

Metodo approssimato di Hückel

Per molecole con doppi legami coniugati (molecole in cui si alternano legami semplici (σ) e doppi (π) lungo una catena di atomi di carbonio), i diagrammi dei livelli energetici degli orbitali molecolari di tipo π si costruiscono tenendo presente il metodo **approssimato di Hückel**:

- Gli orbitali σ e π si trattano separatamente.
- Gli orbitali σ danno origine ad una rigida intelaiatura che determina la forma della molecola.
- Gli atomi di Carbonio e quindi gli orbitali vengono trattati tutti in maniera identica cosicché gli integrali di Coulomb per gli orbitali atomici che contribuiscono agli orbitali π sono tutti identici, α

etilene $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ idrocarburo più semplice che presenta delocalizzazione elettronica.

Contiene 16 elettroni e 6 nuclei. Il calcolo approssimato delle energie permesse richiede una notevole mole di calcoli per cui si semplificano con l'assunzione che gli elettroni π possono essere trattati indipendentemente dagli elettroni σ .

$$\Psi = \Psi_{\sigma} \Psi_{\pi}$$

Si cerca quindi una funzione d'onda di prova

Ψ_{π} che sia antisimmetrica rispetto allo scambio di ciascuna coppia di elettroni π e tale che l'energia degli elettroni

$$W = \frac{\int \psi_{\pi}^* \hat{H}_{\pi} \psi_{\pi} d\tau}{\int \psi_{\pi}^* \psi_{\pi} d\tau} \quad \text{sia minima}$$

$$W = \frac{\int \psi_{\pi}^* \hat{H}_{\pi} \psi_{\pi} d\tau}{\int \psi_{\pi}^* \psi_{\pi} d\tau}$$

L'operatore \hat{H}_{π} assume il significato di Hamiltoniano efficace cioè descrive il moto degli elettroni π nel campo di potenziale dei nuclei e nel campo medio creato dagli elettroni σ

Quindi vale l'assunzione che la struttura dei legami σ rimanga invariata per tutti gli stati elettronici π

L'approssimazione successiva nel calcolo della struttura elettronica è l'adozione di funzioni φ_i combinazioni lineari di orbitali atomici.

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{i\mu} \chi_{\mu}$$

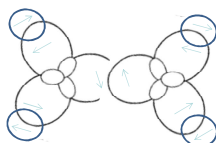
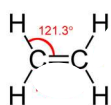
χ_{μ} è un orbitale 2p localizzato sull'atomo μ e perpendicolare allo scheletro dei legami σ

La sommatoria è estesa a tutti gli atomi della molecola coniugata

Si applica quindi il metodo variazionale per trovare i valori migliori dell'energia

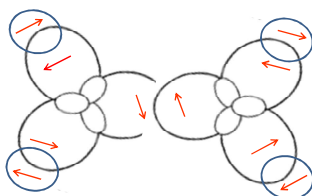
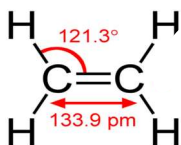
Il metodo di Hückel

Stiamo considerando come esempio la molecola di etilene C_2H_4 . Per ciascun atomo di C consideriamo tre orbitali: l'orbitale 2s e due orbitali 2p. Per ciascun atomo di C si ottengono tre orbitali sp^2 equivalenti tra loro, che formano angoli di 120° e rendono conto della geometria della molecola.



Attraverso la sovrapposizione dei tre orbitali ibridi sp^2 , ciascun atomo di C forma tre legami σ : due con la sovrapposizione con l'orbitale atomico $1s_H$ e un legame σ con l'altro atomo di C.

Rimangono due orbitali $2p_y$, uno per atomo di C, che non partecipano all'ibridazione, entrambi perpendicolari al piano della molecola. Ciascun orbitale $2p_y$ contiene 1 elettrone spaiato. Si forma allora un legame π per sovrapposizione dei due orbitali $2p_y$.



Indicando con A l'orbitale $2p_y$ centrato su di un atomo di C_A ; B l'orbitale $2p_y$ centrato sull'altro atomo di C_B applichiamo il metodo variazionale, in modo analogo a quanto fatto per la molecola H_2^+ , si ricavano le equazioni da risolvere:

$$\psi = c_A A + c_B B$$

$$c_A(H_{AA} - WS_{AA}) + c_B(H_{AB} - S_{AB}W) = 0$$

$$c_A(H_{AB} - S_{AB}W) + c_B(H_{BB} - WS_{BB}) = 0$$

Integrale di Coulomb

Integrale di risonanza

Integrale di Coulomb

$$\langle A | \hat{H} | A \rangle = H_{AA} \quad \langle A | \hat{H} | B \rangle = H_{AB} \quad \langle B | \hat{H} | A \rangle = H_{BA} \quad \langle B | \hat{H} | B \rangle = H_{BB}$$

$$A | A \rangle = S_{AA} \quad \langle A | B \rangle = S_{AB} \quad \langle B | B \rangle = S_{BB} \quad \langle B | A \rangle = S_{BA}$$

Integrale di sovrapposizione

$$\begin{array}{llll} \langle A | \hat{H} | A \rangle = H_{AA} & \langle A | \hat{H} | B \rangle = H_{AB} & \langle B | \hat{H} | A \rangle = H_{BA} & \langle B | \hat{H} | B \rangle = H_{BB} \\ \langle A | A \rangle = S_{AA} & \langle A | B \rangle = S_{AB} & \langle B | B \rangle = S_{BB} & \langle B | A \rangle = S_{BA} \end{array}$$

Nel metodo di Hückel si ricorre alle seguenti approssimazioni:

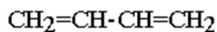
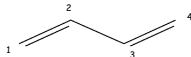
* si eguagliano tutti i termini con lo stesso indice

$$H_{AA} = H_{BB} = H_{JJ} = \alpha \text{ integrale coulombiano}$$

* i termini H_{ij}

$H_{JK} = \beta$ ($J \neq K$) integrale di risonanza per atomi contigui
cioè atomi legati tra loro

Per molecole più complesse per esempio



$H_{JK} = 0$ $J \neq K$ se gli atomi non sono legati tra loro (atomi non contigui)

* $S_{JK} = 1$, se $J = K$ integrale di normalizzazione

* $S_{JK} = 0$; se $J \neq K$ integrale di sovrapposizione

1. Integrali di sovrapposizione si pongono tutti uguali a zero
2. Integrali di risonanza tra atomi non contigui sono tutti uguali a zero
3. Integrali di risonanza tra atomi contigui sono tutti uguali a β
4. Tutti gli integrali coulombiani sono uguali ad α

Le approssimazioni sono assai rigide, ma ci permettono di calcolare un quadro generale dei livelli di energia degli orbitali molecolari con pochissimo lavoro

Le approssimazioni danno luogo alla seguente struttura del determinante secolare:

1. Tutti gli elementi diagonali $\alpha - W$
2. Gli elementi fuori diagonale tra atomi contigui: β
3. Tutti gli altri elementi = 0

Per l'etilene si ottiene:

$$\begin{cases} c_A(\alpha - W) + c_B\beta = 0 \\ c_A\beta + c_B(\alpha - W) = 0 \end{cases}$$

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

$$(\alpha - W)^2 = \beta^2 \quad \alpha - W = \pm\beta \quad \boxed{W = \alpha \pm \beta}$$

approssimazione di Hückel per la molecola di etilene
 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$

- Gli orbitali π si ottengono con LCAO degli orbitali 2p, perpendicolari al piano molecolare di ciascun atomo di carbonio

- Ψ_A e Ψ_B si riferiscono ai due orbitali p

le LCAO hanno la forma:

$$\Psi = c_A\Psi_A + c_B\Psi_B$$

- Il sistema di due equazioni che si deve risolvere è

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

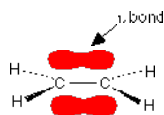
$$(H_{BA} - ES_{BA})c_A + (H_{BB} - ES_{BB})c_B = 0$$

che diventa con l'approssimazione di Hückel

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

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

$$W = E$$



Si trovano i coefficienti e le energie ottimali applicando il metodo variazionale. Si deve cioè risolvere il determinante secolare

• Le soluzioni sono: $\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - \beta^2$

$$E = \alpha \pm \beta$$

$$c_B = \pm c_A$$

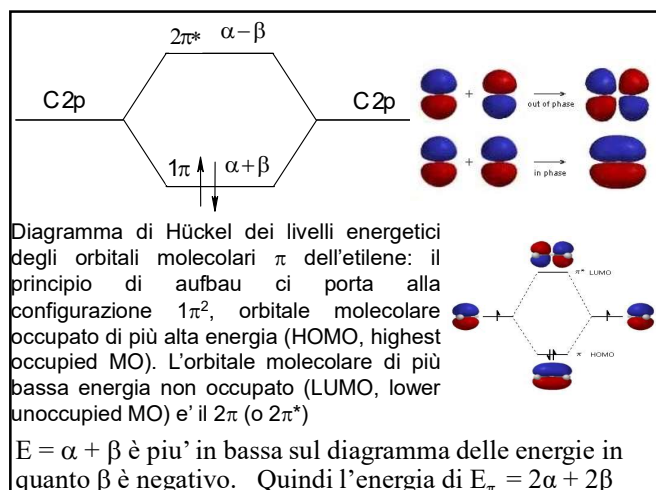
- energie degli orbitali molecolari

$$\Psi = c_A(\Psi_A + \Psi_B) \quad E = \alpha + \beta \quad \text{combinazione lineare positiva } (\beta \text{ è negativa})$$

$$\Psi = c_A(\Psi_A - \Psi_B) \quad E = \alpha - \beta \quad \text{(combinazione di antilegame)}$$

β è stato determinato sperimentalmente = -75 kJmol^{-1} .

La separazione di energia tra orbitale di antilegame e di orbitale di legame nell'etilene è $-2\beta = 150 \text{ kJmol}^{-1}$.

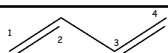


Applicando il metodo variazionale senza l'approssimazione di Hückel avremmo ottenuto:

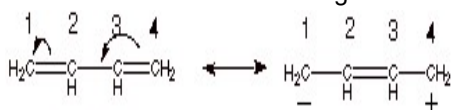
$$W = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

$$W' = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}} = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ butadiene

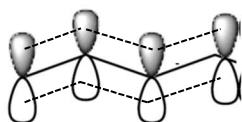


- il legame C_2-C_3 presente nell'**1,3-butadiene** è un legame di tipo σ che dovrebbe consentire una libertà di rotazione intorno ad esso. Sperimentalmente si è trovato che vi è impedimento alla rotazione intorno al legame C_2-C_3 e che il legame tra questi due atomi è più corto rispetto a quello che presentano due atomi di carbonio legati tramite legame σ .
- La teoria OM giustifica tali evidenze sperimentali con il concetto di delocalizzazione dei legami π .

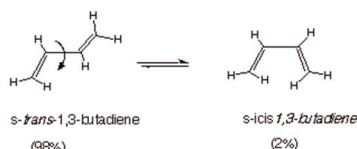


La molecola è schematizzata lineare, ma essendo gli atomi di C ibridati sp^2 , la struttura vera e quella rappresentata in alto.

- Come si può vedere dalla figura, i quattro orbitali $2p_y$ sono paralleli l'uno rispetto all'altro e perpendicolari al piano della molecola e quindi la sovrapposizione π non si verifica solo tra C_1 e C_2 e tra C_3 e C_4 ma anche tra C_2 e C_3 .
- I quattro orbitali atomici $2p_y$ si combinano per dare quattro orbitali molecolari π .

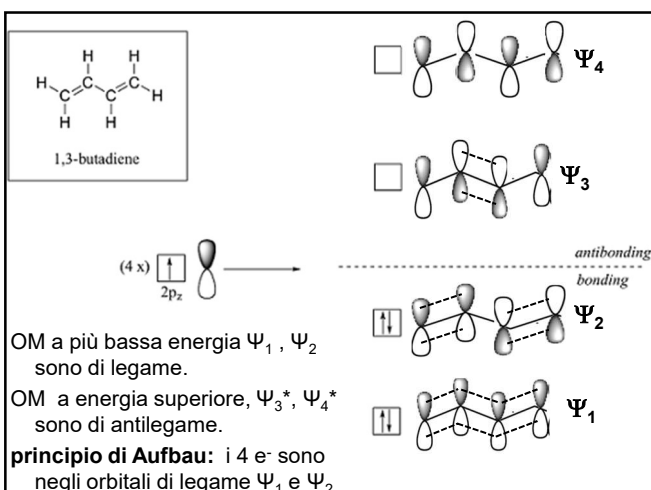


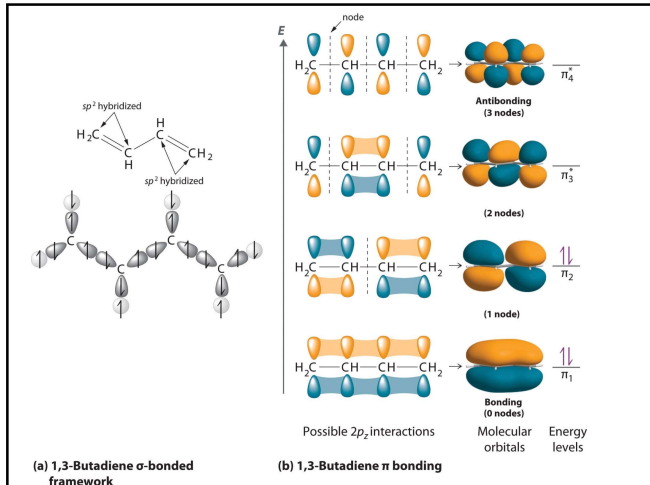
Costruire e risolvere le equazioni matriciali per il butadiene nell'ambito della approssimazione di Hückel.



Il butadiene esiste *cis* e *trans* ma nella semplice teoria di Hückel i due isomeri hanno la stessa energia in quanto le interazioni tra atomi non legati sono nulle.

Vedremo a chimica fisica che le geometrie *cis* e *trans* sono comunque importanti per la determinazione delle regole di selezione spettroscopiche.





- L'orbitale molecolare a più bassa energia Ψ_1 è di legame e così pure l'orbitale a cui compete energia Ψ_2 .
- I due orbitali molecolari a energia superiore ovvero Ψ_3^* e Ψ_4^* sono antileganti: essi hanno energia maggiore rispetto a quella degli orbitali atomici $2p_z$.
- Secondo il **principio di Aufbau** i quattro elettroni si trovano negli orbitali di legame Ψ_1 e Ψ_2 e poiché Ψ_1 comprende un'interazione tra C_2 e C_3 è presente tra questi due atomi un'interazione di legame di tipo π il che giustifica la lunghezza del legame e la **barriera rotazionale** tra i due.

Costruire e risolvere le equazioni matriciali per il butadiene nell'ambito della approssimazione di Hückel.

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\epsilon & H_{12}-\epsilon S & H_{13}-\epsilon S & H_{14}-\epsilon S \\ H_{21}-\epsilon S & H_{22}-\epsilon & H_{23}-\epsilon S & H_{24}-\epsilon S \\ H_{31}-\epsilon S & H_{32}-\epsilon S & H_{33}-\epsilon & H_{34}-\epsilon S \\ H_{41}-\epsilon S & H_{42}-\epsilon S & H_{43}-\epsilon S & H_{44}-\epsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \alpha-\epsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-\epsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-\epsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-\epsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\epsilon_1 = \alpha + 1.62 \beta$$

$$\epsilon_2 = \alpha + 0.62 \beta$$

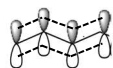
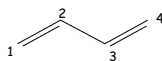
$$\epsilon_3 = \alpha - 0.62 \beta$$

$$\epsilon_4 = \alpha - 1.62 \beta$$

Energie degli OM

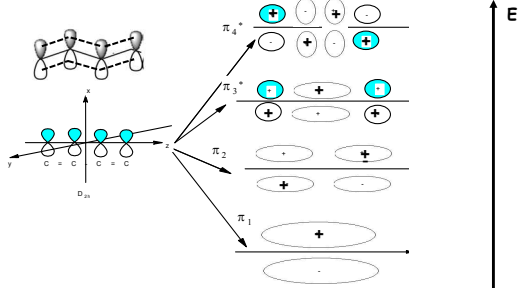
- $S_{ii}=1$, $S_{ij}=0$
- Tutti gli integrali H_{ii} si considerano eguali allo stesso valore α .

- Tutti gli integrali H_{ij} si considerano eguali a β se gli atomi sono adiacenti, altrimenti = 0

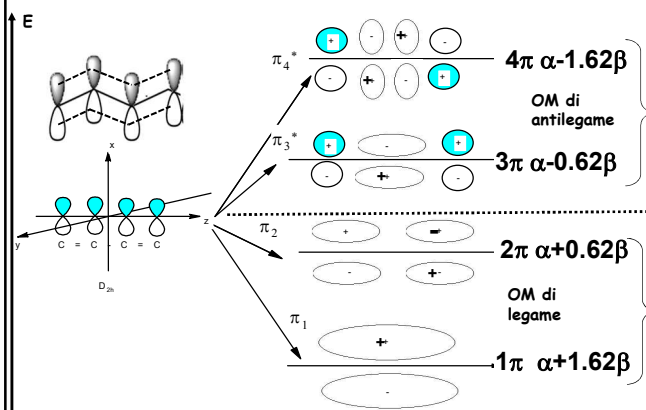


Le energie e gli orbitali molecolari che otteniamo sono:

$$\begin{aligned}
 E_1 &= \alpha + 1.62\beta & \psi_1 &= 0.372 \, 2p_1 + 0.602 \, 2p_2 + 0.602 \, 2p_3 + 0.372 \, 2p_4 \\
 E_2 &= \alpha + 0.62\beta & \psi_2 &= -0.602 \, 2p_1 - 0.372 \, 2p_2 + 0.372 \, 2p_3 + 0.602 \, 2p_4 \\
 E_3 &= \alpha - 0.62\beta & \psi_3 &= -0.372 \, 2p_1 + 0.602 \, 2p_2 + 0.602 \, 2p_3 - 0.372 \, 2p_4 \\
 E_4 &= \alpha - 1.62\beta & \psi_4 &= 0.372 \, 2p_1 - 0.602 \, 2p_2 + 0.602 \, 2p_3 - 0.372 \, 2p_4
 \end{aligned}$$



Maggiore il numero di nodi internucleari maggiore è l'energia dell'orbitale

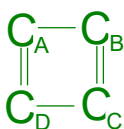


- Indicare la configurazione dello stato fondamentale π
 - Gli elettroni da sistemare sono 4 per cui la configurazione è
 - $1\pi^2 \, 2\pi^2$
 - Indicare l'orbitale HOMO
- 2π
- Indicare l'orbitale LUMO
- 3π

- Importante valutare l'energia di legame degli elettroni π , **cioè la somma delle energie riferibili ai singoli elettroni π , e confrontarla con quella trovata per l'etilene**
- $E_{\text{etilene}} = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$
- $E_{\text{butadiene}} = 2(\alpha + 1.62\beta) + 2(\alpha + 0.62\beta) = 4\alpha + 4.48\beta$
- **Quindi la molecola di butadiene ha una energia minore equivalente a 0.48β (circa 110 kJ mol^{-1}) rispetto a due doppi legami non coniugati. Questa stabilizzazione del sistema coniugato è detta energia di delocalizzazione della molecola.**

- Esercizio: ciclobutadiene
- Applicando l'approssimazione di Hückel, scrivere la matrice dell'Hamiltoniano.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon & H_{12} - \epsilon S & H_{13} - \epsilon S & H_{14} - \epsilon S \\ H_{21} - \epsilon S & H_{22} - \epsilon & H_{23} - \epsilon S & H_{24} - \epsilon S \\ H_{31} - \epsilon S & H_{32} - \epsilon S & H_{33} - \epsilon & H_{34} - \epsilon S \\ H_{41} - \epsilon S & H_{42} - \epsilon S & H_{43} - \epsilon S & H_{44} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$



$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix}$$

La diagonalizzazione fornisce l'energia degli orbitali:

- $E_{1\text{ciclobut}} = \alpha + 2\beta$ π_1
- $E_{2\text{ciclobut}} = \alpha$ π_2
- $E_{3\text{ciclobut}} = \alpha$ π_3
- $E_{4\text{ciclobut}} = \alpha - 2\beta$ π_4

• Riempire gli orbitali con gli elettroni e scrivere la configurazione dello stato fondamentale e l'energia di legame degli elettroni π

• Abbiamo 4 elettroni: 2 sono in π_1 e gli altri due saranno uno per ogni orbitale degenero $\pi_2 \pi_3$

$E_{\text{tot}} = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta$ cioè come due legami π isolati...energia di delocalizzazione = 0
