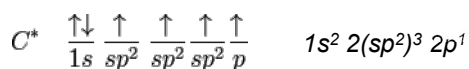


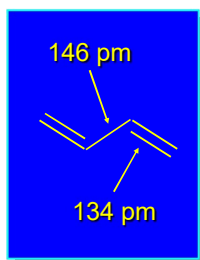
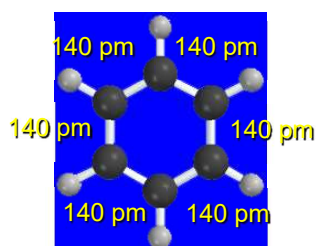
### OM del benzene e transizioni elettroniche

Il benzene ( $C_6H_6$ ) e' un tipico esempio di molecola costituita da un sistema  $\pi$  fortemente delocalizzato. Il sistema e' formato da 6 orbitali atomici di tipo p che formano 6 orbitali molecolari  $\pi$ .

1. Il benzene è costituito dagli atomi di idrogeno ( $1s^1$ ) e quelli di carbonio ( $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ )
2. Il carbonio è ibridato  $sp^2$  :

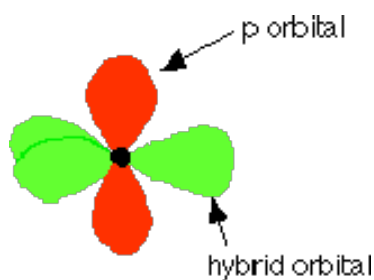


All C—C bond distances = 140 pm

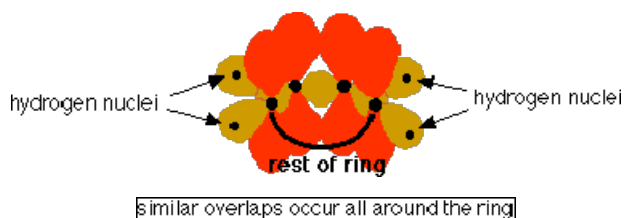


140 pm is the average between the C—C single bond distance and the double bond distance

3. I sei atomi di carbonio sono ibridati  $sp^2$  e conservano un unico orbitale non ibrido  $2p$  perpendicolare.



4. Gli orbitali ibridi si sovrappongono a forniscono la struttura esagonale regolare a  $120^\circ$
5. I legami  $\sigma$  con i 6 atomi di H sono quindi formati dalla sovrapposizione dei 6 orbitali 1s di H ed i 6  $sp^2$  dei C.




---

---

---

---

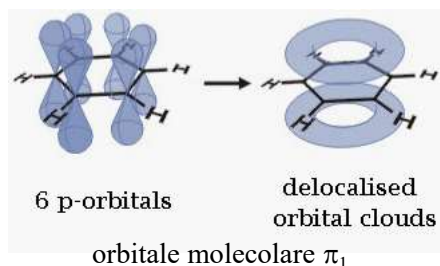
---

---

---

---

6. I rimanenti orbitali 2p sono perpendicolari al piano dello scheletro esagonale e si sovrappongono per formare 6 orbitali molecolari  $\pi$  e la loro energia si calcola nell'ambito dell'approssimazione di Hückel




---

---

---

---

---

---

---

---

$  \begin{vmatrix}  \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\  \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 \\  0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\  0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\  0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\  \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E  \end{vmatrix}  = 0  $	<p>Risolvendo il determinante secolare si ottengono le radici</p> <p><math>E_1 = \alpha + 2\beta</math></p> <p><math>E_{2,3} = \alpha + \beta</math> (doppia) degenerare</p> <p><math>E_{4,5} = \alpha - \beta</math> (doppia) degenerare</p> <p><math>E_6 = \alpha - 2\beta</math></p>
--	---

$\beta$  è negativo;  $\alpha$  è positivo= valore della energia di ionizzazione del carbonio ( $\sim 11.26$  eV)

$E_{\text{ion}}$  = energia necessaria per allontanare completamente un  $e^-$  dall'atomo.

le radici sono elencate in ordine di energia crescente  
Sostituendo i valori di E nel sistema delle equazioni lineari possiamo ottenere i coefficienti.

---

---

---

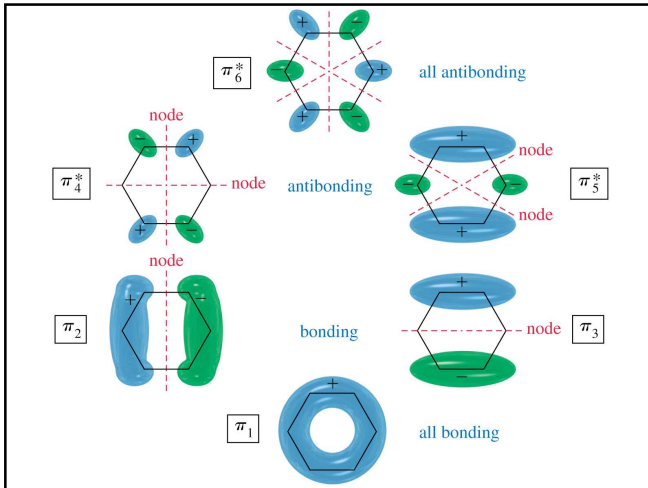
---

---

---

---

---




---

---

---

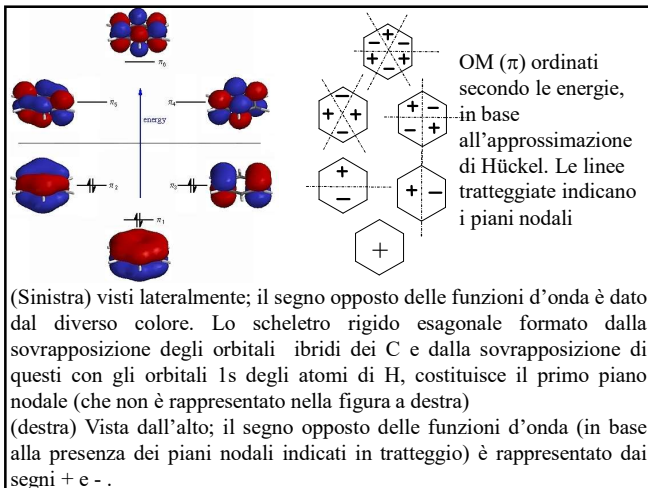
---

---

---

---

---




---

---

---

---

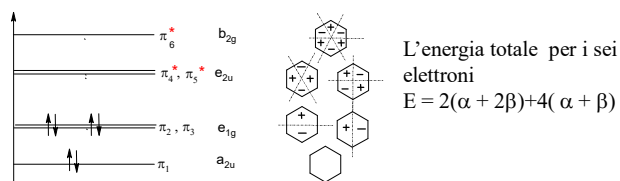
---

---

---

---

- L'orbitale di più bassa energia è totalmente legante fra gli atomi contigui (presenta un solo piano nodale):  
 $\Psi_1 = \Psi_A + \Psi_B + \Psi_C + \Psi_D + \Psi_E + \Psi_F$  contiene due elettroni con spin antiparallelo
- L'orbitale a più alta energia è totalmente antilegante (numero massimo di piani nodali).
- Le due coppie di orbitali doppiamente degeneri presentano un numero intermedio di nodi internucleari.
- Sulla base del gruppo puntuale di appartenenza del benzene ( $D_{6h}$ ) il diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari  $\pi$  del benzene nella configurazione dello stato fondamentale




---

---

---

---

---

---

---

---

- L'energia totale per i sei elettroni

$$E = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

- Se la struttura del benzene consistesse in tre legami singoli localizzati e tre legami doppi pure localizzati, l'energia dei sei elettroni nello stato fondamentale sarebbe

$$6(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta$$

Quindi la delocalizzazione degli elettroni introduce un abbassamento dell'energia pari a  $2\beta$  chiamata spesso energia di risonanza.

---

---

---

---

---

---

---

---

Utilizzando il diagramma di energia degli orbitali molecolari del benzene prevedere la configurazione elettronica di:

- a) Benzene anione

$\text{C}_6\text{H}_6^-$  (7 elettroni)

$$\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2 \pi_4^{*1}$$

$$E = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) + (\alpha - \beta) = 7\alpha + 7\beta$$

- a) Benzene catione

$\text{C}_6\text{H}_6^+$  (5 elettroni)

$$\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^1$$

$$E = 2(\alpha + 2\beta) + 3(\alpha + \beta) = 5\alpha + 7\beta$$

---

---

---

---

---

---

---

---

## Appendice

---

---

---

---

---

---

---

---

La teoria di Huckel si presta ad essere affrontata utilizzando matrici e vettori. Il sistema di equazioni può essere scritto in maniera più concisa se si definiscono le matrici H, S ed il vettore c.

$$\begin{cases} C_A(H_{AA} - WS_{AA}) + C_B(H_{AB} - S_{AB}W) = 0 \\ C_A(H_{AB} - S_{AB}W) + C_B(H_{BB} - WS_{BB}) = 0 \end{cases}$$

Introducendo le matrici ed i vettori colonna

$$H = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \quad S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \quad c = \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix}$$

Possiamo scrivere la coppia di equazioni:

$$(H - WS)c = 0 \quad \text{o anche} \quad Hc = ScW$$

---

---

---

---

---

---

---

---

Se N è il numero di orbitali atomici  $p_z$ , si otterranno N valori di W, che corrispondono ad N orbitali molecolari, ciascuno dei quali è identificato da uno degli N vettori dei coefficienti. Se i va da 1 ad N (nel nostro caso 2):

$$Hc_i = Sc_iW_i$$

Definiamo inoltre le matrici:

$$C = \begin{pmatrix} C_{1,A} & C_{2,A} \\ C_{1,B} & C_{2,B} \end{pmatrix} \quad W = \begin{pmatrix} W_1 & 0 \\ 0 & W_2 \end{pmatrix}$$

---

---

---

---

---

---

---

---

$$C = \begin{pmatrix} C_{1,A} & C_{2,A} \\ C_{1,B} & C_{2,B} \end{pmatrix} \quad W = \begin{pmatrix} W_1 & 0 \\ 0 & W_2 \end{pmatrix}$$

Si può scrivere:

$$Hc = ScW$$

Nell'approssimazione di Huckel la matrice S è la matrice identità:

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

E quindi:

$$Hc = cW$$

Se moltiplichiamo per la matrice inversa  $c^{-1}$ ,

dato che  $c^{-1}c = 1$  e si ricava:

$$c^{-1}Hc = c^{-1}cW = W$$

Esistono dei software in grado di diagonalizzare la matrice H (diagonalizzare vuol dire rendere la matrice diagonale, come è la matrice W).

---

---

---

---

---

---

---

---

$$c^{-1}Hc = c^{-1}cW = W$$

Quindi per trovare gli autovalori dobbiamo trovare una trasformazione di H che la renda diagonale:

Esistono dei software in grado di diagonalizzare la matrice H (diagonalizzare vuol dire rendere la matrice diagonale, come è la matrice W).

---

---

---

---

---

---

---