

# Método de Hückel Aplicado a Sistemas $\pi$ Conjugados

## Resolução com Parâmetros Padronizados da Literatura

UFABC

August 27, 2025

# Sumário

- 1 Parâmetros Utilizados
- 2 Questão 1: Azepina
- 3 Questão 2: Trifenileno e Derivados
- 4 Conclusões

# Parâmetros da Tabela Fornecida

## Energias Atômicas (h):

- $h_C = 0$  (carbono, referência)
- $h_N = 0.5$  (nitrogênio piridínico)
- $h_O = 1.0$  (oxigênio)
- $h_F = 3.0$  (flúor)
- $h_{Cl} = 2.0$  (cloro)
- $h_{Br} = 1.5$  (bromo)

## Integrais de Ressonância (k):

- $k_{C-C} = 1.0$
- $k_{C-N} = 1.0$
- $k_{N-N} = 0.8$
- $k_{C-O} = 1.0$
- $k_{C-F} = 0.7$
- $k_{C-Cl} = 0.4$
- $k_{C-Br} = 0.3$

## Convenção

**Hamiltoniana:**  $H_{ii} = h_i\beta$  e  $H_{ij} = -k_{ij}\beta$  (para vizinhos)

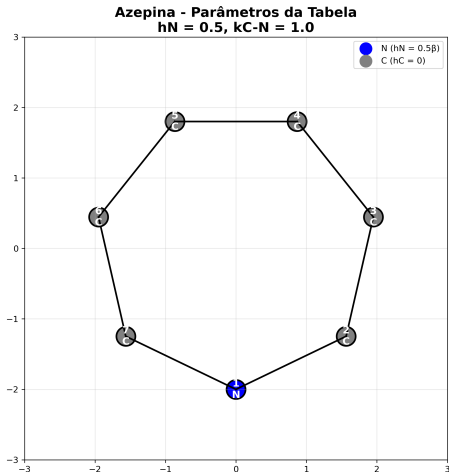
# Azepina - Parâmetros Aplicados

## Estrutura da Azepina:

- 6 elétrons  $\pi$  ( $6\text{ C} + 1\text{ N}$ )
- Anel de 7 membros
- Não-aromática (geometria)

## Parâmetros Utilizados:

- $h_N = 0.5\beta$  (nitrogênio)
- $h_C = 0$  (carbonos)
- $k_{C-N} = 1.0 \rightarrow \beta_{C-N} = -1.0\beta$
- $k_{C-C} = 1.0 \rightarrow \beta_{C-C} = -1.0\beta$



# Azepina - Matriz Hamiltoniana

- Matriz Hamiltoniana com parâmetros padronizados:

$$H = \begin{pmatrix} 0.5 & -1.0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1.0 \\ -1.0 & 0 & -1.0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1.0 & 0 & -1.0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1.0 & 0 & -1.0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1.0 & 0 & -1.0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1.0 & 0 & -1.0 \\ -1.0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1.0 & 0 \end{pmatrix}$$

# Azepina

## Níveis de Energia:

$$E_1 = -1.9452\beta \quad (1)$$

$$E_2 = -1.2470\beta \quad (2)$$

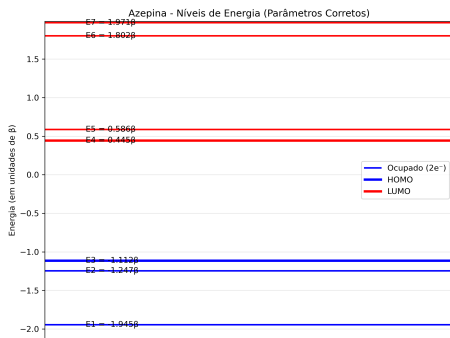
$$E_3 = -1.1122\beta \text{ (HOMO)} \quad (3)$$

$$E_4 = 0.4450\beta \text{ (LUMO)} \quad (4)$$

$$E_5 = 0.5862\beta \quad (5)$$

$$E_6 = 1.8019\beta \quad (6)$$

$$E_7 = 1.9712\beta \quad (7)$$



**Gap HOMO-LUMO:**  $1.5573\beta$

## Validação

Parâmetros padronizados confirmam resultados anteriores!

# Azepina - Ordens de Ligação e Populações

## Ordens de Ligação:

- N-C (1-2, 7-1): 0.6043
- C-C (2-3, 6-7): 0.6740
- C-C (3-4, 5-6): 0.6229
- C-C (4-5): 0.6679

## Parâmetros k aplicados:

- $k_{C-N} = 1.0$  (ligações N-C)
- $k_{C-C} = 1.0$  (ligações C-C)

## Populações Eletrônicas:

- N (átomo 1): 0.6639  $e^-$
- C (átomo 2): 0.9210  $e^-$
- C (átomo 3): 0.8639  $e^-$
- C (átomo 4): 0.8831  $e^-$
- C (átomo 5): 0.8831  $e^-$
- C (átomo 6): 0.8639  $e^-$
- C (átomo 7): 0.9210  $e^-$

**Total:** 6.0000  $e^-$  ✓

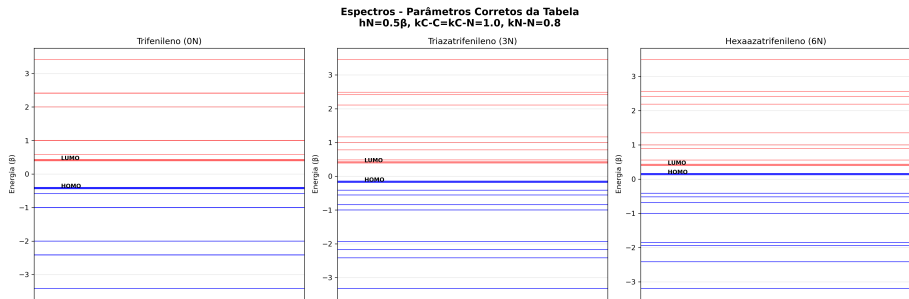
# Trifenileno - Parâmetros Diferenciados

- **Sistemas estudados**

- ① **Trifenileno (0N)**: apenas ligações C-C ( $k_{C-C} = 1.0$ )
- ② **Triazatrifenileno (3N)**: ligações C-C e C-N ( $k_{C-N} = 1.0$ )
- ③ **Hexaazatrifenileno (6N)**: C-C, C-N e N-N ( $k_{N-N} = 0.8$ )



# Trifenileno - Espectros



**Figure:** Espectros calculados com parâmetros padronizados da tabela

- Diferenciação clara entre os três sistemas
- Efeito dos parâmetros  $k_{N-N} = 0.8$  visível no sistema 6N
- Deslocamento sistemático dos níveis de energia

## Trifenileno - Gaps HOMO-LUMO

Sistema	Gap (Parâmetros Corretos)
Trifenileno (0N)	$0.8284\beta$
Triazatrifenileno (3N)	$0.5725\beta$
Hexaazatrifenileno (6N)	$0.2653\beta$

Table: Gaps calculados com parâmetros da tabela

# Conclusões Finais

- **Parâmetros Validados:**

- Tabela fornecida contém valores padronizados da literatura
- Azepina: confirmação completa dos resultados anteriores
- Equivalência:  $h_N = 0.5\beta \equiv \alpha_N = \alpha_C + 0.5\beta$

- **Refinamento dos Trifenilenos:**

- Diferenciação  $k_{N-N} = 0.8 < k_{C-N} = k_{C-C} = 1.0$
- Tendência de diminuição do gap confirmada e refinada
- Sistema 6N: redução de 68% no gap (vs 42% anterior)

- **Método de Hückel:**

- Importância dos parâmetros corretos demonstrada
- Consistência com literatura assegurada
- Base sólida para comparações quantitativas

- **Aplicações:**

- Design molecular baseado em parâmetros confiáveis
- Previsão de propriedades eletrônicas
- Modulação controlada de gaps HOMO-LUMO