

Aula 26-29

**Teoria das Orbitais Moleculares
Parte 3 – Moléculas Poliatômicas**

Moléculas poliatômicas são moléculas formadas por mais do que dois átomos, geralmente, de elementos diferentes (e.g. H_2O , CO_2 , C_2H_4 , PF_6^-). Tal como para as moléculas diatômicas podem ser neutras ou iônicas.

Importância

- A maioria das moléculas que interessam à Química são poliatômicas. O conhecimento da sua estrutura eletrônica é importante para racionalizar as respectivas estruturas, energias e reatividades.
- A extensão da Teoria das Orbitais Moleculares a moléculas poliatômicas apresentada no presente curso corresponde a uma aproximação muito simples. Apesar disso, permite introduzir os fundamentos dos métodos muito mais rigorosos para utilizados modernamente em modelos computacionais para estudar todo o tipo de moléculas, incluindo as poliatômicas.

Ideias centrais

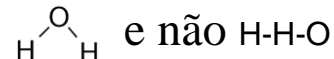
- O procedimento utilizado na descrição da estrutura eletrônica e ligações químicas de moléculas poliatômicas pela Teoria das Orbitais Moleculares, é análogo ao já discutido para moléculas diatômicas. Apenas é necessário considerar um número superior de orbitais atômicas na construção das combinações lineares (CLOA) que originam as orbitais moleculares.
- Uma orbital molecular é obtida com base na combinação linear de todas as orbitais atômicas com simetria adequada. Os pesos das contribuições de cada orbital atômica numa dada CLOA podem ser muito diferentes.
- Cada orbital molecular estende-se a toda a molécula e não apenas a átomos adjacentes. Contribui, por isso, para todas as ligações químicas que asseguram a integridade da molécula. No entanto, a importância da contribuição de cada orbital molecular para uma ligação química específica pode variar consideravelmente.

Diagramas de Orbitais Moleculares

O procedimento geral para obter diagramas de orbitais moleculares de moléculas poliatômicas envolve os seguintes passos:

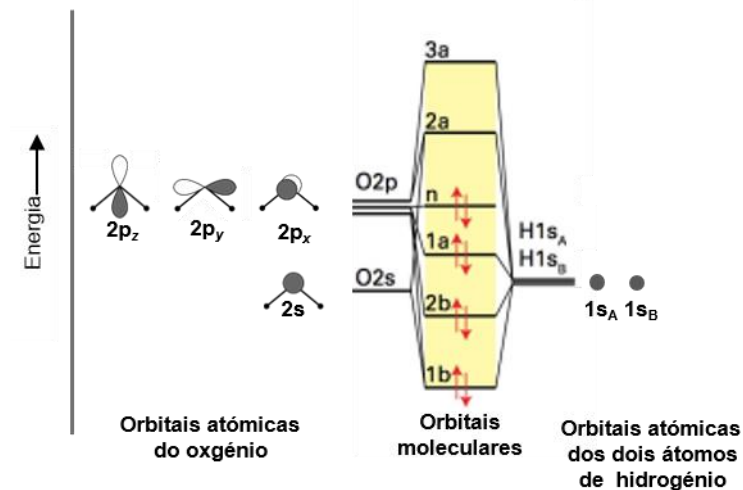
- Escrever as configurações eletrônicas de valência de todos os átomos que constituem a molécula.
- Construir as orbitais moleculares, a partir de combinações lineares de orbitais atômicas de valência adequadas.
 - Orbitais adequadas são as que apresentam coalescência não nula com as orbitais vizinhas.
 - N orbitais atômicas conduzem a N orbitais moleculares.
- Preencher as orbitais moleculares com os elétrons de valência disponíveis, de acordo com as regras (princípio de exclusão de Pauli, regra de Hund) que permitem obter a configuração eletrônica de menor energia (estado fundamental). Para isso é necessário ter em conta que:
 - Cada orbital pode ser ocupada no máximo por dois elétrons, que devem ter spins emparelhados (O princípio de exclusão de Pauli)
 - As orbitais degeneradas devem ser inicialmente ocupadas apenas por um elétron, iniciando-se o emparelhamento quando isso já não for possível. Este processo permite minimizar o efeito das repulsões intereletrônicas.
 - Elétrons isolados pertencentes a orbitais degeneradas diferentes devem apresentar spins paralelos (regra de Hund).
- A orbital molecular de menor energia deve corresponder aquela que possui menor número de nodos entre átomos adjacentes. A de maior energia deve apresentar o maior número de nodos.

Exemplo: A molécula H₂O, cujo diagrama de orbitais moleculares está ilustrado na Figura 26.1

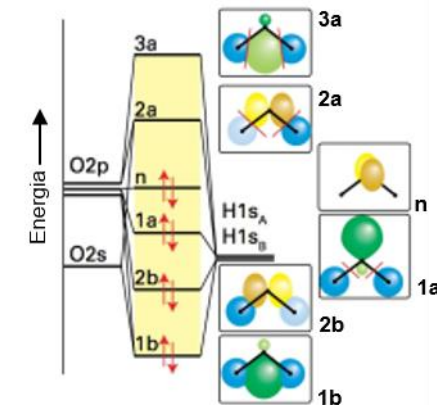
- A configuração eletrónica dos átomos é **H** 1s¹ **O** [He]2s²2p_x²2p_y¹2p_z¹. No total há 8 eletrões de valência na molécula: dois dos H e seis do O.
- Os núcleos de H e O são dispostos inicialmente com uma geometria próxima da geometria da água. Por exemplo:  e não H-H-O
- As orbitais moleculares da água formam-se combinando as orbitais 1s dos dois átomos de hidrogénio com as orbitais 2s e 2p_y e 2p_z do oxigénio.
- Um exemplo de combinação possível é:

$$\psi = c_1\psi_{H1s_A} + c_2\psi_{H1s_B} + c_3\psi_{O2s} + c_4\psi_{O2p_y} + c_5\psi_{O2p_z} \quad (26.1)$$

- A orbital 2p_x do O₂ está presente na molécula, mas não contribui para qualquer LCAO pois, conforme se pode ver na Figura 26.1(a), é perpendicular ao plano da molécula e, por isso, não tem qualquer sobreposição com as orbitais 1s dos hidrogénios.
- As 5 orbitais atómicas que participam nas LCAO originam 5 orbitais moleculares. Estas são designadas por **b** se são **ligantes** (do inglês bonding) e **a** se são **antiligantes**.
- Como atrás mencionado, a orbital 2p_x do O₂ está presente na molécula mas não participa nas ligações. Por isso é designada não-ligante e representa-se por **n**. Pode apesar disso ser ocupada por eletrões.



(a)



(b)

Figura 26.1. Diagrama de orbitais moleculares da molécula H₂O. (a) ilustração das orbitais atômicas que participam nas CLOA (b) Ilustração das orbitais moleculares resultantes das CLOA. As linhas vermelhas representam planos nodais.

- A equação de Schrödinger é resolvida para a geometria inicial, obtendo-se as energias e formas das várias orbitais moleculares, mostradas na Figura 26.1(b).
- Em seguida distribuem-se os elétrons pelas orbitais de acordo com o princípio de exclusão de Pauli e a regra de Hund tal como ilustrado na Figura 26.1.
- As energias das orbitais e o modo como estão preenchidas permite calcular a energia eletrônica do estado correspondente à configuração eletrônica considerada que neste caso é $1b^2 2b^2 1a^2 n^2$. A energia eletrônica, E_{el} , dessa configuração é obtida multiplicando a energia de cada orbital preenchida pelo número de elétrons nela existente e somando os resultados. No caso do diagrama da Figura 26.1 isso corresponde a:

$$E_{el} = 2E_{1b} + 2E_{2b} + 2E_{1a} + 2E_n \quad (26.2)$$

onde E_{1b} , E_{2b} , E_{1a} e E_n representam as energias das orbitais preenchidas e o fator multiplicativo 2 corresponde ao número de elétrons em cada uma delas.

- Calcula-se a energia total da molécula somando a energia eletrônica à soma das energias de repulsão Coulombica entre todos os pares de núcleos. Como vimos, para 2 núcleos de cargas $Z_a e$ e $Z_b e$ colocados à distância R :

$$E_{nuc-nuc} = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

A energia total da molécula, E , é assim dada por: $E = E_{el} + \sum E_{nuc-nuc}$

- O processo é repetido para diferentes geometrias (diferentes comprimentos de ligação O-H e ângulo $\angle H-O-H$) obtendo-se, no final, uma superfície como a representada na Figura 26.2.
- Essa superfície mostra o modo como a energia da molécula varia com o comprimento de ligação OH (coordenada q_1) e com o ângulo HOH (coordenada q_2).
- A partir dela é possível encontrar o mínimo de energia da molécula que, para a água corresponde a uma distância $d_{O-H} = 95.8$ pm e a um ângulo $\angle O-O-H = 104.5^\circ$.
- Esse mínimo corresponde ao diagrama de orbitais moleculares para o estado fundamental da molécula H_2O (Figura 26.3).

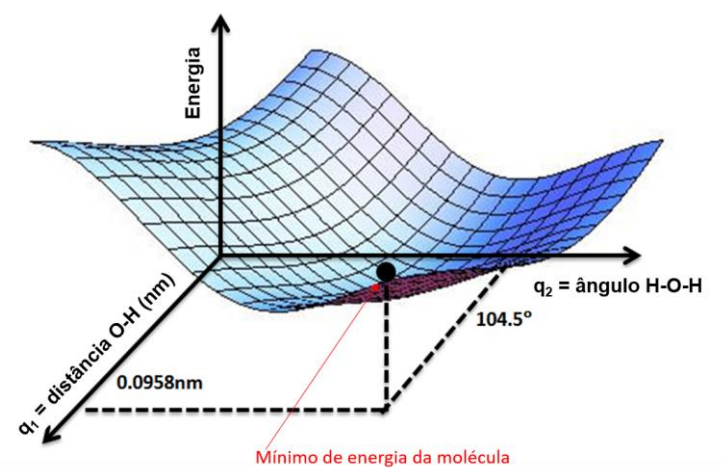


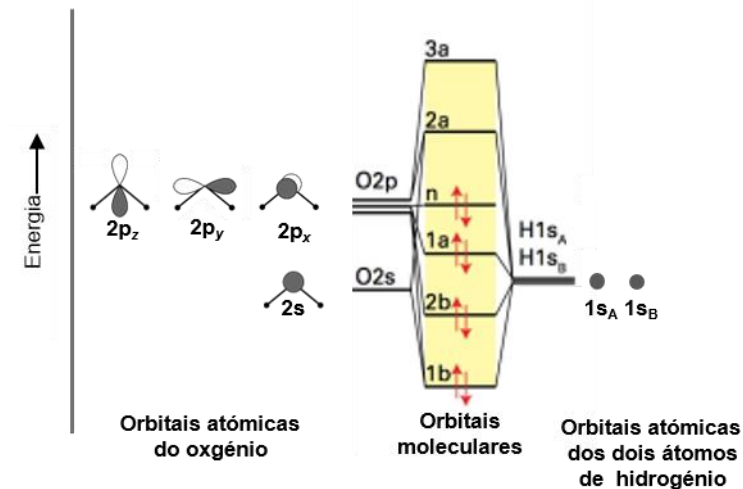
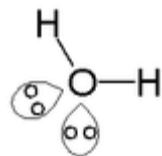
Figura 26.2. Energia eletrônica da água em função da distância O-H OH (coordenada q_1) e com o ângulo $\angle H-O-H$ (coordenada q_2). O mínimo de energia corresponde ao diagrama de orbitais moleculares para o estado fundamental da água.

- Embora de acordo com a TOM a descrição da ligação química seja feita em termos de elétrons que estão deslocalizados por toda a molécula, é possível estabelecer uma analogia entre a configuração da Figura 26.1 e um modelo da água em que as ligações químicas estão localizadas. Assim:

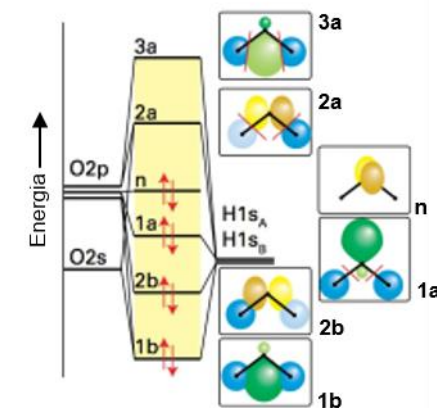
- O carácter ligante, ou seja, a ligação é em grande parte assegurado pelos 4 elétrons nas orbitais 1b e 2b, que são gerados com contribuições dos dois H e do O. A ordem de ligação total é:

$$b = \frac{1}{2}(N - N^*) = 4 - 0 = 2$$

- Há pois duas ligações e dois fragmentos O–H pelo que cada um deles corresponde a uma ligação O–H simples.
- A classificação de orbitais moleculares em σ e π não é estritamente aplicável a moléculas poliatômicas não lineares. Mas pode ser considerada localmente entre cada par de átomos. Nesse sentido cada ligação O–H assemelha-se a uma ligação σ .
- A maior parte da densidade eletrónica das orbitais n e 1a provém do átomo de oxigénio (a contribuição de H1s para 1a é antiligante). Os 4 elétrons que ocupam estas orbitais podem assim ser identificados com os 4 elétrons não ligantes que figuram na representação da água em termos de estrutura de Lewis:



(a)



(b)

Figura 26.1. Diagrama de orbitais moleculares da molécula H₂O. (a) ilustração das orbitais atómicas que participam nas CLOA (b) Ilustração das orbitais moleculares resultants das CLOA. As linhas vermelhas representam planos nodais.

O método de Hückel

Uma forma aproximada de tratar a estrutura eletrônica de alcenos (e.g. eteno, butadieno) e arenos (e.g. benzeno) pela teoria das orbitais moleculares, consiste em separar os chamados sistemas σ e π da molécula. O primeiro é constituído por orbitais existentes no plano da molécula e o segundo pelas orbitais p dispostas perpendicularmente a esse plano. A Figura 26.2 mostra esta separação para o etileno.

A separação dos dois sistemas é muito útil pois vários aspetos das propriedades dos alcenos (e.g. algumas propriedades espectroscópicas) podem ser racionalizados, considerando apenas a estrutura eletrônica do sistema π . O método de Hückel, proposto pelo químico-físico alemão Erich Hückel in 1930, permite de uma forma simples, construir o diagrama de orbitais moleculares para o sistema π de moléculas como o etileno, o butadieno, ou o benzeno.

O procedimento mostra a utilidade de associar conceitos da teoria do enlace de valência (sistemas σ e π) à teoria das orbitais moleculares e pode ser ilustrado usando como exemplo a molécula de etileno.

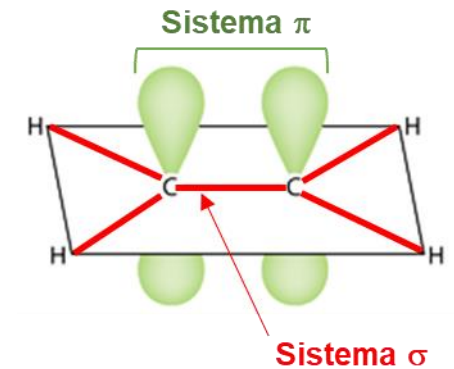


Figura 26.2. Separação da molécula do etileno em sistemas σ e π .

Aplicação do método de Hückel à molécula de eteno

1. O eteno é separado num sistema σ e num sistema π tais que (note-se a utilização de linguagem da teoria do enlace de valência):

- Sistema σ (Figura 26.3a): 1 ligação σ do tipo Csp^2-Csp^2 e 4 ligações σ do tipo Csp^2-H1s
- Sistema π (Figura 26.3b): 1 ligação π do tipo $C2p_z-C2p_z$ e:

2. O sistema σ é ignorado.

3. As duas orbitais $C2p_z$ são utilizadas para construir as orbitais moleculares com base numa **combinação linear de orbitais atómicas (CLOA)**:

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (26.2)$$

onde c_A e c_B são, como já se viu em diversos contextos, coeficientes numéricos, cujos quadrados dão as contribuições relativas das orbitais atómicas ψ_A e ψ_B para a orbital molecular ψ .

Como N orbitais atómicas geram N orbitais moleculares o sistema π do eteno será descrito por duas orbitais moleculares. As duas funções de onda que as descrevem ficam definidas logo que os valores de c_A e c_B sejam conhecidos. Isso pode ser conseguido, resolvendo a equação de Schrödinger, que tal como é sabido, conduz também às energias das orbitais moleculares.

4. A substituição da equação (26.2) na equação de Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$ conduz a:

$$\hat{H}(c_A \psi_A + c_B \psi_B) = E(c_A \psi_A + c_B \psi_B) \quad (26.3)$$

5. Atendendo à natureza do operador \hat{H} e a que c_A e c_B são constantes, a equação (26.3) pode escrever-se:

$$c_A \hat{H}\psi_A + c_B \hat{H}\psi_B = c_A E\psi_A + c_B E\psi_B \quad (26.4)$$

6. Multiplicando ambos os membros por ψ_A vem:

$$c_A \psi_A \hat{H}\psi_A + c_B \psi_A \hat{H}\psi_B = c_A \psi_A E\psi_A + c_B \psi_A E\psi_B \quad (26.5)$$

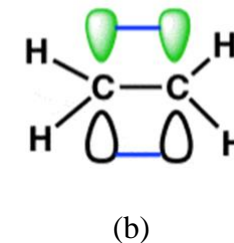
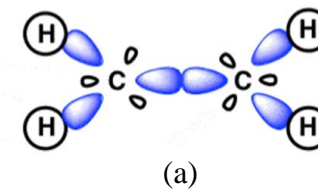


Figura 26.3. Separação da molécula do eteno em (a) sistema σ e (b) sistema π .

8. A integração da equação (26.5) em todo o espaço conduz a:

$$c_A \int \overbrace{\psi_A \hat{H} \psi_A}^{H_{AA}} d\tau + c_B \int \overbrace{\psi_A \hat{H} \psi_B}^{H_{AB}} d\tau = c_A E \int \overbrace{\psi_A \psi_A}^{S_{AA}=1} d\tau + c_B E \int \overbrace{\psi_A \psi_B}^{S_{AB}} d\tau \quad (26.6)$$

onde a energia, E , é constante, podendo ser passada para fora dos integrais no segundo membro da equação (à direita). A relação:

$$S_{AA} = \int \psi_A \psi_A d\tau = 1 \quad (26.7)$$

resulta do facto de as funções de onda que descrevem as orbitais serem normalizadas. S_{AB} representa o integral de sobreposição entre as orbitais A e B. A equação (26.6) pode assim escrever-se na forma:

$$c_A H_{AA} + c_B H_{AB} = c_A E S_{AA} + c_B E S_{AB} \quad (26.8)$$

donde:

$$c_A H_{AA} + c_B H_{AB} - c_A E S_{AA} - c_B E S_{AB} = 0 \quad (26.9)$$

$$(H_{AA} - E S_{AA})c_A + (H_{AB} - E S_{AB})c_B = 0 \quad (26.10)$$

A equação (26.10) designa-se por equação secular.

9. O processo é repetido a partir do passo 6, mas multiplicando por ψ_B em vez de ψ_A . Obtém-se, assim a segunda equação secular:

$$(H_{BA} - E S_{BA})c_A + (H_{BB} - E S_{BB})c_B = 0 \quad (26.11)$$

em que, analogamente à equação (26.7), $S_{BB} = 1$.

10. Para resolver o sistema de equações seculares:

$$(H_{AA} - ES_{AA})c_A + (H_{AB} - ES_{AB})c_B = 0 \quad (26.12)$$

$$(H_{BA} - ES_{BA})c_A + (H_{BB} - ES_{BB})c_B = 0 \quad (26.13)$$

Hückel admitiu as seguintes aproximações drásticas:

- Todos os H_{JJ} são considerados iguais a uma quantidade α chamada integral de Coulomb. O integral de Coulomb é negativo e pode ser interpretado como a energia do elétron quando ocupa uma orbital no átomo A ou no átomo B.

Isso implica que nas equações anteriores: $H_{AA} = H_{BB} = \alpha$

- Para átomos adjacentes $H_{JK} = \beta$ e, para átomos não adjacentes $H_{JK} = 0$. O parâmetro β é uma quantidade negativa denominada integral de ressonância. É uma medida da força da interação entre os átomos vizinhos.

No caso do eteno, os dois átomos são necessariamente adjacentes pelo que, de acordo com as condições anteriores: $H_{AB} = H_{BA} = \beta$.

- Todos os integrais de sobreposição S_{JK} são considerados nulos para simplificar as expressões resultantes. Como já se viu $S_{JJ} = 1$.

Verifica-se assim que, nas equações (26.12) e (26.13) : $S_{AA} = S_{BB} = 1$; $S_{AB} = S_{BA} = 0$.

11. Com as aproximações de Hückel as equações seculares tomam a forma:

$$(\alpha - E \times 1)c_A + (\beta - E \times 0)c_B = 0 \quad (26.14)$$

$$(\beta - E \times 0)c_A + (\alpha - E \times 1)c_B = 0 \quad (26.15)$$

que se reduzem a:

$$(\alpha - E)c_A + \beta c_B = 0 \quad (26.16)$$

$$\beta c_A + (\alpha - E)c_B = 0 \quad (26.17)$$

12. Para resolver as equações anteriores e encontrar as energias, E , e os coeficientes c_A e c_B das orbitais considera-se o determinante secular:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0 \quad (26.18)$$

13. Cálculo das energias das orbitais moleculares:

A resolução do determinante secular permite obter a energia das duas orbitais. Como $a^2 - b^2 = (a + b)(a - b)$ a equação (26.18) pode ser escrita como:

$$(\alpha - E + \beta)(\alpha - E - \beta) = 0 \quad (26.19)$$

Esta expressão anula-se se qualquer dos termos entre parêntesis for igual a zero. Conclui-se então que as energias das orbitais são dadas por: $E = \alpha + \beta$ e $E = \alpha - \beta$. Como α e β são quantidades negativas a orbital de menor energia, designada 1π , e a de maior energia, designada 2π , correspondem às energias:

$$E_{1\pi} = \alpha + \beta \quad (26.20)$$

$$E_{2\pi} = \alpha - \beta \quad (26.21)$$

14. Cálculo dos coeficientes c_A e c_B das orbitais moleculares :

Substituindo as solução $E = \alpha + \beta$ nas equações seculares (26.16) e (26.17) obtém-se:

$$-\beta c_A + \beta c_B = 0 \quad (26.22)$$

donde se conclui que $c_A = c_B$. A substituição de $E = \alpha - \beta$ conduz a $c_A = -c_B$. Tendo em conta a condição de normalização:

$$c_A^2 + c_B^2 = 1 \quad (26.23)$$

como $c_A = c_B$ (ou $c_A = -c_B$) pode escrever-se:

$$c_A^2 + c_A^2 = 1 \Leftrightarrow 2c_A^2 = 1 \Leftrightarrow c_A^2 = \frac{1}{2}$$

donde se conclui que:

$$c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Assim, as funções de onda que descrevem as orbitais 1π e 2π serão dadas por:

$$\psi_{1\pi} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_A + \psi_B) \quad (26.24)$$

$$\psi_{2\pi} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_A - \psi_B) \quad (26.25)$$

em que, neste caso, as ψ_A e ψ_B correspondem a duas orbitais atômicas p_z em átomos adjacentes. A Figura 26.5 mostra as respetivas combinações lineares, sublinhando que, quanto maior o número de nodos mais elevada a energia.

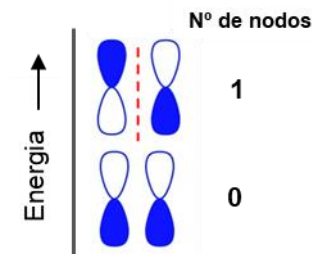


Figura 26.5. Combinações de orbitais atômicos utilizadas na construção das orbitais moleculares do eteno. Quanto maior o número de nodos mais elevada a energia.

O diagrama de orbitais moleculares para o sistema π do eteno obtido pelo método de Hückel está ilustrado na Figura 26.6.

A análise das Figura 26.6 permite fazer notar que:

- Tal como acima indicado, a energia das orbitais moleculares é tanto maior quanto maior o respetivo número de nodos. Neste caso a orbital 1π com zero nodos, tem uma energia mais baixa que a orbital 2π que possui 1 nodo.

- Uma vez que há apenas dois electrões em orbitais atómicas $2p_z$ para distribuir pelas orbitais moleculares estes ocuparão a orbital de mais baixa energia (1π). A contribuição destes dois electrões para a energia da molécula (a energia eletrónica do sistema π), E_π , será:

$$E_\pi = 2(\alpha + \beta) \quad (26.26)$$

- A orbital ocupada de energia mais elevada é designada por **HOMO** (do inglês “highest occupied molecular orbital”) e a orbital desocupada de mais baixa energia recebe a designação **LUMO** (do inglês “lowest unoccupied molecular orbital”). Em conjunto formam as chamadas **orbitais fronteira**.
- As orbitais fronteira são muito importantes pois são responsáveis por muitas das propriedades químicas e espectroscópicas das moléculas. Pode por exemplo prever-se que a energia necessária para excitar um electrão da orbital ligante 1π para a antiligante 2π é:

$$\Delta E = |E_{2\pi} - E_{1\pi}| = |(\alpha - \beta) - (\alpha + \beta)| = 2|\beta|$$

Um valor típico de β para hidrocarbonetos é $\beta = -2.4$ eV, 240 kJ·mol⁻¹ ou 3.99×10^{-19} J por molécula. Isso corresponde a um comprimento de onda de 498 nm:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}) \times (2.998 \times 10^8)}{3.99 \times 10^{-19}} = 4.98 \times 10^{-7} \text{ m} = 498 \text{ nm}$$

Esta estimativa implica que o eteno deve absorver radiação visível azul (498 nm), sendo por isso amarelo e não incolor. De qualquer modo, embora o valor de λ previsto (498 nm) seja bastante diferente do valor experimental (173 nm) não pode ser considerado disparatado.

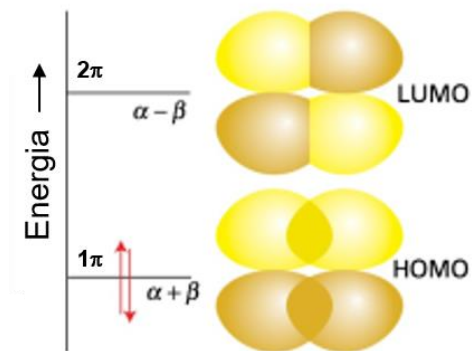


Figura 26.6. Diagrama de orbitais moleculares para o sistema π do eteno com indicação das orbitais fronteira: orbital ocupada de menor energia (HOMO) e da orbital desocupada de menor energia (LUMO).

Aplicação do método de Hückel à molécula de butadieno

O butadieno está representado na Figura 26.7. O sistema π é constituído por 4 eletrões. As combinações de orbitais atómicas a partir das quais as orbitais moleculares são construídas estão ilustradas na Figura 26.8. As expressões dessas orbitais moleculares e as respetivas energias podem ser obtidas pelo mesmo processo usado para o eteno, considerando, agora, quatro orbitais atómicas:

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B + c_C \psi_C + c_D \psi_D \quad (26.26)$$

Tal como no caso do eteno a energia de uma dada orbital molecular é tanto maior quanto maior o número de nodos.

O passo inicial consiste, novamente, em substituir a equação (26.26) na equação de Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$:

$$\hat{H}(c_A \psi_A + c_B \psi_B + c_C \psi_C + c_D \psi_D) = E(c_A \psi_A + c_B \psi_B + c_C \psi_C + c_D \psi_D) \quad (26.27)$$

Depois a equação (26.27) é rearranjada:

$$c_A \hat{H}\psi_A + c_B \hat{H}\psi_B + c_C \hat{H}\psi_C + c_D \hat{H}\psi_D = c_A E\psi_A + c_B E\psi_B + c_C E\psi_C + c_D E\psi_D \quad (26.28)$$

Segue-se a multiplicação de ambos os membros da equação (26.28) por ψ_A , que conduz a:

$$\begin{aligned} c_A \psi_A \hat{H}\psi_A + c_B \psi_A \hat{H}\psi_B + c_C \psi_A \hat{H}\psi_C + c_D \psi_A \hat{H}\psi_D = \\ = c_A \psi_A E\psi_A + c_B \psi_A E\psi_B + c_C \psi_A E\psi_C + c_D \psi_A E\psi_D \end{aligned} \quad (26.29)$$

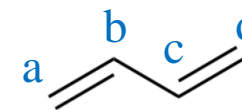


Figura 26.7. Molécula de butadieno.

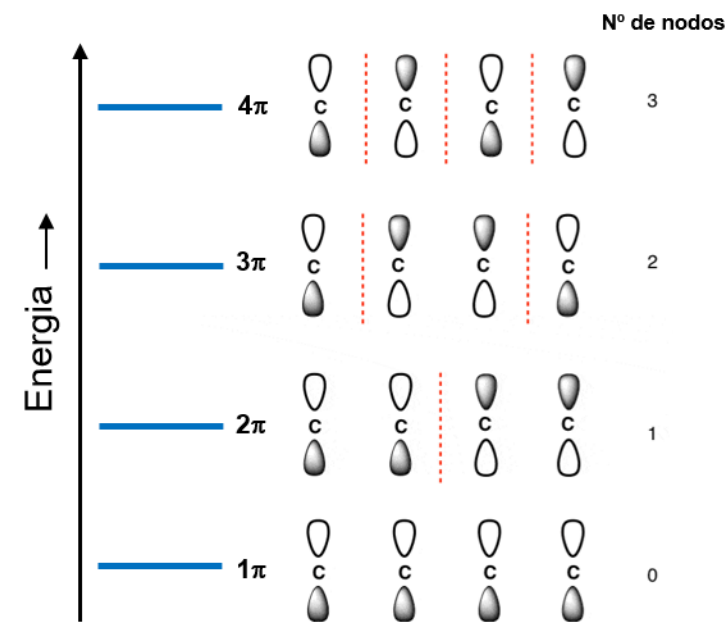


Figura 26.8. Combinações de orbitais atómicas utilizadas na construção das orbitais moleculares da molécula de butadieno. Quanto maior o número de nodos mais elevada a energia.

Integrando a equação (26.29) em todo o espaço te-se que:

$$c_A H_{AA} + c_B H_{AB} + c_C H_{AC} + c_D H_{AD} = c_A ES_{AA} + c_B ES_{AB} + c_C ES_{AC} + c_D ES_{AD} \quad (26.30)$$

onde H_{JJ} :

$$H_{AA} = \int \psi_A \hat{H} \psi_A d\tau \quad (26.31)$$

$$H_{AB} = \int \psi_A \hat{H} \psi_B d\tau \quad (26.32)$$

$$H_{AC} = \int \psi_A \hat{H} \psi_C d\tau \quad (26.33)$$

$$H_{AD} = \int \psi_A \hat{H} \psi_D d\tau \quad (26.34)$$

e S_{JJ} são os os integrais de sobreposição dados por:

$$S_{AA} = \int \psi_A \psi_A d\tau = 1 \quad (26.35)$$

$$S_{AB} = \int \psi_A \psi_B d\tau \quad (26.36)$$

$$S_{AC} = \int \psi_A \psi_C d\tau \quad (26.37)$$

$$S_{AD} = \int \psi_A \psi_D d\tau \quad (26.38)$$

A equação (26.38) pode ser rearranjada obtendo-se a primeira equação secular:

$$c_A(H_{AA} - ES_{AA}) + c_B(H_{AB} - ES_{AB}) + c_C(H_{AC} - ES_{AC}) + c_D(H_{AD} - ES_{AD}) = 0 \quad (26.39)$$

Repetindo agora o processo de multiplicação da equação 26.29 para ψ_B , ψ_C e ψ_D e os rearranjos subsequentes obtém-se no o conjunto completo de equações seculares:

$$c_A(H_{AA} - ES_{AA}) + c_B(H_{AB} - ES_{AB}) + c_C(H_{AC} - ES_{AC}) + c_D(H_{AD} - ES_{AD}) = 0 \quad (26.40)$$

$$c_A(H_{BA} - ES_{BA}) + c_B(H_{BB} - ES_{BB}) + c_C(H_{BC} - ES_{BC}) + c_D(H_{BD} - ES_{BD}) = 0 \quad (26.41)$$

$$c_A(H_{CA} - ES_{CA}) + c_B(H_{CB} - ES_{CB}) + c_C(H_{CC} - ES_{CC}) + c_D(H_{CD} - ES_{CD}) = 0 \quad (26.42)$$

$$c_A(H_{DA} - ES_{DA}) + c_B(H_{DB} - ES_{DB}) + c_C(H_{DC} - ES_{DC}) + c_D(H_{DD} - ES_{DD}) = 0 \quad (26.43)$$

De acordo com as regras de Hückel:

- Considera-se sempre: $H_{JJ} = \alpha$. Logo:

$$H_{AA} = H_{BB} = H_{CC} = H_{DD} = \alpha \quad (26.44)$$

- Para átomos adjacentes $H_{JK} = \beta$. Para átomos não adjacentes $H_{JK} = 0$. Isso implica que:

$$H_{AB} = H_{BA} = H_{BC} = H_{CB} = H_{CD} = H_{DC} = \beta \quad (26.45)$$

$$H_{AC} = H_{AD} = H_{BD} = H_{CA} = H_{DA} = H_{DB} = 0 \quad (26.46)$$

- No caso dos integrais de sobreposição verifica-se $S_{JJ} = 1$ por questões de normalização e admite-se que $S_{JK} = 0$. Daí resulta que:

$$S_{AA} = S_{BB} = S_{CC} = S_{DD} = 1$$

$$S_{AB} = S_{AC} = S_{AD} = S_{BA} = S_{BC} = S_{BD} = S_{CA} = S_{CB} = S_{CD} = S_{DA} = S_{DB} = S_{DC} = 0.$$

O conjunto de equações (26.40) a (26.43) transforma-se assim em:

$$c_A(\alpha - E) + c_B\beta + 0 + 0 = 0 \quad (26.47)$$

$$c_A\beta + c_B(\alpha - E) + c_C\beta + 0 = 0 \quad (26.48)$$

$$0 + c_B\beta + c_C(\alpha - E) + c_D\beta = 0 \quad (26.49)$$

$$0 + 0 + c_C\beta + c_D(\alpha - E) = 0 \quad (26.50)$$

o que corresponde ao determinante secular igualado a zero:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (26.51)$$

Dividindo todos os elementos por β vem:

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0 \quad (26.52)$$

Considerando agora a variável:

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta} \quad (26.53)$$

pode escrever-se:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (26.54)$$

Um determinante de ordem 4 pode ser expandido de acordo com:

$$\begin{vmatrix} a & b & c & d \\ e & f & g & h \\ i & j & k & l \\ m & n & o & p \end{vmatrix} = a \begin{vmatrix} f & g & h \\ j & k & l \\ n & o & p \end{vmatrix} - b \begin{vmatrix} e & g & h \\ i & k & l \\ m & o & p \end{vmatrix} + c \begin{vmatrix} e & f & h \\ i & j & l \\ m & n & p \end{vmatrix} - d \begin{vmatrix} e & f & g \\ i & j & k \\ m & n & o \end{vmatrix}$$

No caso de (26.65) vem:

$$x \times \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \times \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} + 0 \times \begin{vmatrix} 1 & x & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & x \end{vmatrix} - 0 \times \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

e, como os dois termos da direita são nulos:

$$x \times \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \times \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (26.55)$$

A expansão dos determinantes de ordem 3 da equação (26.65) conduz a:

$$x^2 \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - x \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (26.56)$$

que corresponde a:

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

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \quad (26.57)$$

A equação (26.57) é uma equação quadrática, pois pode reduzir-se a uma expressão do tipo $ay^2 + by + c = 0$, com $y = x^2$, $a = 1$, $b = -3$ e $c = 1$. As raízes podem assim ser facilmente obtidas usando a fórmula resolvente das equações de segundo grau:

$$y \equiv x^2 = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{3^2 - 4}}{2} \begin{cases} x^2 = \frac{3 + \sqrt{5}}{2} \begin{cases} x = +1.618 \\ x = -1.618 \end{cases} \\ x^2 = \frac{3 - \sqrt{5}}{2} \begin{cases} x = +0.618 \\ x = -0.618 \end{cases} \end{cases}$$

Uma vez que:

- x foi definido como $(\alpha - E)/\beta$
- Os parâmetros α e β são negativos

Pode concluir-se que as energias das orbitais moleculares correspondentes ao sistema π do butadieno corresponderão ao diagrama da Figura 26.9. Essa figura mostra também que os 4 elétrons π ocupam as orbitais 1π e 2π . A energia da ligação π do butadieno é calculada no problema 9D.1

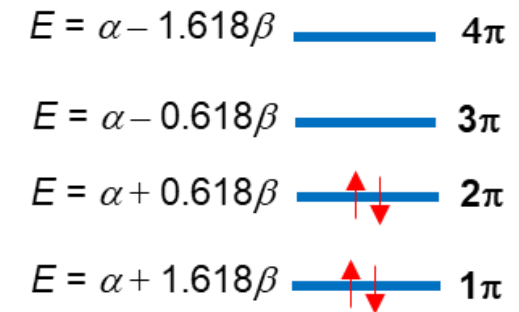


Figura 26.9. Diagrama de energia para o sistema π do butadieno.

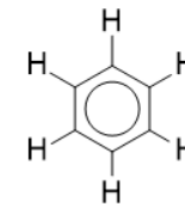
Aplicação do método de Hückel à molécula benzeno

A molécula de benzeno está ilustrada na Figura 26.10. O círculo no interior na figura 26.10a é usado para indicar que as ligações C–C são todas equivalentes. Como vimos, na visão da TEV o benzeno é considerado como sendo constituído por contribuições de estruturas de ressonância como as ilustradas na Figura 26.10b. A aplicação do método de Hückel ao benzeno segue exatamente o mesmo processo ilustrado para o eteno e butadieno.

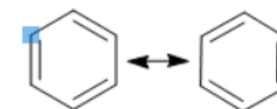
- O benzeno é separado num sistema σ , com uma estrutura de um anel hexagonal plano, e num sistema π , tal como ilustrado na Figura 26.11 (note-se mais uma vez a utilização de linguagem da teoria do enlace de valência, com as designações σ e π)
 - Sistema σ : 6 ligações Csp^2-Csp^2 e 6 ligações Csp^2-H1s
 - Sistema π : 6 ligações Cp_z-Cp_z
- O sistema σ é ignorado.
- As seis orbitais $C2p_z$ não híbridas, perpendiculares ao plano do anel, são utilizadas para construir as orbitais moleculares com base numa combinação linear de orbitais atómicas:

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B + c_C \psi_C + c_D \psi_D + c_E \psi_E + c_F \psi_F \quad (26.58)$$

- Os passos seguintes para obter as energias das orbitais, devem agora ser familiares:
 - Obtêm-se as seis equações seculares.
 - Escreve-se o determinante secular 6×6 correspondente.
 - Aplicam-se as aproximações de Hückel.
 - Resolve-se o determinante secular.
 - A resolução do determinante secular conduz às energias das orbitais.
 - A partir destas e da condição de normalização é possível obter os coeficientes das funções de onda.

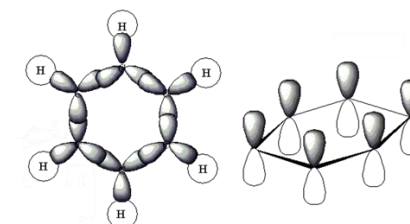


(a)



(b)

Figura 26.10 Molécula de benzeno.



Sistema σ

Sistema π

Figura 26.11. Separação da molécula de benzeno em (a) sistema σ e (b) sistema π .

- O processo conduz às funções de onda e energias indicadas na Tabela 26.1. A tabela permite concluir que:
 - Há dois pares de orbitais degenerados (i.e. com a mesma energia): (ψ_2, ψ_3) e (ψ_4, ψ_5) .
 - Quanto maior o número de nodos maior a energia.
 - Atendendo a que α e β são negativos ψ_1 será a orbital de mais baixa energia. Isso está consistente com o facto de ser a única que não apresenta nodos.
- O diagrama de orbitais moleculares do benzeno pode ser construído com base nas energias dadas na Tabela 26.1 e o resultado está ilustrado na Figura 26.10.
- Os 6 eletrões π ocupam as 3 orbitais ligantes sendo a configuração eletrónica $1\pi^2 2\pi^4$.
- O facto de os eletrões apenas ocuparem orbitais ligantes confere estabilidade (no sentido de energia baixa) à molécula de benzeno.
- Uma característica interessante das orbitais moleculares do benzeno é a de estarem distribuídas total ou parcialmente pelo anel C_6 , ou seja, a ligação π do benzeno está deslocalizada e cada par eletrónico contribui para ligar vários ou todos os átomos de carbono.
- A energia de deslocalização E_{desloc} corresponde ao abaixamento de energia originado pela dispersão dos eletrões p por toda a molécula em vez de estarem localizados apenas em dois átomos.

Tabela 26.1. Funções de onda e energias para as orbitais moleculares do benzeno

Função de onda	Nº de nodos	Energia
$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_A - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_B + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_C - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_D + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_E - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_F$	6	$\alpha - 2\beta$
$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_A - \frac{2}{\sqrt{12}}\psi_B + \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_C + \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_D - \frac{2}{\sqrt{12}}\psi_E + \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_F$	4	$\alpha - \beta$
$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}}\psi_A + 0\psi_B - \frac{1}{\sqrt{4}}\psi_C + \frac{1}{\sqrt{4}}\psi_D + 0\psi_E - \frac{1}{\sqrt{4}}\psi_F$	4	$\alpha - \beta$
$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}\psi_A + 0\psi_B - \frac{1}{\sqrt{4}}\psi_C - \frac{1}{\sqrt{4}}\psi_D + 0\psi_E + \frac{1}{\sqrt{4}}\psi_F$	2	$\alpha + \beta$
$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_A + \frac{2}{\sqrt{12}}\psi_B + \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_C - \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_D - \frac{2}{\sqrt{12}}\psi_E - \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_F$	2	$\alpha + \beta$
$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_A + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_B + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_C + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_D + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_E + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_F$	0	$\alpha + 2\beta$

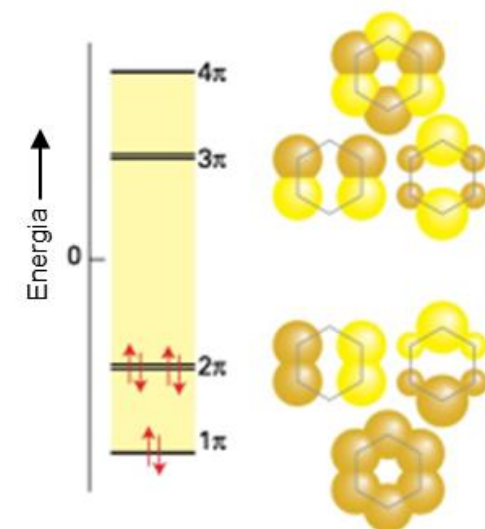


Figura 26.10. Diagrama de orbitais moleculares da molécula de benzeno

Cálculo da energia de deslocalização (E_{desloc}) do benzeno

A energia de deslocalização (E_{desloc}) do benzeno pode ser calculada comparando a energia total dos elétrons π do benzeno com a de um sistema de referência localizado. Pode considerar-se como sistema de referência um conjunto de 3 sistemas π do eteno que correspondem a 3 ligações π localizadas. A energia π localizada é dada pela diferença entre a energia do sistema π deslocalizado e a energia de um sistema π localizado equivalente. Se os 4 elétrons π do butadieno ocuparem orbitais π localizados como os do etileno, a energia correspondente será:

$$\text{Referência: } E_{\pi}(\text{localizada}) = 3 \times E_{\pi, \text{ eteno}} = 3 \times (2\alpha + 2\beta) = 6\alpha + 6\beta$$

$$\text{Benzeno: } E_{\pi}(\text{deslocalizada}) = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

Assim, a energia de deslocalização será igual a:

$$\begin{aligned} E_{\text{desloc}} &= E_{\pi}(\text{deslocalizada}) - E_{\pi}(\text{localizada}) \\ &= (6\alpha + 8\beta) - (6\alpha + 6\beta) \\ &= 2\beta \end{aligned}$$

Considerando o valor típico $\beta = -2.4 \text{ eV}$ ou $-231.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, conclui-se que a energia de deslocalização π do benzeno é:

$$E_{\text{desloc}} = -463.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Como β é negativo E_{desloc} corresponde a um valor negativo, pelo que a deslocalização tem um efeito estabilizador (a energia da molécula decresce).

Problema 9D.1 (p. 420)

A energia de ligação π , E_π , corresponde à energia total dos eletrões que ocupam as orbitais π . Calcule o valor de E_π para o butadieno no estado fundamental.

O sistema π do butadieno inclui 4 eletrões e as 4 orbitais moleculares π do butadieno possuem as seguintes energias:

$$\pi_4 \text{ ————— } E = \alpha - 1.618\beta$$

$$\pi_3 \text{ ————— } E = \alpha - 0.618\beta$$

$$\pi_2 \text{ ————— } E = \alpha + 0.618\beta$$

$$\pi_1 \text{ ————— } E = \alpha + 1.618\beta$$

cuja ordem é determinada pelo facto de os parâmetros α e β assumirem valores negativos. Os 4 eletrões π vão ocupar as orbitais π_1 e π_2 . O valor da energia de ligação π , E_π , do butadieno será:

$$E_\pi = 2 \times (\alpha + 1.618\beta) + 2 \times (\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 4.472\beta$$

Problema 9D.2 (p. 421)

Calcule a energia de deslocalização do butadieno.

A energia de deslocalização (E_{desloc}) é dada pela diferença entre a energia do sistema π deslocalizado e a energia de um sistema π localizado equivalente. Se os 4 elétrons π do butadieno ocuparem orbitais π localizados como os do etileno, a energia correspondente será:

$$E_{\pi}(\text{localizada}) = 2 \times E_{\pi, \text{eteno}} = 2 \times (2\alpha + 2\beta) = 4\alpha + 4\beta$$

Como se viu no problema anterior se houver deslocalização:

$$E_{\pi}(\text{deslocalizada}) = 4\alpha + 4.472\beta$$

Assim, a energia de deslocalização será igual a:

$$\begin{aligned} E_{\text{desloc}} &= E_{\pi}(\text{deslocalizada}) - E_{\pi}(\text{localizada}) \\ &= (4\alpha + 4.472\beta) - (4\alpha + 4\beta) \\ &= 0.472\beta \end{aligned}$$

Considerando o valor típico $\beta = -2.4 \text{ eV}$ ou $-231.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, conclui-se que a energia de deslocalização π do butadieno é:

$$E_{\text{desloc}} = -109.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Tal como seria de esperar, este valor ($-109.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é bastante menor do que o encontrado para o benzeno ($-463.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), uma vez que o número de elétrons π do butadieno é menor e, conseqüentemente, é também menor a extensão da deslocalização.