Сигма-ро анализ

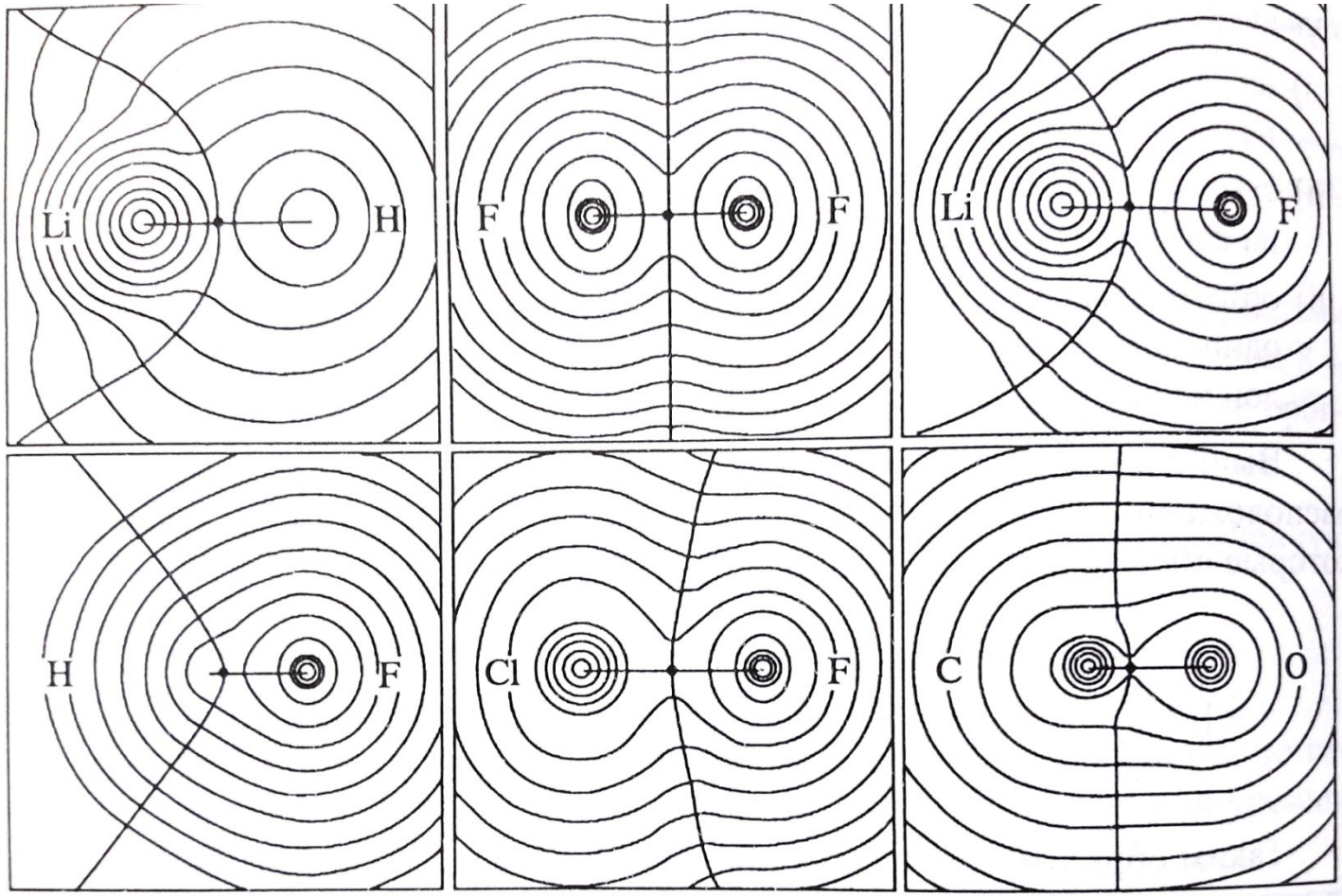


Рис. 8.6. Контурные карты электронной плотности молекул LiH, F_2, LiF, HF, ClF и CO. Контурные линии изображены для электронной плотности от $1{,}00 \times 10^n$ до $3{,}16 \times 10^n$ атомных единиц (электрон/a_0^3), где n изменяется от –3 до +2 с шагом, равным единице (заметим, что $3{,}16 = \sqrt{10}$). Связи обозначены линиями между ядрами, критические точки связи (BCP — bond critical point) — ромбами (♦). Сплошные линии показывают границы между атомами в соответствии с теорией AIM («Атомов в молекуле») [2]

Всё началось с Гаммета

- Луис Плак Гаммет (1894-1987) – крупнейший американсткий химик. Выпускник Гарвардского университета.
- С 1923 по 1961г. преподавал в Колумбийском университете.
- Л.Гаммет считается основателем физической органической химии. Разработал специальный подход к описанию скоростей кислотнокатализируемых реакций (функция кислотности Гаммета), разработал методы оценки эффектов заместителей (константы заместителей Гаммета), ввел уравнение, связывающее эффекты заместителей с константами скоростей и равновесия реакций (уравнение Гаммета).

Автор монографии «Основы физической органической химии» (М.: Мир, 1972), которую называют «библией для думающих химиков-органиков».

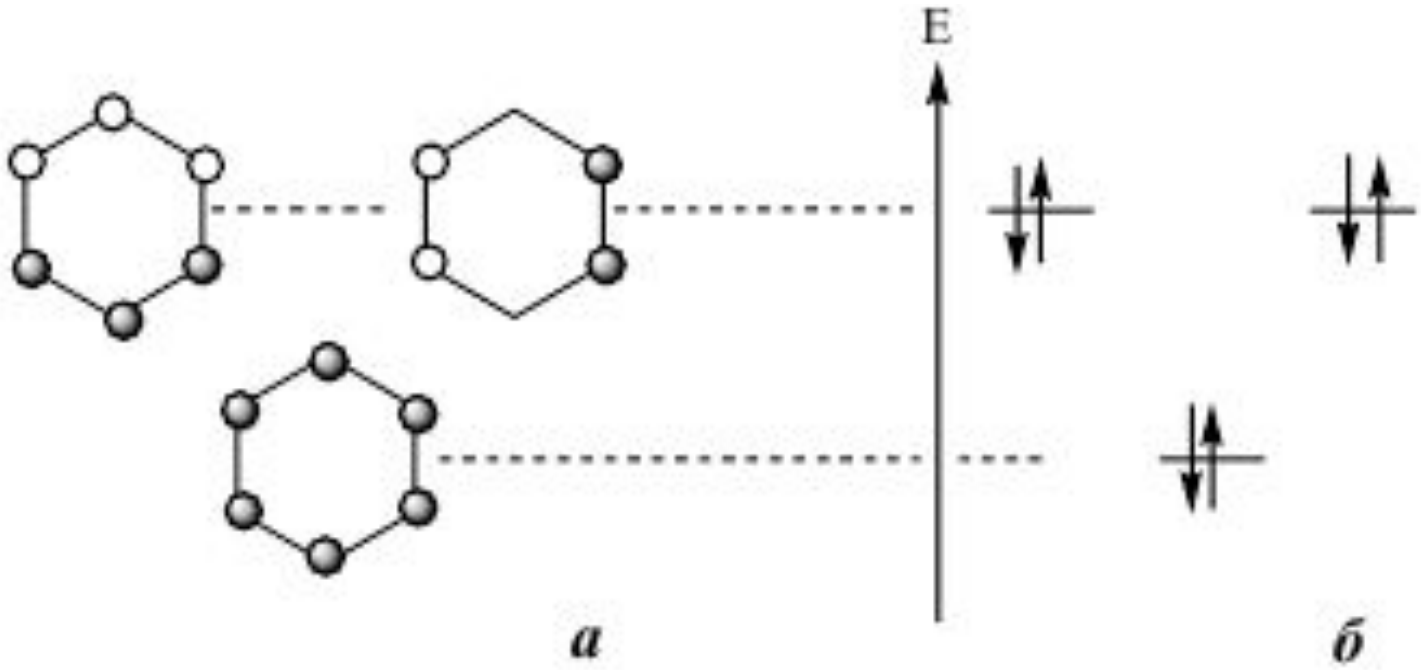
Циклическая поляризация е

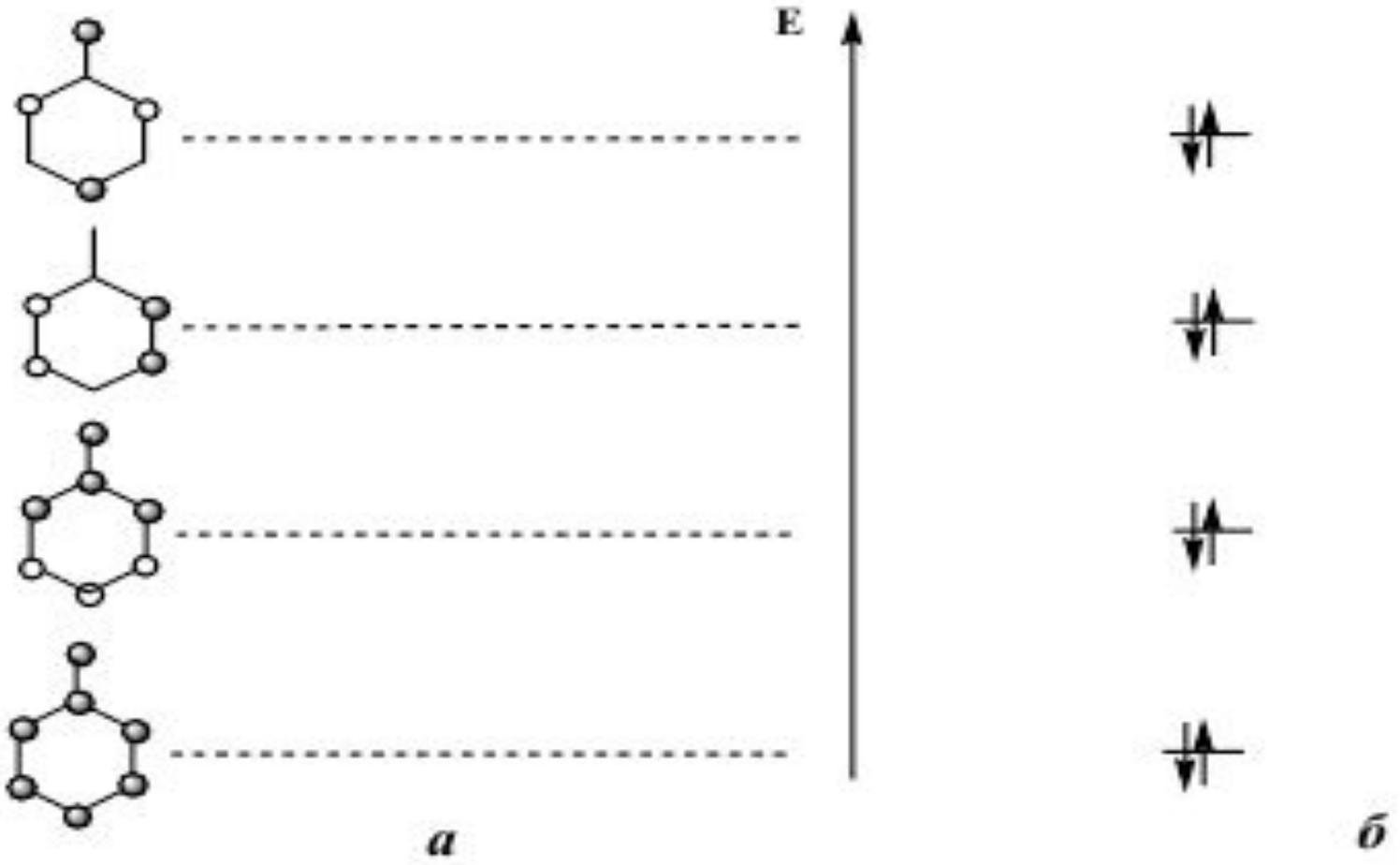
- Ремарка о дельта +/- и кулоновском характере ориентции

вакантные орбитали в X

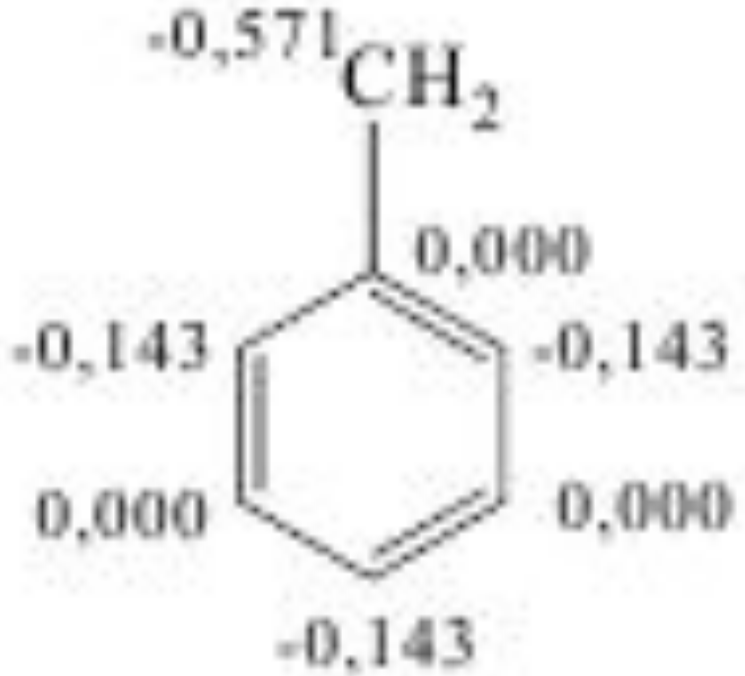
Иллюзии в оргхимии

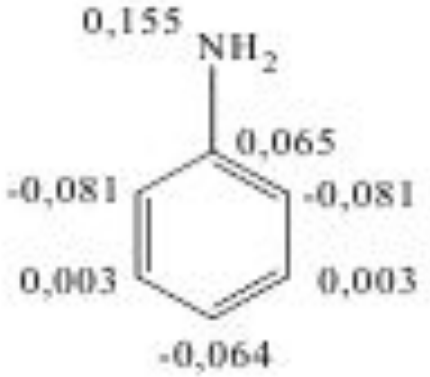
- Представления о циклической поляризации бензольного ядра заместителей различной природы позволяют согласовать многие экспериментальные данные с электронной природой заместителей.
- Тем не менее они являются не более чем иллюзией. Истинной причиной появления неравномерного распределения электронной плотности в бензольном ядре при введении в него заместителей является формирование новых молекулярных орбиталей, которое и влечет за собой изменение зарядов на атомах углерода.


E
а
б

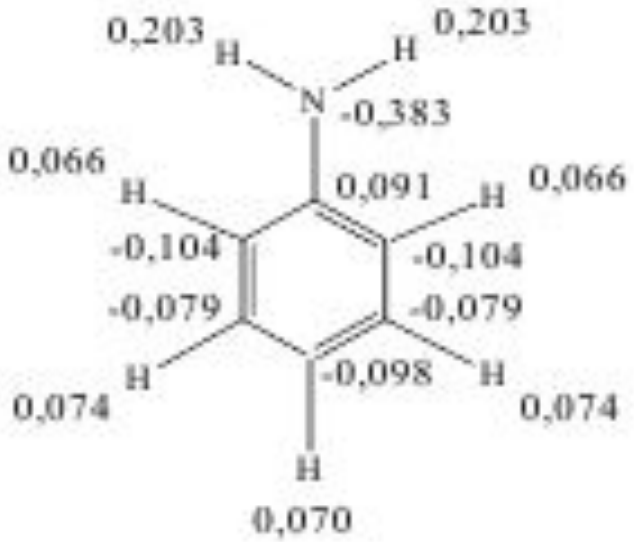

E
а
б

Распределение π−электронной плотности в бензольном анионе (в единицах заряда электрона)





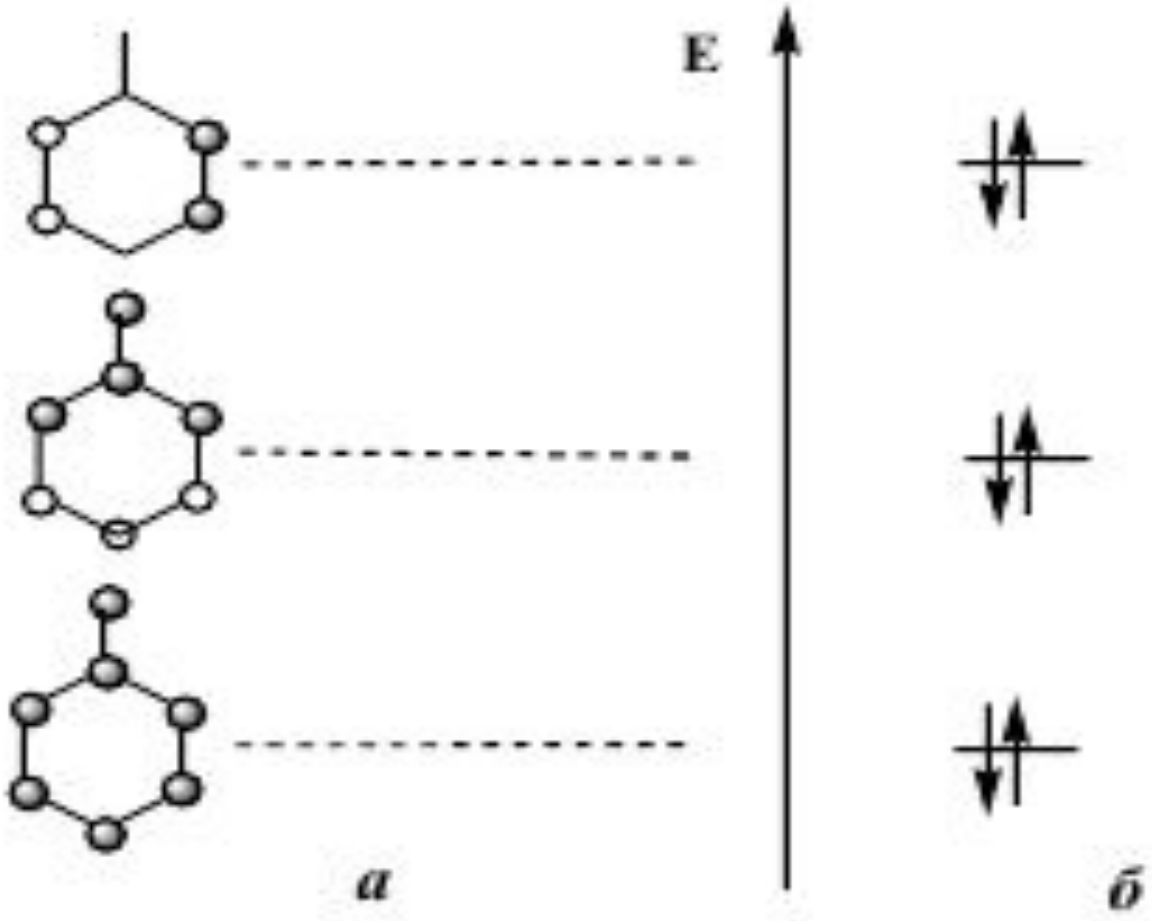
а

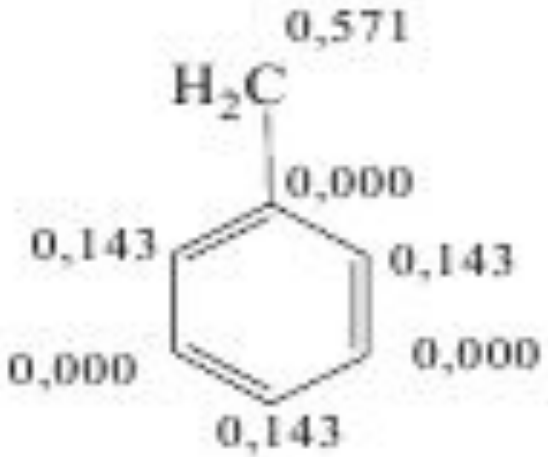


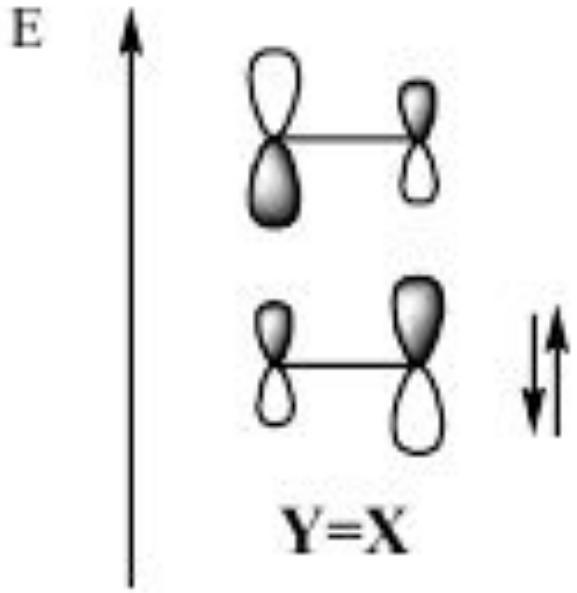
б

Распределение электронной плотности (в единицах заряда электрона) в молекуле анилина, полученное при использовании: а - простого метода МО ЛКАО Хюккеля; б - неэмпирического метода B3LIP в базисе STO 3G

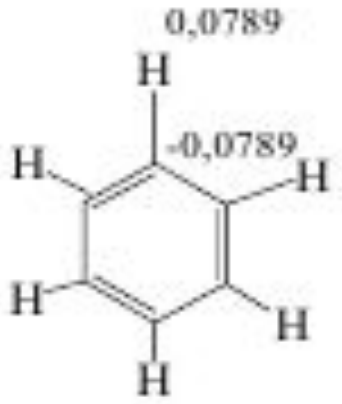
Бензильный катион



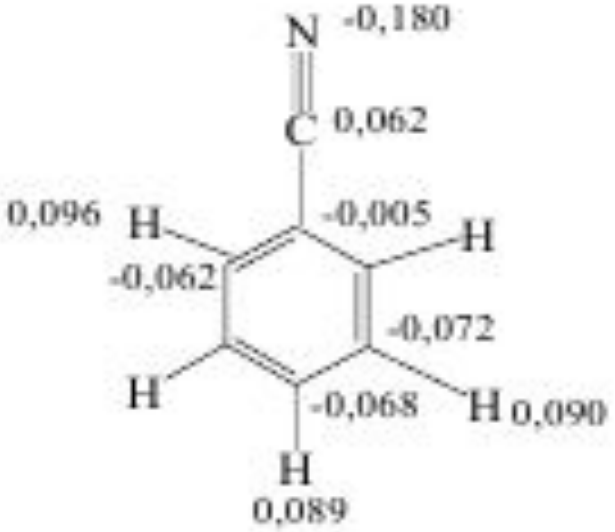

0,571
H2C
0,000
0,143
0,143
0,000
0,000
0,143



Структура молекулярных орбиталей системы -Y=X, где X - более электроотрицательный элемент, чем Y



а



б

Распределение электронной плотности (в единицах заряда электрона) в молекулах бензола (а) и бензонитрила (б). Приведены результаты расчета неэмпирическим методом B3LIP в базисе STO-3G