

PRÀCTICA 9: ESTUDI DE SISTEMES ELECTRÒNICS AMB EL MÈTODE DE HÜCKEL

Objectius. L'objectiu de la pràctica és familiaritzar l'alumne amb el model d'orbitals moleculars construïts com a combinació lineal d'orbitals atòmics (OM-CLOA). S'utilitzarà el mètode d'OM més simple de tots, el mètode de Hückel, que va ser proposat per E. Hückel el 1931. La simplicitat del model utilitzat converteix aquest mètode en una eina excel·lent per a il·lustrar conceptes químicocuàntics d'estructura molecular com ara ordres d'enllaç, densitats electròniques i energies orbitals. Els exercicis proposats mostraran com utilitzar aquests conceptes per a predir propietats moleculars com ara distàncies d'enllaç, capacitat donadora i/o acceptora d'electrons, reactivitat, etc. Cal destacar que, malgrat la seua antiguitat, el mètode de Hückel continua sent utilitzat en investigació i que el seu coneixement és part del currículum de qualsevol estudiant de química orgànica o inorgànica.

La concepció de la pràctica és totalment interactiva, no solament amb l'ordinador, sinó també amb els professors. És molt important que entengueu tots els conceptes. No us limiteu a veure passar els resultats sobre la pantalla de l'ordinador, *discutiu els resultats en profunditat amb els vostres companys i pregunteu tot el que no entengueu al professor.*

Actualització: 2019-2020

1. El programa de Hückel

El programa Hückel representa en mode gràfic o per mitjà de taules els orbitals moleculars, les seues energies i propietats relacionades (densitat electrònica, ordres d'enllaç, etc.) calculats per a hidrocarburs conjugats utilitzant el mètode de Hückel. El programa pot ser executat tantes voltes com siga necessari. Preneu nota de tots els resultats que obtingueu i que considereu significatius.

1.1. Procediment de posada en marxa del programa

- Enceneu l'ordinador.
- Premeu la icona del programa Internet Explorer que apareix en l'escriptori.
- Connecteu-vos a www.chem.ucalgary.ca/SHMO.

1.2. Definició d'una molècula

Per a crear un àtom, només cal prémer **Add** (eines d'edició) i després el botó esquerre del ratolí en qualsevol posició de la finestra. Per a esborrar un àtom premeu **Erase** i després feu clic damunt de l'àtom que voleu esborrar. El botó **Clear** esborra tots els àtoms creats fins al moment. Per defecte l'àtom creat és de carboni. Es pot canviar prement **Change** i fent clic damunt de l'àtom que voleu canviar. Una vegada definits dos àtoms per aquest procediment, cal definir d'interacció π entre ells. Seleccioneu el primer àtom fent-hi clic i arrossegant el ratolí fins al segon àtom. Apareixerà un *enllaç* entre ells, que indica que els orbitals p d'aquests àtoms poden interaccionar per a donar un enllaç de tipus π .

La resta d'eines d'edició fan una funció merament estètica, ja que el mètode de Hückel no té en compte la geometria molecular. El botó **Rotate** permet girar la molècula, **Move**, desplaçar un àtom i **Minimize** redibuixa la molècula en format estàndard (per exemple, si dibuixem un hexàgon irregular per a representar el benzè, la funció **Minimize** el converteix en regular).

El programa assigna automàticament un electró per cada àtom. *El nombre d'electrons π d'un hidrocarbur conjugat neutre és el mateix que el nombre d'àtoms de carboni.* Per a canviar el nombre d'electrons, si fos necessari, es disposa dels botons + i – que apareixen baix a l'esquerra.

El programa mostra a la dreta, el diagrama d'orbitals en funció de l'energia (en unitats beta). Els botons **Show Orbitals**, **Up** i **Down** permeten mostrar, damunt l'esquelet de la molècula, la composició de cada orbital molecular. La mida de l'orbital atòmic és funció del mòdul del coeficient de participació en l'OM i el color és funció del signe.

La informació més detallada sobre els coeficients de l'OM, les poblacions electròniques i els ordres d'enllaç són accessibles amb el botó **Show Data Table**.

2. Estudi de sistemes

2.1 Exercici 1: La molècula d'etilè

Familiaritzeu-vos amb les diferents opcions del programa i estudeu els resultats: energies orbitals, composició dels orbitals, densitats electròniques i ordres d'enllaç. És important que compreu el significat físic de cada una de les representacions i de les magnituds que proporciona el programa.

2.2 Exercici 2: Polièns lineals

a) Energia de deslocalització.

- Construïu una cadena lineal de 4 àtoms de carboni simulant la molècula d'1,3-butadiè. Definiu únicament els dos enllaços laterals, de manera que obtingueu dos etilens independents. Calculeu els OM d'aquest sistema i anoteu l'energia electrònica total.

- Construïu de nou la cadena de 4 àtoms, però ara definiu també l'enllaç central. Compareu l'OM, les seues energies i l'energia electrònica total amb els del cas anterior.

b) Influència de la geometria.

- Calculeu els OM del s-cis-1,3-butadiè i s-trans-1,3-butadiè. De quina manera influeix la geometria en els resultats?

c) Ordre d'enllaç i longitud d'enllaç.

- Construeix cadenes lineals de 6 (1,3,5-hexatriè) i 8 (1,3,5,7-octatetraè) àtoms de carboni completament conjugats. Compareu els ordres d'enllaç amb els obtinguts per a l'etilè i l'1,3-butadiè.

d) Propietats dels orbitals moleculars.

- Analitzeu la composició dels OM (caràcter enllaçant/antienllaçant i propietats nodals) del butadiè i hexatriè. Discutiu la longitud relativa dels enllaços carboni-carboni establida en l'apartat (c) a partir de la composició dels OM.

e) Energia dels orbitals moleculars.

- Construïu un diagrama representant l'evolució de l'energia de l'OM ocupat més alt en energia (HOMO) i de l'OM desocupat més baix en energia (LUMO) en funció de la longitud del poliè. Discutiu, a partir d'aquest diagrama, l'evolució de les propietats redox i les propietats òptiques amb la longitud del poliè.

2.3 **Exercici 3: Polièns cíclics. Anulens**

a) Benzè. Aromaticitat.

- Construïu un sistema de 6 àtoms de carboni totalment conjugats, formant un hexàgon regular. Calculeu la seua energia de deslocalització i compareu-la amb la de l'1,3,5-hexatriè.
- Analitzeu el diagrama d'energies orbitals i la composició i propietats nodals dels OM.

b) Ciclooctatetraè, ...

- Construïu cicles de mida més gran (8, 10... àtoms) i analitzeu la seua energia de deslocalització.

2.4 **Exercici 4: Sistemes cíclics no alternants**

a) Ciclopropenil i ciclopentadienil.

- Calculeu els OM dels radicals ciclopropenil i ciclopentadienil. Analitzeu-ne l'estabilitat i la possible formació d'espècies aniòniques i/o catiòniques.

b) Sistemes bicíclics.

- Calculeu els OM de les molècules resultants d'unir dos cicles de 3 àtoms de carboni (triafulvalè) i de 5 àtoms (fulvalè), i la resultant d'unir un cicle de 3 amb un de 5 àtoms.
- Analitzeu les densitats electròniques i els ordres d'enllaç. Dibuixeu l'estructura geomètrica.
- Discutiu l'estabilitat del sistema i la seua capacitat donadora/acceptora d'electrons.

- Predigueu, en funció de la composició dels OM, l'efecte que tindria sobre l'estructura geomètrica l'addició o subtracció d'electrons depenent de si la molècula té tendència a formar anions o cations, respectivament. Comproveu aquest efecte calculant el respectiu ió.

2.5 Exercici 5: Sistemes policíclics. Reactivitat

a) Sistemes alternants. Naftalè.

- Disposeu 10 àtoms de carboni formant dos hexàgons aproximadament regulars compartint un costat. Calculeu els seus OM i analitzeu els seus ordres d'enllaç.
- Estudieu amb detall les densitats electròniques i la composició de l'HOMO i el LUMO. En quina posició tindrà lloc preferentment la substitució electròfila? I la substitució nucleòfila?

b) Sistemes no alternants. Azulè.

- Disposeu ara 10 àtoms de carboni formant un cicle de 7 i un altre de 5 àtoms compartint un costat. Calculeu els seus OM i discuteu les mateixes propietats que per al naftalè.

2.6 Exercici 6: Reactivitat amb heteroàtoms

a) Sistema aromàtic amb un nitrogen: Piridina.

- Disposeu 6 àtoms de carboni formant un cicle i canvieu-ne un per nitrogen per a construir la piridina. Predigueu les posicions d'atac preferents per a nucleòfils i electròfils.

b) Nitrobenzè.

- Disposeu 6 àtoms de carboni formant un cicle i afegiu un grup NO_2 . Analitzeu la reactivitat del nitrobenzè enfront d'electròfils. Quines posicions (orto, meta o para) resulten activades pel grup nitro?

c) Compareu la reactivitat enfront d'electròfils del nitrobenzè, el fenol i l'anilina. Per què l'anilina és més activa que el fenol?

Referències

- [1] J. Bertrán, V. Branchadell, M. Moreno, M. Sodupe. Química Cuántica. Síntesis, Madrid, 2002.
- [2] I. N. Levine. Química Cuántica. Prentice Hall, N. York, 2001.