o primeiro determinante e subtrair o segundo e assim subsequentemente para os ímpares e pares. No exemplo abaixo isto deve ficar mais claro.

Eq. 08

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} \end{vmatrix} = +A_{11}\begin{vmatrix} A_{22} & A_{23} & A_{24} \\ A_{32} & A_{33} & A_{34} \\ A_{42} & A_{43} & A_{44} \end{vmatrix} - A_{21}\begin{vmatrix} A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ A_{32} & A_{33} & A_{34} \\ A_{42} & A_{43} & A_{44} \end{vmatrix} +$$
$$+A_{31}\begin{vmatrix} A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ A_{22} & A_{23} & A_{24} \\ A_{42} & A_{43} & A_{44} \end{vmatrix} - A_{41}\begin{vmatrix} A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ A_{22} & A_{23} & A_{24} \\ A_{32} & A_{33} & A_{34} \end{vmatrix}$$

Agora é só aplicar a técnica da expansão de determinantes (Eq. 08) para o caso do determinante do sistema alílico (Eq. 07).

Eq. 09 $$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - 1\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} + 0\begin{vmatrix} 1 & x \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

$$x(x^2 - 1) - (x - 0) + 0 = x^3 - x - x = x^3 - 2x = 0$$

$$x' = -\sqrt{2}$$

$$x'' = 0$$

$$x''' = +\sqrt{2}$$

O resultado são três orbitais moleculares Ψ_1, Ψ_2 e Ψ_3 oriundos da combinação entre os orbitais φ_{p1}, φ_{p2} e φ_{p3} que possuem as raízes x', x'' e x'''. Quando as três raízes são introduzidas na equação 03, obtemos as energias dos orbitais moleculares Ψ_1, Ψ_2 e Ψ_3 em termos de α e β.

Eq. 10 $\Psi_1 \rightarrow x'$ $E = \alpha - \beta(-\sqrt{2}) = \boldsymbol{\alpha + \sqrt{2}\beta}$

Eq. 11 $\Psi_2 \rightarrow x''$ $E = \alpha - \beta 0 = \boldsymbol{\alpha}$

Eq. 12 $\Psi_3 \rightarrow x'''$ $E = \alpha - \beta(+\sqrt{2}) = \boldsymbol{\alpha - \sqrt{2}\beta}$

Ou seja, obtemos um orbital de energia menor que α (Ψ_1) um de maior energia igual a α (Ψ_2) e um de maior energia (Ψ_3) como no diagrama abaixo.

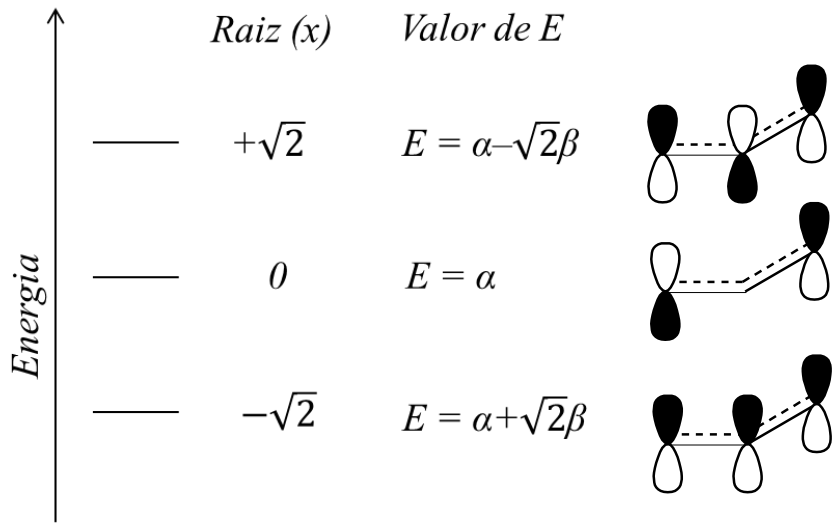

Figura 02. Diagrama de orbitais de Hückel para um sistema alílico.

Repare que o orbital de menor energia do sistema alílico possui um termo de estabilização $\sqrt{2}\beta$ que é maior do que o obtido no eteno (β). Isso indica que o sistema deslocalizado é mais estabilizado. Outro ponto importante é notar que o segundo orbital possui a energia igual a α, ou seja, não é nem estabilizado nem desestabilizado. Obitais com esse nível de energia são denominados não ligantes. Por fim, o orbital de maior energia é desestabilizado em$-\sqrt{2}\beta$.

Uma vez que temos nossos orbitais "prontos", só nos resta preenche-los com elétrons.

Caso A: Cátion alílico: Neste caso os dois elétrons (seguindo a regra de Hund) se acomodam no orbital de menor energia (Ψ_1) gerando uma estabilização de duas vezes $\alpha + \sqrt{2}\beta$, ou seja o sistema passa a ter a energia igual a $\boldsymbol{2\alpha + 2\sqrt{2}\beta}$.

Caso B: Radical alílico: Os dois primeiros elétrons ocupam Ψ_1 e o terceiro ocupa o orbital Ψ_2 e a energia do sistema passa a ser $\boldsymbol{3\alpha + 2\sqrt{2}\beta}$. Vale ressaltar que nesse caso o terceiro elétron está desemparelhado (é um radical), logo é muito reativo.

Caso C: ânion alílico: A inserção de um quarto elétron (no orbital Ψ_2) faz com que a energia do sistema passe a ser $\boldsymbol{4\alpha + 2\sqrt{2}\beta}$.

Embora os casos C e D sejam relativamente menos estáveis, ambos possuem o termo $\boldsymbol{2\sqrt{2}\beta}$ que estabiliza o sistema. A inserção de mais elétrons levaria o orbital Ψ_3 de caráter antiligante a ser ocupado o que de fato desestabilizaria o sistema.

Um último detalhe interessante de se discutir é a distância entre os níveis de energia. Embora o orbital de menor energia do eteno possua uma energia ($\boldsymbol{\alpha + \beta}$) maior (menos estável) do que o orbital de menor energia do sistema alílico ($\boldsymbol{\alpha + \sqrt{2}\beta}$), a distância entre os níveis de energia do sistema alílico é menor. Enquanto a distância entre os níveis do eterno é $\boldsymbol{2\beta}$ a distância entre os níveis do cátion alílico é de $\boldsymbol{\sqrt{2}\beta}$. Isso

demonstra a influência da conjugação no sistema na aproximação entre HOMO e LUMO, isto é, quanto mais conjugado o sistema menor a distância entre os níveis de energia (*energy gap*) dos orbitais de fronteira.

6) 1,3-butadieno

Faça você mesmo. Embora o determinante fique maior o resultado será uma equação biquadrada de fácil de resolução.

Repare que no caso da molécula de 1,3-butadieno você tem 4 elétrons e discuta a estabilização da molécula em relação à dois sistemas π que não interagem como o 1,4-pentadieno.

7) Ciclopropenil[1]

O determinante fica parecido com o caso do sistema alílico, porém, todos os carbonos estão ligados, logo temos:

Eq. 13 $$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = x\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - 1\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} + 1\begin{vmatrix} 1 & x \\ 1 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

$$x' = -2$$

$$x'' = x''' = +1$$

Logo, as energias são,

Eq. 14 $\Psi_1 \rightarrow x'$ $\quad E = \alpha - \beta(2) = \boldsymbol{\alpha + 2\beta}$

Eq. 15 $\Psi_2 = \Psi_3 \rightarrow x'' = x'''$ $\quad E = \alpha - \beta 1 = \boldsymbol{\alpha - \beta}$

Ou seja, os orbitais Ψ_2 e Ψ_3 são degenerados e possuem um caráter antiligante (E>α). O único orbital que estabiliza o sistema é Ψ_1 de energia $\boldsymbol{\alpha + 2\beta}$. Nesse ponto, podemos discutir a aromaticidade:

No caso do cátion, possuímos apenas dois elétrons o que é equivalente a dizer que n=0 e para a regra de Hückel (4n+2). Ambos os elétrons ocupam o orbital de menor energia e a energia do sistema passa a ser $\boldsymbol{2\alpha + 4\beta}$.

No caso do radical, um elétron ocupa um dos orbitais degenerados (Ψ_2 ou Ψ_3) levando a energia do sistema à $\boldsymbol{3\alpha + \beta}$.

[1] Pode ser o cátion, o radical ou o ânion.

Já no caso do ânion, o sistema possui quatro elétrons (n=1) e é antiaromático pela regra de Hückel (4n). O quarto elétron ocupa o segundo orbital degenerado (Ψ_2 ou Ψ_3) levando a energia do sistema à $\boldsymbol{4\alpha+2\beta}$. Note que neste ponto temos uma estrutura que é um dirradical e há poucos termos $\boldsymbol{\beta}$ para estabilizar o sistema. Repare também que a energia deste orbital equivale a quatro orbitas φ_p ($\boldsymbol{4\alpha}$) (um a mais do que existe de fato!!!) tornando o sistema menos estável ainda.

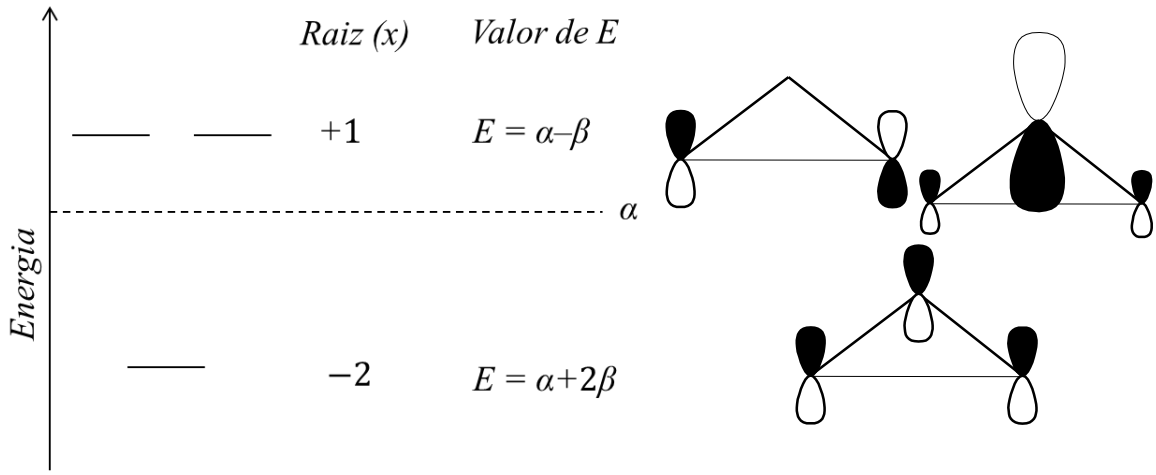

Figura 03. Diagrama de orbitais de Hückel para o sistema conjugado cíclico com 3 carbonos.