

Método de Hückel (HMO)

De los métodos de la Química Cuántica que se aplican al estudio de moléculas orgánicas no saturadas, el de Hückel es el más popular.

El éxito de este método se debe a su gran simplicidad, que permite incluso hacer cálculos a mano, cuando el número de átomos es pequeño.

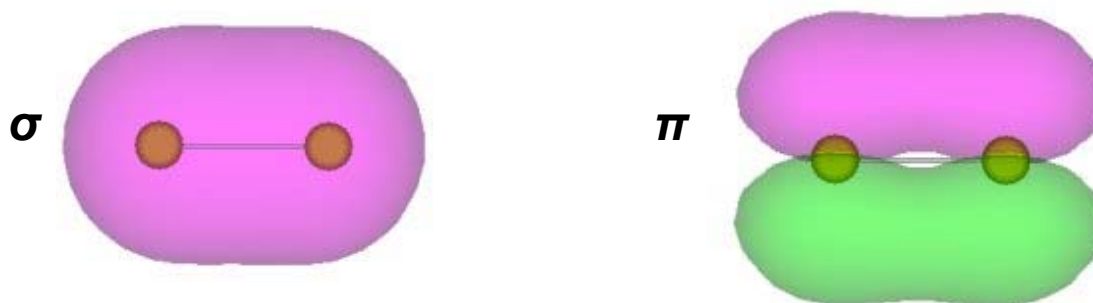
Es el método de aproximación más simple de la teoría de orbitales moleculares para sistemas planos insaturados .

Se basa en la ***separación σ - π*** :

Método de Hückel

Diferencias entre los electrones σ y π :

- Están localizados en diferentes regiones del espacio. Los electrones σ en el plano molecular, los electrones π por encima y por debajo del plano molecular



*Los orbitales π tienen un plano nodal que coincide con el plano molecular por lo que la probabilidad de encontrar un electrón π en el plano molecular es nula, mientras que la densidad electrónica σ es máxima en el plano molecular, **de modo que los electrones σ y π pueden considerarse espacialmente separados.***

La densidad π debe afectar muy poco a la σ , mientras que el efecto de los electrones σ sobre los π es esencialmente apantallar la carga nuclear (la nube σ se encuentra más cerca de los núcleos

Método de Hückel

Diferencias entre los electrones σ y π :

- Los electrones π están más débilmente enlazados y son más fácilmente polarizables que los electrones σ

Los electrones σ se encuentran más cerca de los núcleos, por lo que la interacción núcleo-electrón es más fuerte, \therefore los enlaces σ son más fuertes que los π :

Hace falta más energía para romper un enlace σ que para romper un enlace π

Es posible arrancar o añadir uno o dos electrones π en un sistema aromático y obtener iones relativamente estables (añadir electrones a orbitales antienlazantes π o substraer electrones de orbitales enlazantes π sin que la molécula en cuestión se desestabilice considerablemente)

Excitaciones electrónicas a OM π^ no afectan sensiblemente la estabilidad del sistema, mientras que a OM σ^* generalmente conllevan a la disociación molecular*

Los electrones π pueden considerarse químicamente más accesibles

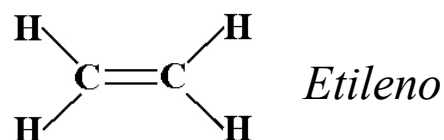
Método de Hückel

Diferencias entre los electrones σ y π :

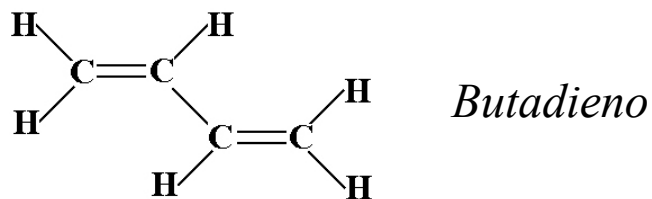
- Los electrones σ forman enlaces “localizados”, los electrones π forman enlaces “deslocalizados”

Referidos a la deslocalización de sistemas electrónicos π podemos diferenciar 3 tipos de compuestos:

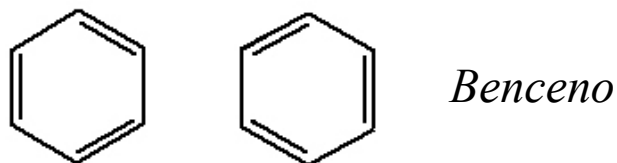
- a) *Sistemas típicamente no conjugadas con todos sus enlaces localizados*



- b) *Sistemas conjugados, pero para las cuales solamente se puede plantear una forma canónica con el máximo número de dobles enlaces*



- c) *Moléculas conjugadas con dos o más formas canónicas*



Método de Hückel

Diferencias entre los electrones σ y π :

- Los electrones π son químicamente más reactivos que los electrones σ

Los sistemas saturados son menos reactivos que los insaturados.

La reactividad química de estos últimos puede interpretarse en término de los electrones π

En reacciones químicas donde se involucran electrones π , los electrones σ no juegan prácticamente ningún papel en el proceso, con excepción de reacciones que involucren cambios conformacionales

Como los OM tipo σ son de menor energía que los OM tipo π las reacciones químicas que involucran a estos últimos están asociadas a cambios energéticos menores y son más viables

los electrones σ y π pueden considerarse energéticamente separados

Método de Hückel

Basandonos estas diferencias podemos tratar separadamente OM σ y OM π y para sistemas insaturados considerar solamente estos últimos

Esto representa una considerable simplificación

Ej. Benceno

30 electrones de valencia *C: 6x4=24*
 H: 6x1=6

De ellos 24 son σ *Enlaces C-C: 6x2=12*
 Enlaces C-H: 6x2=12

Quedan solamente 6 electrones π

Que serían los únicos a considerar en un cálculo que incluya la separación σ - π

En este método n orbitales atómicos p dan lugar a n orbitales moleculares π y cada uno de ellos puede expresarse en el marco de la teoría de OM-CLOA como:

$$\psi_i = \sum_{i=1}^n c_{\mu i} \phi_i$$

Con energía característica: $\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$

Como nuestro objetivo es desarrollar un método que nos permita obtener los mejores valores posibles de los coeficientes de expansión ($c_{i\mu}$) se aplica el método de las variaciones tomando estos coeficientes como parámetros

La energía se calcula según:
$$\tilde{\epsilon} = \frac{\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle}$$

Al incluir la expansión OM-CLOA en esta expresión surgen las integrales:

$$H_{ii} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle \quad \text{Integral de Coulomb}$$

$$H_{ij} = \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_i \rangle \quad \text{Integral de resonancia}$$

$$S_{ij} = \delta_{ij} \begin{cases} \delta_{ij} = 1 & \text{para } i = j \\ \delta_{ij} = 0 & \text{para } i \neq j \end{cases} \quad \text{Integral de superposición}$$

Método de Hückel

De este modo surge un sistema de n ecuaciones con n términos del tipo:

$$c_{i1} (H_{11} - \varepsilon_i S_{11}) + c_{i2} (H_{12} - \varepsilon_i S_{12}) + \dots + c_{in} (H_{1n} - \varepsilon_i S_{1n}) = 0$$

Una por cada orbital ψ_i con energía ε_i

Este conjunto de ecuaciones tienen soluciones no triviales para

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon_i S_{11} & H_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \cdots & H_{1n} - \varepsilon_i S_{1n} \\ H_{21} - \varepsilon_i S_{21} & H_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \cdots & H_{2n} - \varepsilon_i S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - \varepsilon_i S_{n1} & H_{n2} - \varepsilon_i S_{n2} & \cdots & H_{nn} - \varepsilon_i S_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Determinante secular

Método de Hückel

La integral de Coulomb, H_{ii} , representa aproximadamente la energía de un electrón en un orbital atómico, en presencia de los otros átomos del entorno molecular. Su valor debe ser cercano al potencial de ionización del e- en este orbital atómico en el átomo aislado. Esta integral se puede evaluar de forma semiempírica.

La integral de resonancia, H_{ij} , representa aproximadamente la energía de un electrón interactuando con dos núcleos, e incluye la estabilización debida a esta interacción

La integral de superposición, S_{ij} , mide la interpenetración de dos orbitales atómicos correspondientes a dos átomos diferentes. No representa a un término energético pero es de vital importancia para evaluar la energía y formación de enlaces.

Método de Hückel

Aproximaciones del método HMO- π :

Existe una separación σ - π , de modo que los orbitales moleculares π están separados del esqueleto σ de la molécula.

Considera sólo a sistemas conjugados planos y dentro de ellos a los electrones en OM π

Los sistemas π conjugados son coplanares y presentan longitudes de enlace constantes

En la construcción de los orbitales moleculares π , sólo intervienen los orbitales p perpendiculares al plano molecular.

El conjunto de orbitales p constituye una base ortonormal: $S_{ij} = \delta_{ij}$

Los elementos de la matriz de Hückel H_{ij} se aproximan mediante los parámetros α y β de acuerdo con la siguiente regla:

$$H_{ij} = \langle p_i | H | p_j \rangle = \begin{cases} \alpha & \text{si } i = j \\ \beta & \text{si } i \neq j \text{ pero con } i \text{ unido a } j \\ 0 & \text{en los demás casos} \end{cases}$$

Método de Hückel

Aplicando estas aproximaciones al determinante secular:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon_i S_{11} & H_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \cdots & H_{1n} - \varepsilon_i S_{1n} \\ H_{21} - \varepsilon_i S_{21} & H_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \cdots & H_{2n} - \varepsilon_i S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - \varepsilon_i S_{n1} & H_{n2} - \varepsilon_i S_{n2} & \cdots & H_{nn} - \varepsilon_i S_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Llegamos a:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & \cdots & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Dividiendo por β y considerando

$$\gamma = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$$

$$\begin{vmatrix} \gamma & 1 & \cdots & 0 \\ 1 & \gamma & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \gamma \end{vmatrix} = 0$$

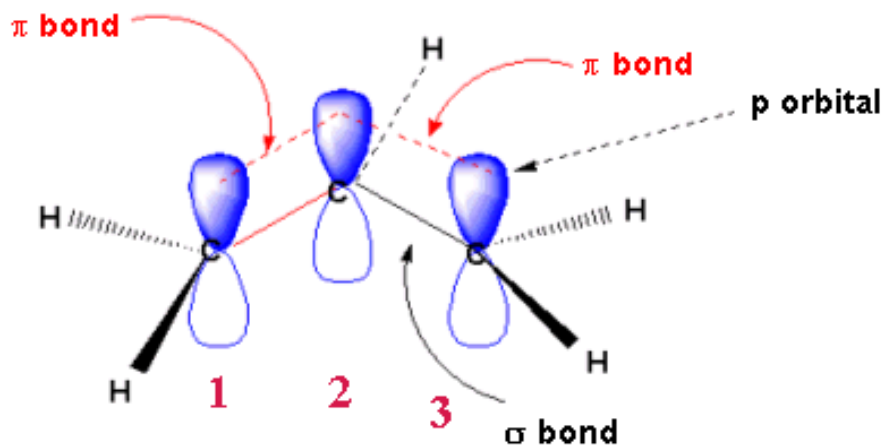
Los términos de la diagonal principal corresponden a c/u de los átomos de C

El determinante es simétrico con respecto a la diagonal principal

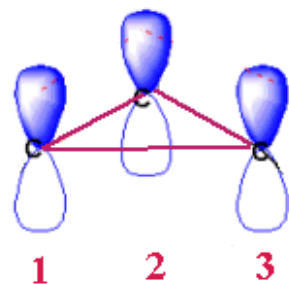
El orden de la numeración escogida para los átomos que intervienen en el sistema conjugado es irrelevante

Método de Hückel

Ejemplo:

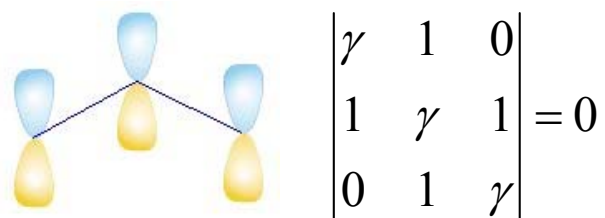


$$\begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array} \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 1 & \gamma & 1 \\ 0 & 1 & \gamma \end{vmatrix} = 0$$



$$\begin{vmatrix} \gamma & 1 & 1 \\ 1 & \gamma & 1 \\ 1 & 1 & \gamma \end{vmatrix} = 0$$

Método de Hückel

Ejemplo:

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

$$\gamma(\gamma^2 - 1) - 1(\gamma) = 0$$

$$\gamma^3 - 2\gamma = 0$$

$$\gamma(\gamma^2 - 2) = 0$$

$$\gamma_1 = 0$$

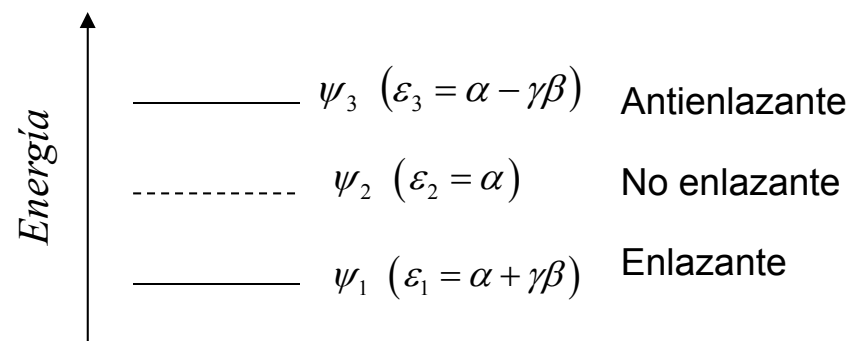
$$\gamma_2 = +\sqrt{2}$$

$$\gamma_3 = -\sqrt{2}$$

Los valores de energía de cada OM se expresan en función de α y β :

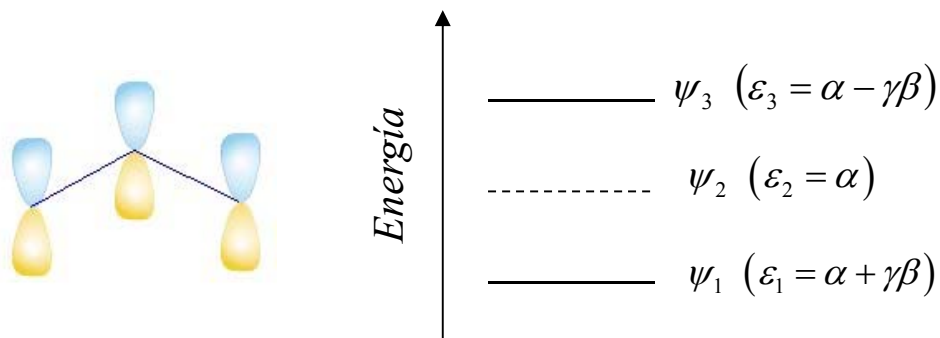
$$\gamma = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$$

$$\varepsilon = \alpha - \gamma\beta$$



Las integrales β no se pueden evaluar exactamente dentro de la aproximación HMO- π , por lo que son tratadas como parámetros semiempíricos

Método de Hückel

Ejemplo:

Para calcular la energía total π del sistema se suman las energías de cada orbital ocupado multiplicadas por el número de ocupación:

$$\tilde{\epsilon}^{\pi} = \sum_{\mu=1}^{oc} n_{\mu} \epsilon_{\mu}^{\pi}$$

Así para el catión, el radical y el anión alílico:

$$\tilde{\epsilon}_{(+)}^{\pi} = 2\epsilon_1 = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

$$\tilde{\epsilon}_{(\cdot)}^{\pi} = 2\epsilon_1 + 1\epsilon_2 = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

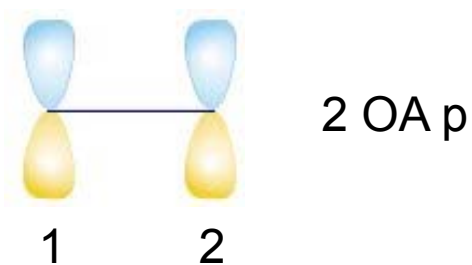
$$\tilde{\epsilon}_{(-)}^{\pi} = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

La magnitud $\gamma\beta$ es proporcional a la energía de enlace, en este ejemplo HMO las predice = para las 3 especies lo cual no es cierto

Procedimiento general:

- 1) Escribir un determinante con tantas filas y columnas como orbitales atómicos estén involucrados en el sistema π
- 2) Identificar filas y columnas con los correspondientes OA
- 3) Empezando por la esquina superior izquierda llene la diagonal del determinante con γ (las intersecciones ψ_i/ψ_j donde $i=j$)
- 4) Para las intersecciones ψ_i/ψ_j , donde $i \neq j$ asignar valor 0 si los átomos i y j no están enlazados y valor 1 si lo están
- 5) Igualar el determinante a cero
- 6) Resolver el determinante (obtener todos los valores de γ , donde cada uno de ellos corresponde a un valor de energía de un OM)

Utilizando el método de Hückel determine la energía de cada OM del etileno, así como la total π del sistema



$$\begin{vmatrix} \gamma & 1 \\ 1 & \gamma \end{vmatrix} = 0$$

$$\gamma^2 - 1 = 0$$

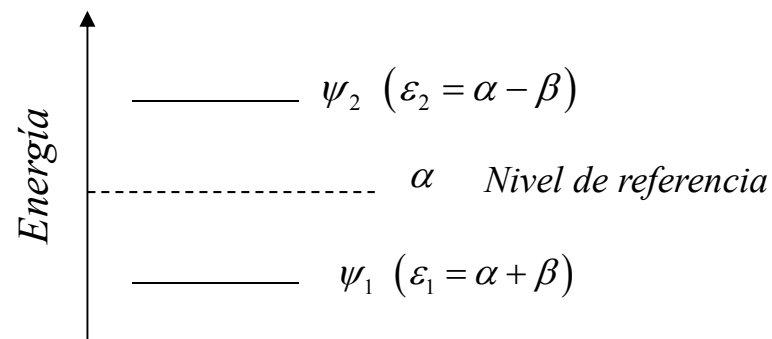
$$\gamma_1 = -1$$

$$\gamma_2 = 1$$



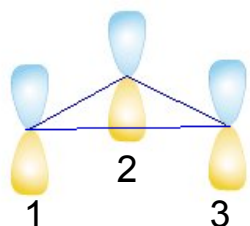
$$\epsilon_1 = \alpha + \beta$$

$$\epsilon_2 = \alpha - \beta$$



$$\tilde{\epsilon}^\pi = 2\epsilon_1 = 2\alpha + 2\beta$$

Utilizando el método de Hückel determine la energía de cada OM π del ciclopropenilo, así como la energía total π del catión, anión y radical correspondientes: Prediga cual de las 3 especies será más estable.



3 OA p

$$\begin{vmatrix} \gamma & 1 & 1 \\ 1 & \gamma & 1 \\ 1 & 1 & \gamma \end{vmatrix} = 0$$

$$\gamma^3 + 2 - 3\gamma = 0$$

$$(\gamma + 2)(\gamma - 1)(\gamma - 1) = 0$$

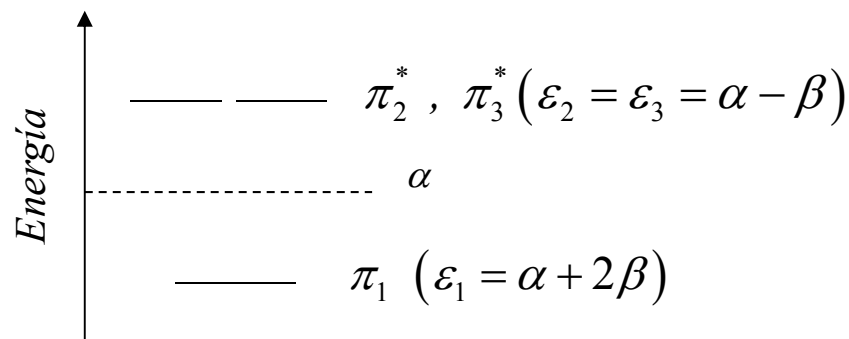
$$\gamma_1 = -2$$

$$\gamma_2 = 1$$

$$\gamma_3 = 1$$



$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha + 2\beta \\ \varepsilon_2 &= \varepsilon_3 = \alpha - \beta \end{aligned}$$



$$\tilde{\varepsilon}_{(+)}^{\pi} = 2\varepsilon_1 = 2\alpha + 4\beta$$

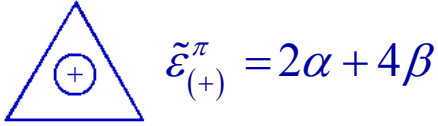
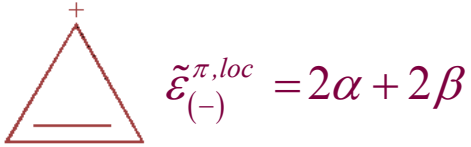
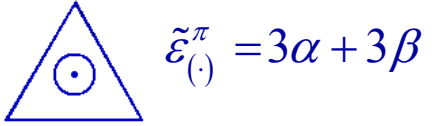
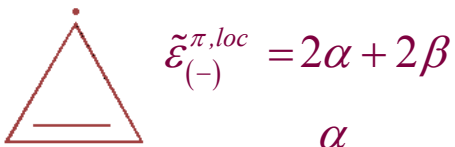
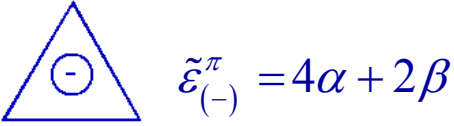
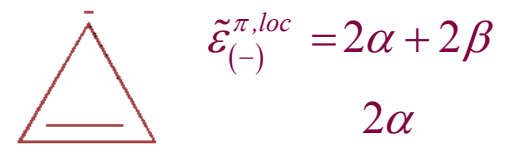
$$\tilde{\varepsilon}_{(\cdot)}^{\pi} = 2\varepsilon_1 + 1\varepsilon_2 = 3\alpha + 3\beta$$

$$\tilde{\varepsilon}_{(-)}^{\pi} = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 = 4\alpha + 2\beta$$

Energía de deslocalización

La energía del OM π enlazante del etileno es $\alpha + \beta$. Ya que en este OM hay dos electrones, la energía π total es $2\alpha + 2\beta$. Esta energía corresponde a un enlace aislado. En un sistema conjugado que tuviera n enlaces π , la energía π localizada sería $n(2\alpha + 2\beta)$. Se define la energía de deslocalización como la diferencia entre la energía total π del sistema y aquella que tendría si estuviera totalmente localizado.

Ejemplo: ciclopropenilo

 	  <p style="text-align: center;">α 1 e- en OAp</p>	  <p style="text-align: center;">2α 2 e- en OAp</p>
$E.D. = 2\beta$	$E.D. = \beta$	$E.D. = 0$

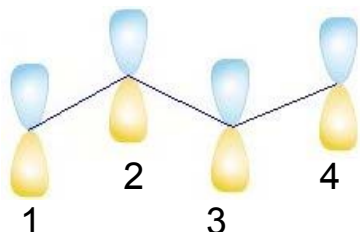
Utilizando el método de Hückel determine la energía de cada OM π del **butadieno**, así como la energía total π del catión, anión y la especie neutra correspondientes.

Prediga cual de las 3 especies será más estable.

Calcule sus energías de deslocalización.

Método de Hückel

Butadieno:



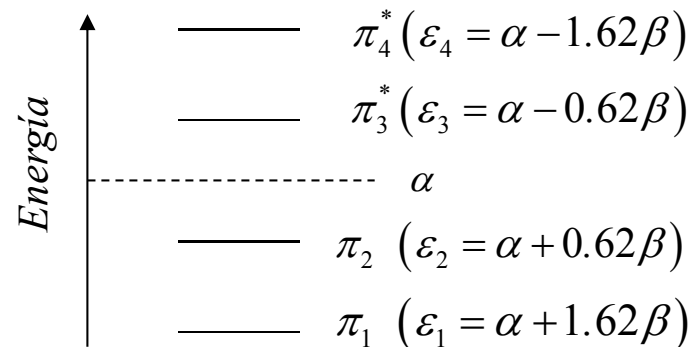
$$\begin{vmatrix} \gamma & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \gamma & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \gamma \end{vmatrix} = 0$$

$$\gamma_1 = 1.62$$

$$\gamma_2 = 0.62$$

$$\gamma_3 = -0.62$$

$$\gamma_4 = -1.62$$



$$\tilde{\epsilon}_{(+)}^{\pi} = 2\epsilon_1 + 1\epsilon_2 = 3\alpha + 3.86\beta$$

$$\tilde{\epsilon}_{(0)}^{\pi} = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 = 4\alpha + 4.48\beta$$

$$\tilde{\epsilon}_{(-)}^{\pi} = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + 1\epsilon_3 = 5\alpha + 3.86\beta$$

$$ED_{(+)}^{\pi} = 1.86\beta$$

$$ED_{(0)}^{\pi} = 0.48\beta$$

$$ED_{(-)}^{\pi} = -0.14\beta$$

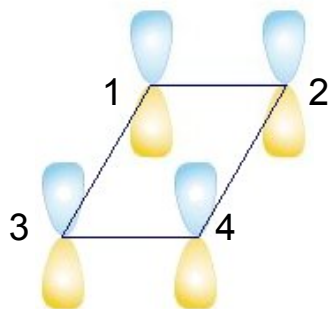
Utilizando el método de Hückel determine la energía de cada OM π del **ciclobutadieno**, así como la energía total π del catión, anión y la especie neutra correspondientes.

Prediga cual de las 3 especies será más estable.

Calcule sus energías de deslocalización.

Método de Hückel

Ciclobutadieno:



$$\begin{vmatrix} \gamma & 1 & 0 & 1 \\ 1 & \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \gamma & 1 \\ 1 & 0 & 1 & \gamma \end{vmatrix} = 0$$

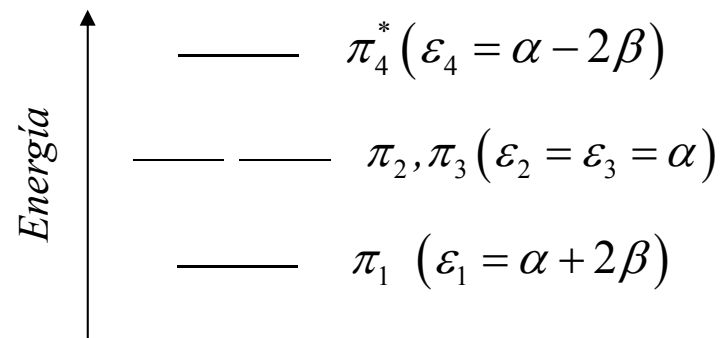
$$\gamma_1 = 2$$

$$\gamma_2 = 0$$

$$\gamma_3 = 0$$

$$\gamma_4 = -2$$

Teoría de la Interacción Orbital



$$\tilde{\epsilon}_{(+)}^{\pi} = 2\epsilon_1 + 1\epsilon_2 = 3\alpha + 4\beta$$

$$\tilde{\epsilon}_{(0)}^{\pi} = 2\epsilon_1 + 1\epsilon_2 + 1\epsilon_3 = 4\alpha + 4\beta$$

$$\tilde{\epsilon}_{(-)}^{\pi} = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + 1\epsilon_3 = 5\alpha + 4\beta$$

$$ED_{(+)}^{\pi} = 2\beta$$

$$ED_{(0)}^{\pi} = 0$$

$$ED_{(-)}^{\pi} = 0$$

Calculo de coeficientes:

El método de Hückel trata los OM π como combinación lineal de OA p

$$\psi_i = \sum_{i=1}^n c_{\mu i} \phi_i$$

Para cada OM:

$$\psi_i = c_{i1} \phi_1 + c_{i2} \phi_2 + c_{i2} \phi_2 + \dots$$

De modo que si conocemos los coeficientes, conocemos la contribución de cada OA p al OM π , lo que es equivalente a conocer su forma

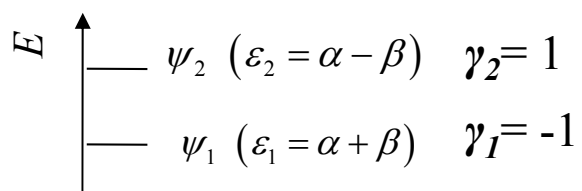
Esto permite calcular propiedades de interés químico como órdenes de enlace, cargas, etc.

Para calcular los coeficientes se utiliza el determinante secular y las energías de los orbitales que ya sabemos calcular.

Calculo de coeficientes:

Ejemplo:

Etileno



$$\begin{vmatrix} \gamma & 1 \\ 1 & \gamma \end{vmatrix} = 0$$

$$\gamma c_1 + c_2 = 0$$

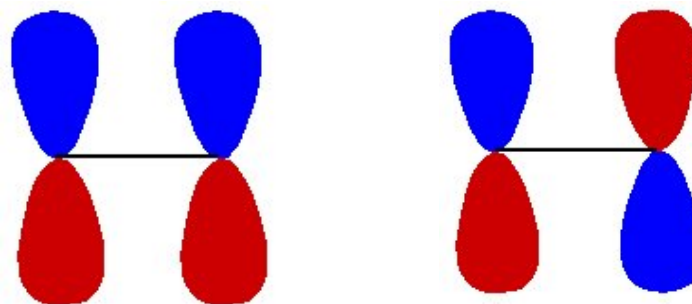
$$c_1 + \gamma c_2 = 0$$

$$c_1^2 + c_2^2 = 1$$

Para $\gamma_1 = -1$	Para $\gamma_2 = 1$
$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$	$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$
$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2$	$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2$

0 nodos

1 nodo



Calculo de coeficientes:

Obtenga los coeficientes y represente todos los OM π del sistema alílico

$$\begin{array}{l}
 E \uparrow \\
 \text{---} \psi_3 (\varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta) \quad \gamma_3 = \sqrt{2} \\
 \text{---} \psi_2 (\varepsilon_2 = \alpha) \quad \gamma_2 = 0 \\
 \text{---} \psi_1 (\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta) \quad \gamma_1 = -\sqrt{2}
 \end{array}$$

$$\begin{vmatrix}
 \gamma & 1 & 0 \\
 1 & \gamma & 1 \\
 0 & 1 & \gamma
 \end{vmatrix} = 0$$

$$\gamma c_1 + c_2 = 0$$

$$c_1 + \gamma c_2 + c_3 = 0$$

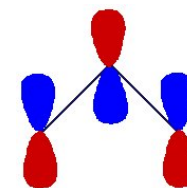
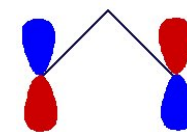
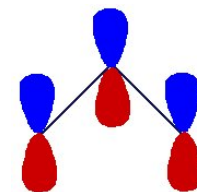
$$c_2 + \gamma c_3 = 0$$

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

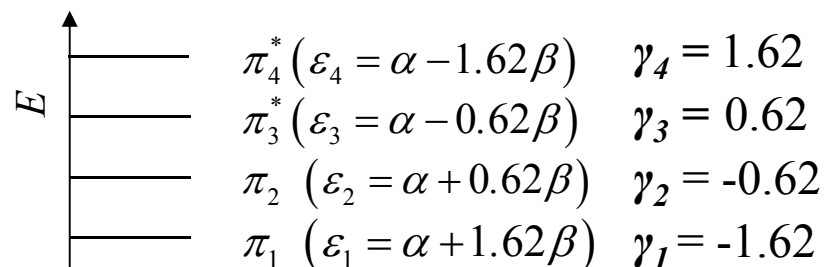
$$\psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3 \quad 0 \text{ nodos}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \quad -\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3 \quad 1 \text{ nodo}$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3 \quad 2 \text{ nodos}$$



Obtenga los coeficientes y represente todos los OM π del butadieno



$$\begin{vmatrix} \gamma & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \gamma & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \gamma \end{vmatrix} = 0$$

$$\gamma c_1 + c_2 = 0$$

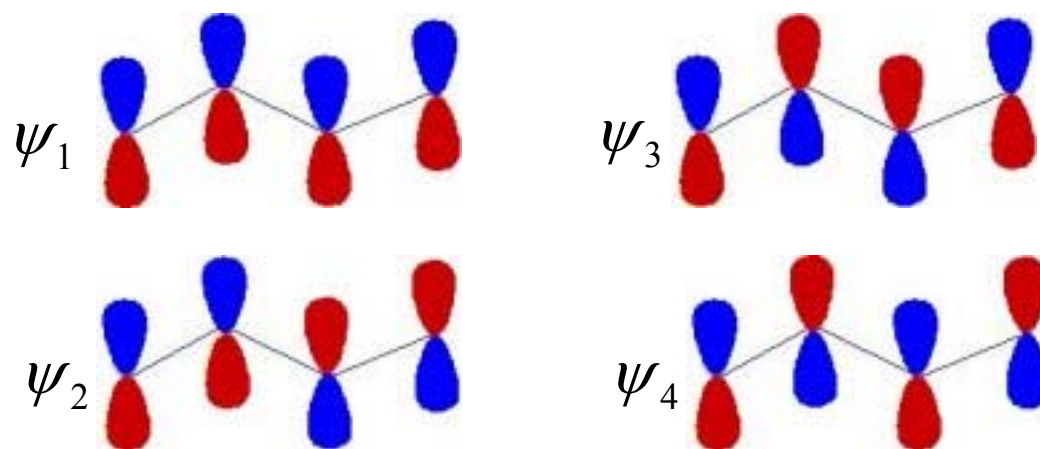
$$c_1 + \gamma c_2 + c_3 = 0$$

$$c_2 + \gamma c_3 + c_4 = 0$$

$$c_3 + \gamma c_4 = 0$$

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$$

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0.37\phi_1 + 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 + 0.37\phi_4 && 0 \text{ nodos} \\ \psi_2 &= 0.60\phi_1 + 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 - 0.60\phi_4 && 1 \text{ nodo} \\ \psi_3 &= 0.60\phi_1 - 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 + 0.60\phi_4 && 2 \text{ nodos} \\ \psi_4 &= 0.37\phi_1 - 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 - 0.37\phi_4 && 3 \text{ nodos} \end{aligned}$$



Calculo de propiedades:

A partir de los coeficientes de participación de los OA p en los OM π se pueden calcular ciertas propiedades de interés:

Ordenes de enlace π :

$$P_{ab}^{\pi} = \sum_{i=1}^{occ} n_i c_{ia} c_{ib}$$

Donde c_{ia} y c_{ib} son los coeficientes de participación de los OA correspondientes a los átomos a y b , en el OM i
 n_i representa el número de electrones en el OM i
 Y la sumatoria corre sobre todos los OM ocupados

Para obtener el orden de enlace total se suma 1 por el enlace σ

$$P_{ab} = P_{ab}^{\pi} + 1$$

Densidad electrónica π :

$$\rho_a^{\pi} = \sum_{i=1}^{occ} n_i |c_{ia}|^2$$

Carga π efectiva:

$$q_a^{\pi} = \eta_a - \rho_a^{\pi}$$

donde η_a representa el número de electrones que el átomo a aporta al sistema de conjugación

Calculo de propiedades:

Obtenga los órdenes de enlace π y total, así como la densidad electrónica π y la carga π efectiva sobre cada átomo del etileno

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 \qquad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2$$

Ordenes de enlace π :

$$P_{ab}^{\pi} = \sum_{i=1}^{occ} n_i c_{ia} c_{ib}$$

$$P_{12}^{\pi} = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

$$P_{12}^{\pi} = 1$$

$$P_{12}^{tot} = 2$$

Densidad electrónica π :

$$\rho_a^{\pi} = \sum_{i=1}^{occ} n_i |c_{ia}|^2$$

$$\begin{aligned} \rho_1^{\pi} &= 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \\ &= 2 \left(\frac{1}{2} \right) = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho_2^{\pi} &= 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \\ &= 2 \left(\frac{1}{2} \right) = 1 \end{aligned}$$

Carga π efectiva:

$$q_a^{\pi} = \eta_a - \rho_a^{\pi}$$

$$\begin{aligned} q_1^{\pi} &= \eta_1 - \rho_1^{\pi} \\ &= 1 - 1 = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q_2^{\pi} &= \eta_1 - \rho_1^{\pi} \\ &= 1 - 1 = 0 \end{aligned}$$

Obtenga los órdenes de enlace π y total, así como la densidad electrónica π y la carga π efectiva sobre cada átomo del sistema alílico

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3 \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3 \quad \psi_3 = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$

Ordenes de enlace π :

$$P_{ab}^{\pi} = \sum_{i=1}^{occ} n_i c_{ia} c_{ib}$$

$$P_{12}^{\pi} = 2\left(\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}}\right) + 1\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(0)$$

$$P_{12}^{\pi} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.71$$

$$P_{12}^{tot} = 1.71$$

$$P_{23}^{\pi} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2}\right) + 1(0)\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)$$

$$P_{23}^{\pi} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.71$$

$$P_{23}^{tot} = 1.71$$

Densidad electrónica π :

$$\rho_a^{\pi} = \sum_{i=1}^{occ} n_i |c_{ia}|^2$$

$$\rho_1^{\pi} = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2$$

$$= 2\left(\frac{1}{4}\right) + \frac{1}{2} = 1$$

$$\rho_2^{\pi} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 1(0)^2$$

$$= 2\left(\frac{1}{2}\right) = 1$$

$$\rho_3^{\pi} = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2$$

$$= 2\left(\frac{1}{4}\right) + \frac{1}{2} = 1$$

Carga π efectiva:

$$q_a^{\pi} = \eta_a - \rho_a^{\pi}$$

$$q_1^{\pi} = \eta_1 - \rho_1^{\pi} = 1 - 1 = 0$$

$$q_2^{\pi} = \eta_1 - \rho_1^{\pi} = 1 - 1 = 0$$

$$q_3^{\pi} = \eta_1 - \rho_1^{\pi} = 1 - 1 = 0$$

Obtenga los órdenes de enlace π y total, así como la densidad electrónica π y la carga π efectiva sobre cada átomo del butadieno, así como para el correspondiente catión y anión

$$\psi_1 = 0.37\phi_1 + 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 + 0.37\phi_4$$

$$\psi_3 = 0.60\phi_1 - 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 + 0.60\phi_4$$

$$\psi_2 = 0.60\phi_1 + 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 + 0.60\phi_4$$

$$\psi_4 = 0.37\phi_1 - 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 - 0.37\phi_4$$

Ordenes de enlace π :

$$P_{12}^{\pi} = 0.89 \quad P_{12}^{tot} = 1.89$$

$$P_{12}^{\pi(+)} = 0.67 \quad P_{12}^{tot(+)} = 1.67$$

$$P_{12}^{\pi(-)} = 0.67 \quad P_{12}^{tot(-)} = 1.67$$

$$P_{23}^{\pi} = 0.45 \quad P_{23}^{tot} = 1.45$$

$$P_{23}^{\pi(+)} = 0.58 \quad P_{23}^{tot(+)} = 1.58$$

$$P_{23}^{\pi(-)} = 0.58 \quad P_{23}^{tot(-)} = 1.58$$

$$P_{34}^{\pi} = 0.89 \quad P_{34}^{tot} = 1.89$$

$$P_{34}^{\pi(+)} = 0.58 \quad P_{34}^{tot(+)} = 1.58$$

$$P_{34}^{\pi(-)} = 0.67 \quad P_{34}^{tot(-)} = 1.67$$

Densidad electrónica π :

$$\rho_1^{\pi} = 1 \quad \rho_3^{\pi} = 1$$

$$\rho_1^{\pi(+)} = 0.63 \quad \rho_3^{\pi(+)} = 0.86$$

$$\rho_1^{\pi(-)} = 1.35 \quad \rho_3^{\pi(-)} = 1.13$$

$$\rho_2^{\pi} = 1 \quad \rho_4^{\pi} = 1$$

$$\rho_2^{\pi(+)} = 0.86 \quad \rho_4^{\pi(+)} = 0.63$$

$$\rho_2^{\pi(-)} = 1.13 \quad \rho_4^{\pi(-)} = 1.35$$

Carga π efectiva:

$$q_1^{\pi} = 0 \quad q_3^{\pi} = 0$$

$$q_1^{\pi(+)} = +0.37 \quad q_3^{\pi(+)} = +0.14$$

$$q_1^{\pi(-)} = -0.35 \quad q_3^{\pi(-)} = -0.13$$

$$q_2^{\pi} = 0 \quad q_4^{\pi} = 0$$

$$q_2^{\pi(+)} = +0.14 \quad q_4^{\pi(+)} = +0.37$$

$$q_2^{\pi(-)} = -0.13 \quad q_4^{\pi(-)} = -0.35$$

Tratamiento de compuestos conjugados con heteroátomos

Heteroátomo: átomo X, diferente del carbono, que interviene en el sistema de conjugación π

Es necesario modificar los parámetros α y β correspondientes a las integrales de Coulomb y de resonancia.

Las integrales α_X y β_{CX} correspondientes al heteroátomo X y al enlace entre este y un átomo de carbono se definen en términos de las integrales α y β del carbono según:

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC}$$

$$\beta_{CX} = k_{CX} \beta_{CC}$$

Surge ahora el problema de establecer qué valores de h_X y k_{CX} se deben utilizar en cada caso particular. En la literatura se encuentran reportados valores diversos para un mismo tipo de heteroátomo y tipo de enlace, dependiendo de los diferentes enfoques de la teoría de OM.

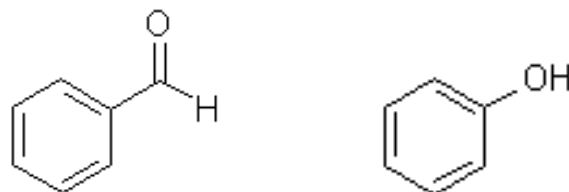
Sin embargo cualquiera de estos enfoques cumple con principios generales básicos.

La magnitud de α está estrechamente relacionada con la carga nuclear efectiva del heteroátomo

Tratamiento de compuestos conjugados con heteroátomos

La magnitud de α está estrechamente relacionada con la carga nuclear efectiva del heteroátomo. En uno de los enfoques posibles se plantea que α_X es proporcional a la electronegatividad del heteroátomo y h_X es proporcional a la diferencia de electronegatividades entre X y el carbono.

Hay que tener en cuenta que X puede contribuir al sistema de conjugación con diferente número de electrones, por ejemplo el oxígeno en el benzaldehído aporta 1 e-, mientras que en el fenol aporta 2 e-.



Por su parte los valores de k_{CX} dependen de las distancias de enlace C-X, por lo que en general se diferencian explícitamente los enlaces simples, dobles, triples y aromáticos

Tratamiento de compuestos conjugados con heteroátomos

A la hora de plantear el determinante secular del método HMO- π , se hace teniendo en cuenta las modificaciones necesarias:

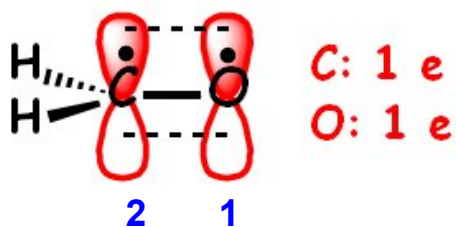
Asumiendo el átomo 1 como el heteroátomo:

$$\begin{vmatrix} \gamma + h_x & k_{CX} & 0 & \dots & 0 \\ k_{CX} & \gamma & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \gamma \end{vmatrix} = 0$$

Heteroátomo X	h_X	k_{CX}
B·	1	0.7
N·	0.5	0.8
N:	1	0.8
O·	1	1
O:	2	1
F:	3	0.7
Cl:	2	0.4
Br:	1.5	0.3

Tratamiento de compuestos conjugados con heteroátomos

Ejemplo: Formaldehído



Heteroátomo X	h_X	k_{CX}
B·	1	0.7
N·	0.5	0.8
N:	1	0.8
O·	1	1
O:	2	1
F:	3	0.7
Cl:	2	0.4
Br:	1.5	0.3

$$\begin{vmatrix} \gamma + h_O & k_{CO} \\ k_{CO} & \gamma \end{vmatrix} = 0$$

$$\gamma(\gamma + h_O) - (k_{CO})^2 = 0$$

$$\gamma(\gamma + 1) - (1)^2 = 0$$

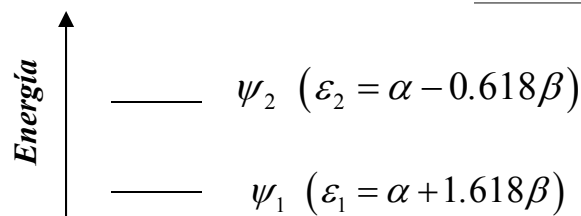
$$\gamma^2 + \gamma - 1 = 0$$

$$\gamma_1 = -1.618$$

$$\gamma_2 = 0.618$$

$$\boxed{\varepsilon_1 = \alpha + 1.618\beta}$$

$$\boxed{\varepsilon_2 = \alpha - 0.618\beta}$$



$$(\gamma + 1)c_1 + c_2 = 0$$

$$c_1 + \gamma c_2 = 0$$

$$c_1^2 + c_2^2 = 1$$

Para $\gamma = -1.618$

$$\psi_1 = 0.85\phi_1 + 0.53\phi_2$$

Para $\gamma = 0.618$

$$\psi_2 = 0.53\phi_1 - 0.85\phi_2$$

$$P_{12}^{\pi} = 0.89$$

$$P_{12}^{tot} = 1.89$$

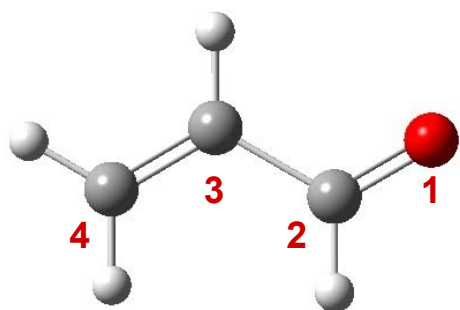
$$\rho_1^{\pi} = 2(0.85)^2 = 1.45 \quad q_1^{\pi} = -0.45$$

$$\rho_2^{\pi} = 2(0.53)^2 = 0.55 \quad q_2^{\pi} = +0.45$$

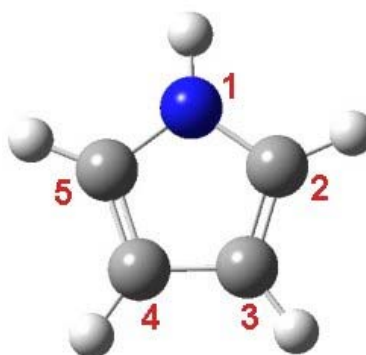
Tratamiento de compuestos conjugados con heteroátomos

Represente el determinante secular de:

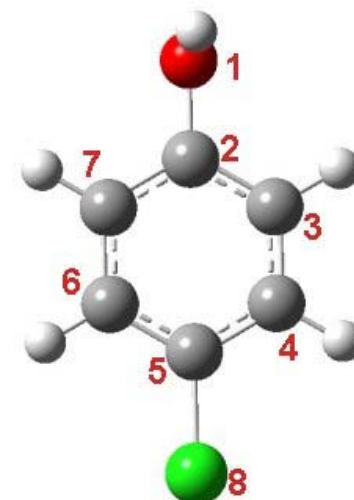
a) Acroleína



b) pirrol



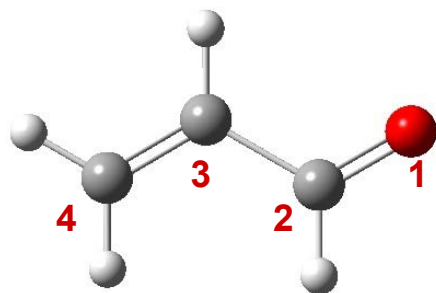
c) p-cloro-fenol



Heteroátomo X	h_X	k_{CX}
B·	1	0.7
N·	0.5	0.8
N:	1	0.8
O·	1	1
O:	2	1
F:	3	0.7
Cl:	2	0.4
Br:	1.5	0.3

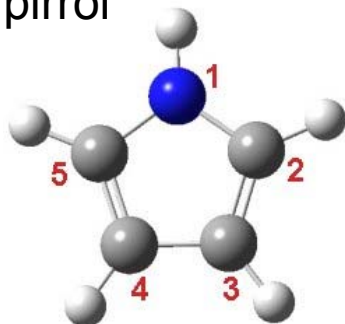
Método de Hückel

a) Acroleína



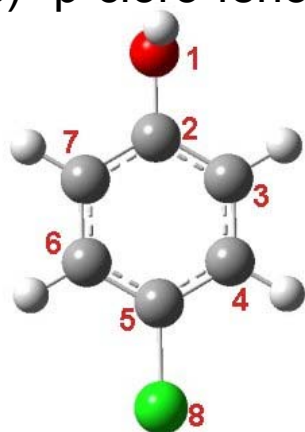
$$\begin{vmatrix} \gamma + h_O & k_{CO} & 0 & 0 \\ k_{CO} & \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \gamma & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \gamma \end{vmatrix} = 0 \qquad \begin{vmatrix} \gamma + 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \gamma & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \gamma \end{vmatrix} = 0$$

b) pirrol



$$\begin{vmatrix} \lambda + h_N & k_{CN} & 0 & 0 & k_{CN} \\ k_{CN} & \gamma & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \lambda & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \lambda & 1 \\ k_{CN} & 0 & 0 & 1 & \lambda \end{vmatrix} = 0 \qquad \begin{vmatrix} \lambda + 1 & 0.8 & 0 & 0 & 0.8 \\ 0.8 & \gamma & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \lambda & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \lambda & 1 \\ 0.8 & 0 & 0 & 1 & \lambda \end{vmatrix} = 0$$

c) p-cloro-fenol



$$\begin{vmatrix} \gamma + h_O & k_{CO} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_{CO} & \gamma & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \gamma & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \gamma & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \gamma & 1 & 0 & k_{CCl} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & k_{CCl} & 0 & 0 & \gamma + h_{Cl} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \gamma + 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \gamma & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \gamma & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \gamma & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \gamma & 1 & 0 & 0.4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.4 & 0 & 0 & \gamma + 2 \end{vmatrix} = 0$$



Ejercicio

Utilizando el método de Hückel determine la energía de cada OM π del **benceno**, así como la energía total π del catión, anión y la especie neutra correspondientes.

Prediga cual de las 3 especies será más estable.

Calcule sus energías de deslocalización.

Reprente los OM π y calcule los ordenes de enlace, y las cargas efectivas sobre cada átomo sabiendo que:

$$\psi_1 = 0.408\phi_1 + 0.408\phi_2 + 0.408\phi_3 + 0.408\phi_4 + 0.408\phi_5 + 0.408\phi_6$$

$$\psi_2 = -0.264\phi_1 - 0.577\phi_2 - 0.313\phi_3 + 0.264\phi_4 + 0.577\phi_5 + 0.313\phi_6$$

$$\psi_3 = -0.514\phi_1 - 0.028\phi_2 + 0.485\phi_3 + 0.514\phi_4 + 0.028\phi_5 - 0.485\phi_6$$

$$\psi_4 = 0.503\phi_1 - 0.005\phi_2 - 0.497\phi_3 + 0.503\phi_4 - 0.005\phi_5 - 0.497\phi_6$$

$$\psi_5 = -0.284\phi_1 + 0.577\phi_2 - 0.293\phi_3 - 0.284\phi_4 + 0.577\phi_5 - 0.293\phi_6$$

$$\psi_6 = -0.408\phi_1 + 0.408\phi_2 - 0.408\phi_3 + 0.408\phi_4 - 0.408\phi_5 + 0.408\phi_6$$