PRACTICA 9: ESTUDIO DE SISTEMAS ELECTRÓNICOS CON EL MÉTODO DE HÜCKEL

Objetivos. El objetivo de la práctica es familiarizar al alumno con el modelo de Orbitales Moleculares construidos como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (modelo OM-CLOA). Se utilizará el método de OM más simple de todos, el método de Huckel, el cual fue propuesto por E. Hückel en 1931. La simplicidad del modelo utilizado convierte a este método en una herramienta excelente para ilustrar conceptos químico-cuánticos de estructura molecular tales como órdenes de enlace, densidades electrónicas y energías orbitales. Los ejercicios propuestos mostrarán como utilizar estos conceptos para predecir propiedades moleculares tales como distancias de enlace, capacidad dadora y/o aceptora de electrones, reactividad, etc. Hay que destacar que, a pesar de su antigüedad, el método de Hückel sigue siendo utilizado en investigación y que su conocimiento forma parte del curriculum de cualquier estudiante de quíimica orgánica o inorgánica.

La concepción de la práctica es totalmente interactiva, no solamente con el ordenador sino también con los profesores.

Es muy importante que entienda todos los conceptos. No se limite a ver pasar los resultados sobre la pantalla del ordenador, *discuta los resultados en profundidad con su compañero y pregunte todo lo que no entienda al profesor.*

Revisión: 2016-2017

1. El programa de Hückel

El programa Hückel presenta en modo gráfico o por medio de tablas los orbitales moleculares, sus energías y propiedades relacionadas (densidades electrónicas, ordenes de enlace, etc.) calculados para hidrocarburos conjugados utilizando el método de Hückel. El programa puede ser ejecutado cuantas veces sea necesario. *Tome nota de todos los resultados que obtenga y que considere significativos.*

1.1. Procedimiento de Arranque del Programa

a) Encienda el ordenador.

b) Pulsar el icono del programa Internet Explorer que aparece en el escritorio.

c) Conectarse a www.chem.ucalgary.ca/SHMO.

1.2. Definición de una molécula

- Para crear un átomo, basta pulsar **Add** (herramientas de edicion) y luego el botón izquierdo del ratón en una posición cualquiera de la ventana. Para borrar el átomo pulse **Erase** y luego haga clic sobre el átomo a borrar. El botón **Clear** borra todos los átomos creados hasta el momento. Por defecto el átomo creado es de Carbono. Se puede cambiar pulsando **Change** y haciendo clic sobre el átomo a cambiar. Una vez definidos dos átomos por este procedimiento, hay que definir la interacción π entre ellos. Seleccione el primer átomo haciendo clic sobre él y arrastrando el ratón hasta el segundo átomo. Aparecerá un enlace entre ellos, que indica que los orbitales p de dichos átomos pueden interaccionar para dar lugar a un enlace de tipo π.

- El resto de herramientas de edición cumplen una función meramente estética, ya que el método de Hückel no tiene en cuenta la geometría molecular. El botón **Rotate** permite girar la molécula, **Move**, desplazar un átomo y **Minimize** redibuja la molécula de forma estándar (por ejemplo si dibujamos un hexágono irregular para representar al benceno, la función **Minimize** lo convierte en regular).

- El programa asigna automáticamente un electrón por cada átomo. El número de electrones π de un hidrocarburo conjugado neutro es igual al número de átomos de carbono. Para cambiar el número de electrones, si fuera necesario, se disponende los botones + y − que aparecen abajo a la izquierda.
- El programa muestra a la derecha el diagrama de orbitales en función de la energía (en unidades de beta). Los botones **Show Orbitals**, **Up** y **Down**, permiten mostrar, sobre el esqueleto de la molécula, la composición de cada orbital molecular. El tamaño del orbital atómico es función del módulo del coeficiente de participación en el OM y el color es función del signo.

- La información más detallada sobre los coeficientes de los OM, las poblaciones electrónicas y los órdenes de enlace son accesibles pulsando el botón **Show DataTable**.

2. Estudio de sistemas

2.1 Ejercicio 1: La Molécula de Etileno

Familiarícese con las distintas opciones del programa y estudie los resultados: energías orbitales, composición de los orbitales, densidades electrónicas y órdenes de enlace. Es importante que entienda el significado físico de cada una de las representaciones y de las magnitudes que proporciona el programa.

2.2 Ejercicio 2: Polienos Lineales

a) Energía de Deslocalización.

- Construya una cadena lineal de cuatro átomos de carbono simulando la molécula de 1,3-butadieno. Defina únicamente los dos enlaces laterales, de manera que obtenga dos etilenos independientes. Calcule los OM de este sistema y anote la energía electrónica total.
- Construya de nuevo la cadena de cuatro átomos, pero ahora defina también el enlace central. Compare los OM, sus energías y la energía electrónica total con los del caso anterior.

b) Influencia de la Geometría.

- Calcule los OM del *s-cis*-1,3-butadieno y *s-trans*-1,3-butadieno. ¿Cómo influye la geometría en los resultados?

c) Orden de Enlace y Longitud de Enlace.

- Construya cadenas lineales de seis (1,3,5-hexatrieno) y ocho (1,3,5,7-octatetraeno) átomos de carbono completamente conjugados. Compare los órdenes de enlace con los obtenidos para el etileno y el 1,3-butadieno.

d) Propiedades de los Orbitales Moleculares.

- Analice la composición de los OM (carácter enlazante/antienlazante y propiedades nodales) del butadieno y hexatrieno. Discuta la longitud relativa de los enlaces carbono-carbono establecida en el apartado c) a partir de la composición de los OM.

e) Energía de los Orbitales Moleculares.

- Construya un diagrama representando la evolución de la energía del OM ocupado más alto en energía (HOMO) y del OM desocupado más bajo en energía (LUMO) en función de la longitud del polieno. Discuta, a partir de dicho diagrama, la evolución de las propiedades redox y las propiedades ópticas con la longitud del polieno.

2.3 Ejercicio 3: Polienos Cíclicos. Anulenos

a) Benceno. Aromaticidad**.**

- Construya un sistema de seis átomos de carbono totalmente conjugados formando un hexágono regular. Calcule su energía de deslocalización y compárela con la del 1,3,5-hexatrieno.
- Analice el diagrama de energías orbitales y la composición y propiedades nodales de los OM.

b) Ciclooctatetraeno, . . .

- Construya ciclos de mayor tamaño (ocho, diez, ... átomos) y analice su energía de deslocalización.

2.4 Ejercicio 4: Sistema Cíclicos No Alternantes

a) Ciclopropenilo y ciclopentadienilo.

- Calcule los OM de los radicales ciclopropenilo y ciclopentadienilo. Analice su estabilidad y la posible formación de especies aniónicas y/o catiónicas.

b) Sistemas bicíclicos.

- Calcule los OM de las moléculas resultantes de unir dos ciclos de tres

átomos de carbono (triafulvaleno) y de cinco átomos (fulvaleno), y la resultante de unir un ciclo de tres con uno de cinco átomos.

- Analice las densidades electrónicas y los ordenes de enlace. Dibuje la estructura geométrica.
- Discuta la estabilidad del sistema y su capacidad dadora/aceptora de electrones.
- Prediga, en función de la composición de los OM, el efecto que tendría sobre la estructura geométrica la adición o sustracción de electrones dependiendo si la molécula tiene tendencia a formar aniones o cationes, respectivamente. Compruebe dicho efecto calculando el respectivo ion.

2.5 Ejercicio 5: Sistema Políclicos. Reactividad

a) Sistemas alternantes. Naftaleno.

- Disponga diez átomos de carbono formando dos hexágonos aproximadamente regulares compartiendo un lado. Calcule sus OM y analice sus ordenes de enlace.
- Estudie con detalle las densidades electrónicas y la composición del HOMO y el LUMO. ¿En que posición tendrá lugar preferentemente la sustitución electrófila? ¿Y la sustitución nucleófila?

b) Sistemas no alternantes. Azuleno.

- Disponga ahora diez átomos de carbono formando un ciclo de siete y otro de cinco átomos compartiendo un lado. Calcule sus OM y discuta las mismas propiedades que para el naftaleno.

2.6 Ejercicio 6: Reactividad con Heteroátomos

a) Sistema aromático con un nitrógeno: Piridina.

- Disponga ahora seis átomos de carbono formando un ciclo y cambie uno de ellos por nitrógeno para construir la piridina. Prediga las posiciones de ataque preferentes para nucleófilos y electrófilos.

b) Nitrobenceno.

- Disponga ahora 6 átomos de carbono formando un ciclo y añada un grupo NO_2. Analice la reactividad del nitrobenceno frente a electrófilos. ¿Qué posiciones (orto, meta o para) resultan activadas por el grupo nitro?

c) Estudio comparativo de la reactividad frente a la substitución electrofílica del nitrobenceno, fenol y anilina.

Referencias

[1] J. Bertrán, V. Branchadell, M. Moreno, y M. Sodupe. Química Cuántica. Síntesis, Madrid, 2002.

[2] I. N. Levine. Química Cuántica. Prentice Hall, N. York, 2001.