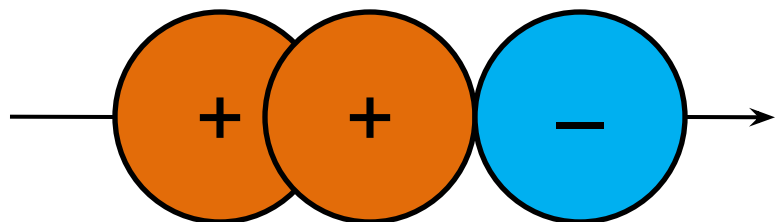
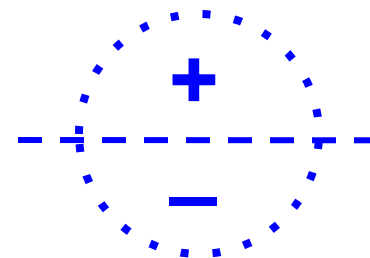
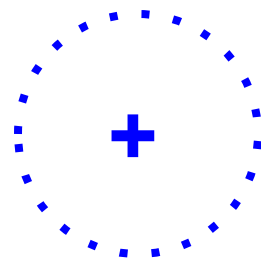


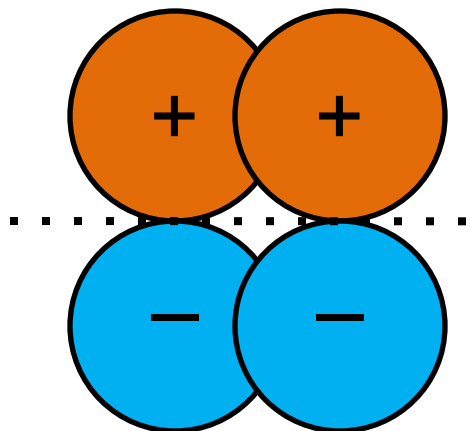
**Метод МО  
Хюккеля  
(МОХ)**

# Метод МО Хюккеля (МОХ)

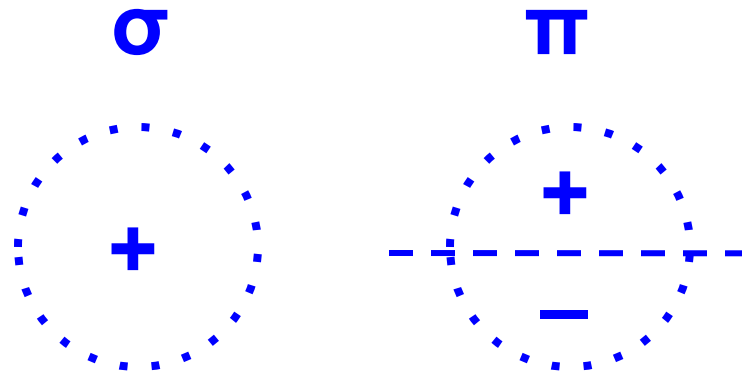
$\sigma$ - и  $\pi$ - электроны



$$\sigma = s - p_x$$



$$\pi = p_z - p_z$$



**Вследствие ортогональности волновых функций  $\sigma$ - и  $\pi$  – электроны не могут обмениваться состояниями и поэтому ведут себя как независимые электронные подсистемы.**

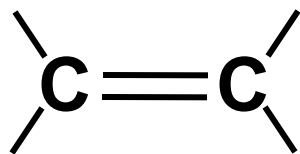
$$\langle \pi | \sigma \rangle = 0$$

---

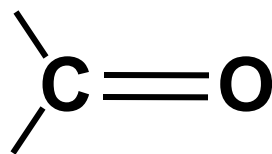
**Метод МО Хюккеля предназначен для описания только  $\pi$  – электронных подсистем**

**$\pi$ -электроны химически гораздо активнее, чем  $\sigma$ -электроны, поэтому метод Хюккеля оказывается особенно полезным для решения проблем реакционной способности молекул**

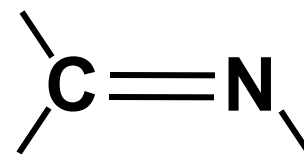
---



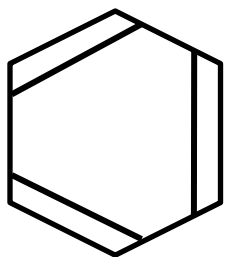
**Алкены и диены**



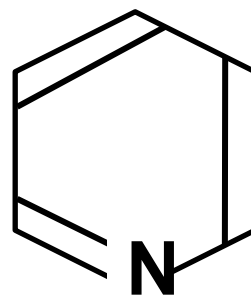
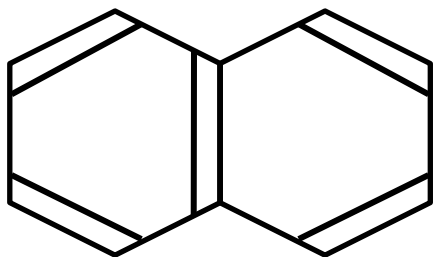
**Альдегиды, кетоны,  
сложные эфиры и др.**



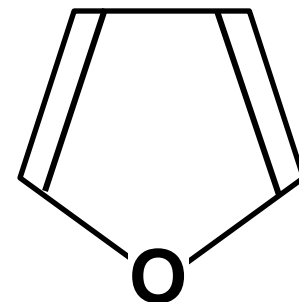
**Имины**



**Арены**



**Гетероциклы**



$$\Phi = C_1 \cdot \Psi_1 + C_2 \cdot \Psi_2 + \dots + C_n \cdot \Psi_n$$

молекулярная  
орбиталь

Базисный набор  
(атомные орбитали)

Матрично-векторная форма:

$$\begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \dots \\ \Phi_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{n1} & C_{n2} & \dots & C_{nn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \dots \\ \Psi_n \end{pmatrix}$$

## Уравнения Хартри-Фока-Рутана

$$\begin{pmatrix} F_{\alpha\alpha} - \varepsilon S_{\alpha\alpha} & F_{\alpha\beta} - \varepsilon S_{\alpha\beta} & \cdot & \cdot & F_{\alpha n} - \varepsilon S_{\alpha n} \\ F_{\beta\alpha} - \varepsilon S_{\beta\alpha} & F_{\beta\beta} - \varepsilon S_{\beta\beta} & \cdot & \cdot & F_{\beta n} - \varepsilon S_{\beta n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ F_{n\alpha} - \varepsilon S_{n\alpha} & F_{n\beta} - \varepsilon S_{n\beta} & \cdot & \cdot & F_{nn} - \varepsilon S_{nn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_{\alpha} \\ C_{\beta} \\ \cdot \\ \cdot \\ C_n \end{pmatrix} = 0$$

$F_{\mu\nu}$  — матричные элементы оператора Фока, характеризующие либо энергию электрона в изолированном атоме с номером  $\mu$  (при  $\mu = \nu$ ), либо изменение энергии электрона при его обобществлении двумя атомами с номерами  $\mu$  и  $\nu$  (при  $\mu \neq \nu$ ),

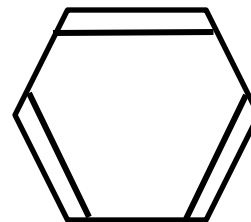
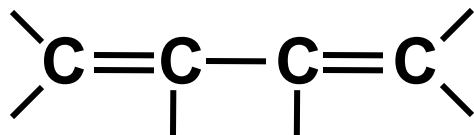
$S_{\mu\nu}$  — интегралы перекрывания для базисных АО с номерами  $\mu$  и  $\nu$ ,

$\varepsilon$  — энергия МО с коэффициентами  $\{C_{\alpha} \ C_{\beta} \ \dots \ C_n\}$ .

# Основные проблемы метода МО связаны с необходимостью процедуры самосогласования, включающей многократные вычисления интегралов типа $F$ и $S$

---

1. Метод Хюккеля — **ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ**, поскольку ни один из этих интегралов не вычисляется — они определяются на основании экспериментальных данных (спектральные, калориметрические и т.д.).
2.  $F_{ii} = F_{jj} = \alpha$  (т.е. предполагается, что молекулы образованы из одинаковых по природе атомов)



3. Недиагональные интегралы  $F_{ij}$  разделяются на два типа.

Первый тип относится к парам атомов, соединенных между собой химическими связями. Для таких пар атомов принимается следующее условие:

$$F_{ij} = \beta \quad (\text{резонансный интеграл}).$$

Второй тип относится к парам атомов, которые не связаны между собой химически; для них

$$F_{ij} = 0.$$

---

**Разделение недиагональных интегралов  $F_{ij}$  на два типа (нулевые и ненулевые) осуществляется исключительно на химической основе — по химической структурной формуле (топологические варианты метода МО).**

---

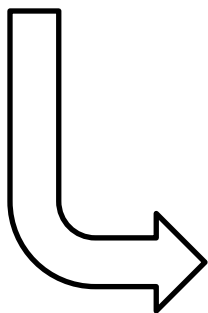
4. Приближение нулевого дифференциального перекрытия (НДП)

$$S_{ij} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$$



$$\begin{pmatrix} F_{\alpha\alpha} - \epsilon S_{\alpha\alpha} & F_{\alpha\beta} - \epsilon S_{\alpha\beta} & \cdot & \cdot & F_{\alpha n} - \epsilon S_{\alpha n} \\ F_{\beta\alpha} - \epsilon S_{\beta\alpha} & F_{\beta\beta} - \epsilon S_{\beta\beta} & \cdot & \cdot & F_{\beta n} - \epsilon S_{\beta n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ F_{n\alpha} - \epsilon S_{n\alpha} & F_{n\beta} - \epsilon S_{n\beta} & \cdot & \cdot & F_{nn} - \epsilon S_{nn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_{\alpha} \\ C_{\beta} \\ \cdot \\ \cdot \\ C_n \end{pmatrix} = 0$$

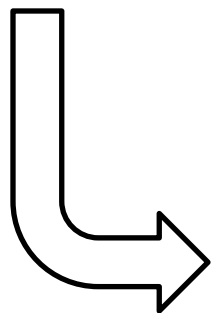
Уравнение Хартри-Фока-Рутана



$$\begin{pmatrix} \alpha - \epsilon & \beta & \cdot & \cdot & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha - \epsilon \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_{\alpha} \\ C_{\beta} \\ \cdot \\ \cdot \\ C_n \end{pmatrix} = 0$$

Уравнение Хюккеля

$$\frac{1}{\beta} \begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \\ \cdot \\ \cdot \\ C_n \end{pmatrix} = 0$$



$$\begin{pmatrix} X & 1 & \cdot & \cdot & 0 \\ 1 & X & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & X \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \\ \cdot \\ \cdot \\ C_n \end{pmatrix} = 0$$

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

Уравнение  
Хюккеля

$$\begin{pmatrix} X & 1 & \cdot & \cdot & 0 \\ 1 & X & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & X \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \\ \cdot \\ \cdot \\ C_n \end{pmatrix} = 0$$

Характеристическое  
уравнение

Условие разрешимости



$$\begin{vmatrix} X & 1 & \cdot & \cdot & 0 \\ 1 & X & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & X \end{vmatrix} = 0$$



Корни

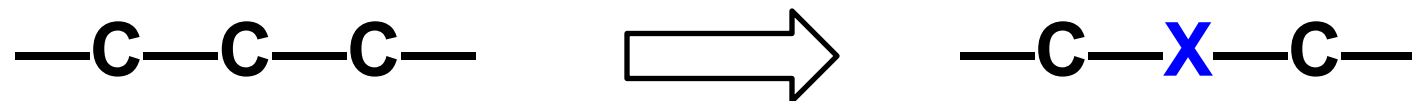
$$\{X_1, X_2, \dots, X_n\}$$



Энергии МО

$$\epsilon_i = \alpha - \beta X_i$$

# Гетероатомные молекулы в методе МОХ



$$\alpha_c \longrightarrow \alpha_x$$

$$\beta_{cc} \longrightarrow \beta_{cx}$$

$$\alpha_x = \alpha_c + h \cdot \beta_{cc}$$

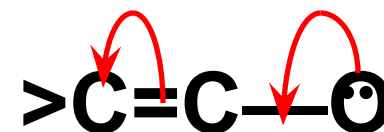
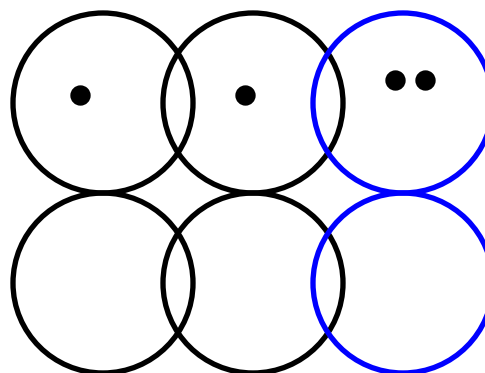
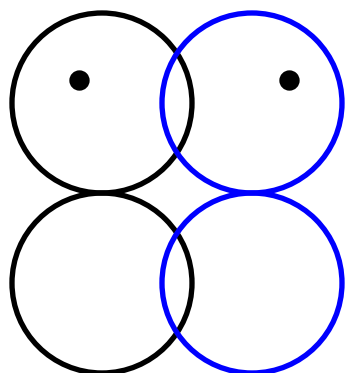
$$\beta_{cx} = K \cdot \beta_{cc}$$

$$\begin{pmatrix} X & 1 & \cdot & 0 \\ 1 & X & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & X \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \\ \cdot \\ C_n \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} X & K & \cdot & 0 \\ K & X+h & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & X \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \\ \cdot \\ C_n \end{pmatrix} = 0$$

# Система параметров Стрейтвизера

Атом	Тип связи	$h$	$K$
С	любой	0	1
О	$>C=O$	1.0	1.0
	$>C=C-O:$	2.0	0.8



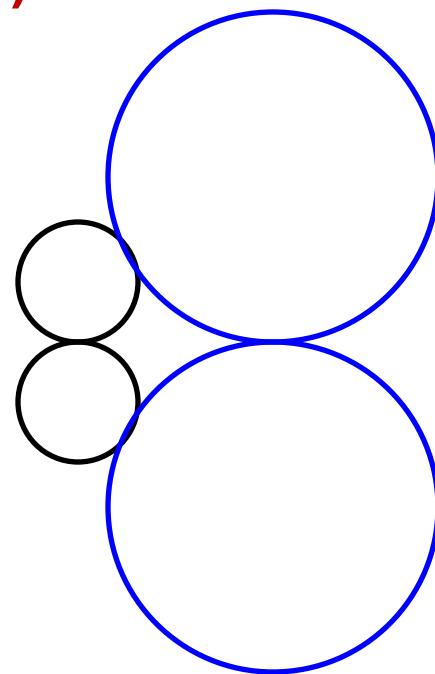
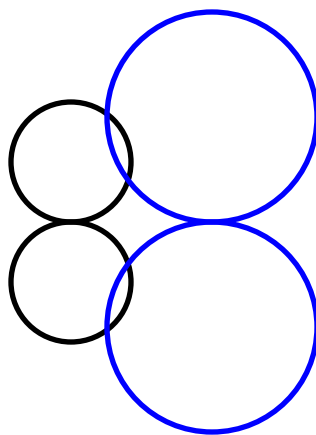
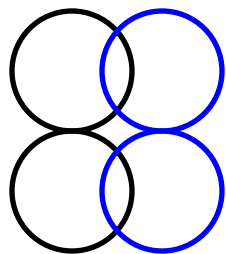
$\pi$ - $\pi$ -сопряжение

<b>АТОМ</b>	<b>Тип связи</b>	<b><i>h</i></b>	<b><i>K</i></b>
<b>N</b>	<b>&gt;C=N-</b>	0.5	1.0
	<b>&gt;C=C—N:</b>	1.5	0.8
<b>S</b>	<b>&gt;C=S</b>	0.4	1.0
	<b>&gt;C=C—S:</b>	1.3	0.6

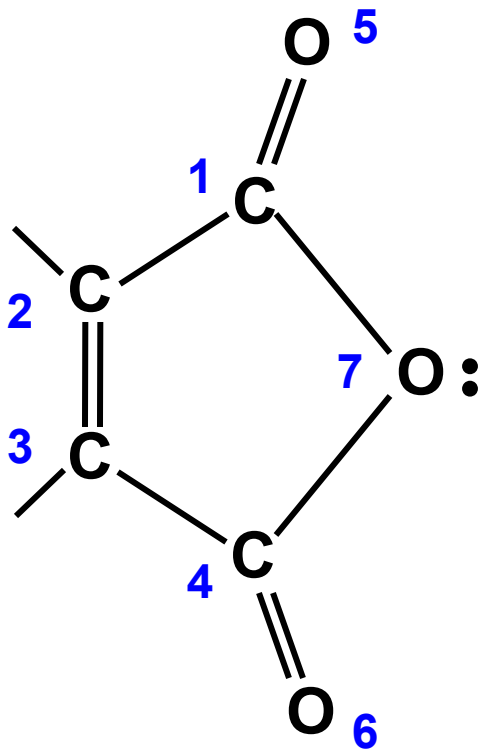
<b>F</b>	<b>&gt;C=C—F:</b>	3.0	0.7
<b>Cl</b>	<b>&gt;C=C—Cl:</b>	2.0	0.4
<b>Br</b>	<b>&gt;C=C—Br:</b>	1.5	0.3
<b>I</b>	<b>&gt;C=C—I:</b>	1.3	0.25

Значения параметров  $h$  связаны с электроотрицательностями атомов (способностью захватывать и удерживать электроны)

Значения параметров  $K$  связаны с разницей в размерах гетероатома и атома углерода (с эффективностью перекрывания АО).



# Малеиновый ангидрид



	1	2	3	4	5	6	7
1	X	1	0	0	1	0	0,8
2	1	X	1	0	0	0	0
3	0	1	X	1	0	0	0
4	0	0	1	X	0	1	0,8
5	1	0	0	0	X+1	0	0
6	0	0	0	1	0	X+1	0
7	0,8	0	0	0,8	0	0	X+2



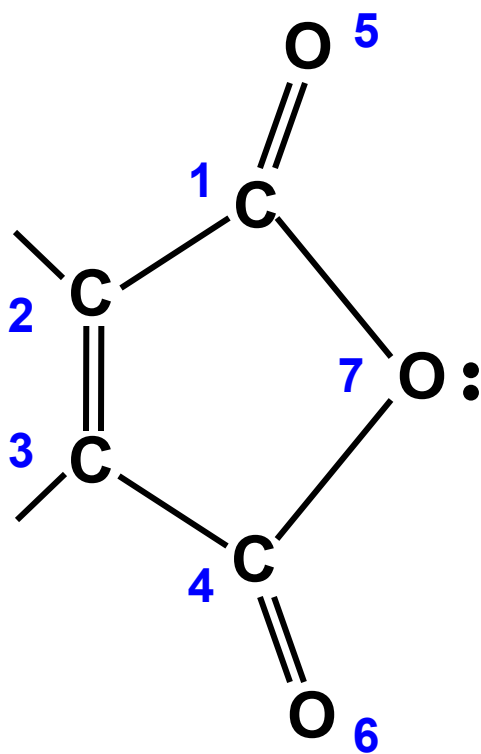
## Домашнее задание

### Задача 8.1.

Для указанной молекулы составить матрицу Хюккеля с учетом поправок Стрейтвизера на гетероатомы.

# Алгоритм решения хюккелевской задачи

1. Построение матрицы Хюккеля по структурной формуле молекулы (с учетом гетероатомов)



	1	2	3	4	5	6	7
1	X	1	0	0	1	0	0,8
2	1	X	1	0	0	0	0
3	0	1	X	1	0	0	0
4	0	0	1	X	0	1	0,8
5	1	0	0	0	X+1	0	0
6	0	0	0	1	0	X+1	0
7	0,8	0	0	0,8	0	0	X+2

2. Построение характеристического уравнения, нахождение его корней  $\{X_1, X_2, \dots, X_n\}$  и орбитальных энергий  $\{\epsilon_i\}$ .

Условие разрешимости

$$\begin{vmatrix} X & 1 & \cdot & \cdot & 0 \\ 1 & X & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & X \end{vmatrix} = 0$$



Характеристическое уравнение



Корни

$$\{X_1, X_2, \dots, X_n\}$$



Энергии МО

$$\epsilon_i = \alpha - \beta X_i$$

### 3. Вычисление матрицы коэффициентов МО: $(C_{ij})$

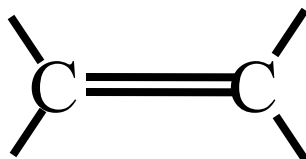
$$\{X_1, X_2, \dots, X_n\}$$



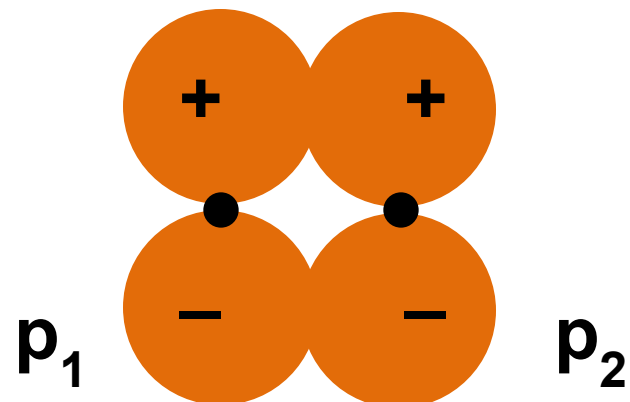
$$\begin{pmatrix} X & 1 & \cdot & 0 \\ 1 & X & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & X \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \\ \cdot \\ C_n \end{pmatrix} = 0$$

4. Построение МО и корреляционной диаграммы.
5. Вычисление локальных характеристик (заряды атомов, порядки связей, ИСВ и др.), построение молекулярной диаграммы.

## ЭТИЛЕН



$$\begin{aligned}\pi_1 &= C_{11} p_1 + C_{12} p_2 \\ \pi_2 &= C_{21} p_1 + C_{22} p_2\end{aligned}$$



## Уравнение Хюккеля

$$\begin{bmatrix} X & 1 \\ 1 & X \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = 0$$

## Энергии МО

$$\varepsilon_1 = \alpha - \beta \quad \varepsilon_2 = \alpha + \beta$$

## Характеристическое уравнение

$$X^2 - 1 = 0$$

## Корни

$$X_1 = +1 \quad X_2 = -1$$

## Уравнение Хюккеля

$$\begin{bmatrix} X & 1 \\ 1 & X \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = 0$$

$$C_1 \cdot X + C_2 = 0$$

$$C_1 + C_2 \cdot X = 0$$

---

При  $X = X_1 = +1$

$$C_1 + C_2 = 0$$

$$C_1 + C_2 = 0$$

При  $X = X_1 = -1$

$$-C_1 + C_2 = 0$$

$$C_1 - C_2 = 0$$

---

$$C_1 = -C_2$$

$$\Pi_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

$$C_1 = C_2$$

$$\Pi_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\pi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 - p_2) \quad \varepsilon_1 = \alpha - \beta$$

$$\pi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 + p_2) \quad \varepsilon_2 = \alpha + \beta$$

---

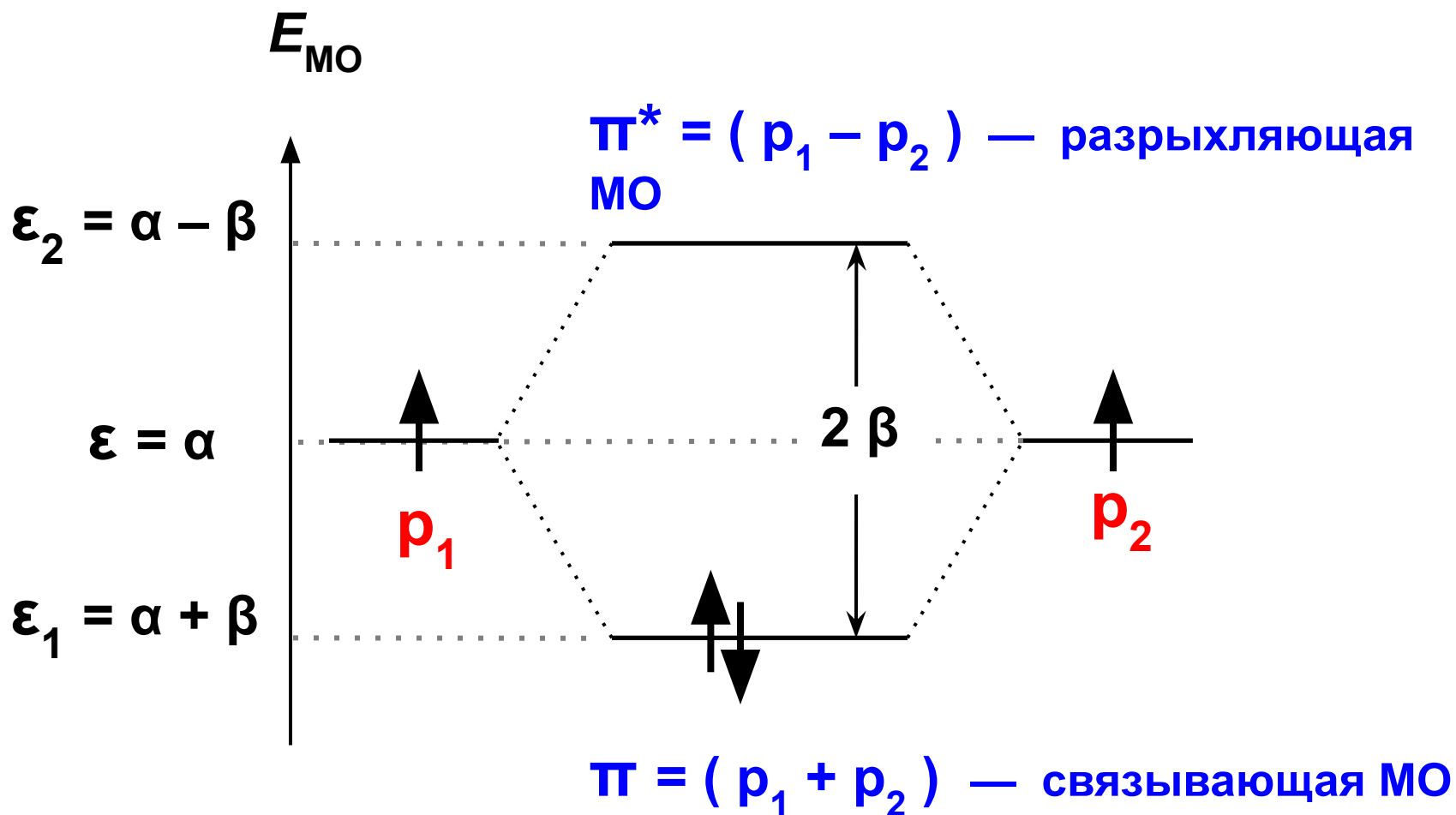
$$\begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,707 & -0,707 \\ 0,707 & 0,707 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix}$$

МО

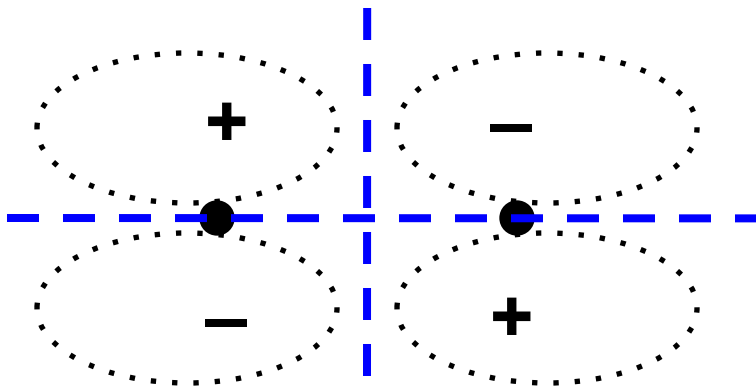
Атомно-  
молекулярная  
матрица

АО

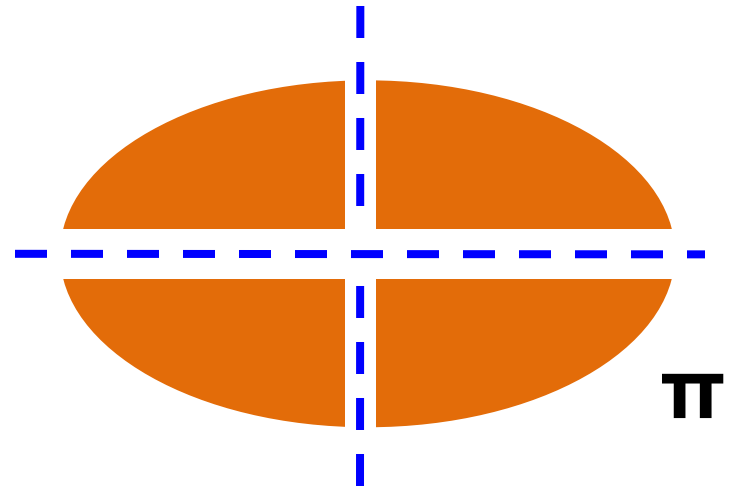
# Корреляционная диаграмма



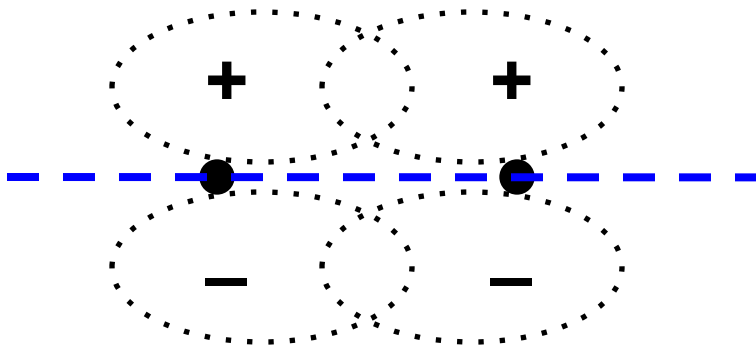




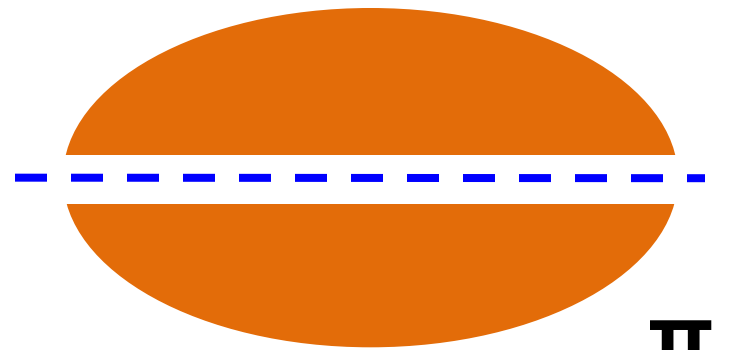
Орбиталь  $\pi^*$



Электронное облако  $\pi^*$



Орбиталь  $\pi$



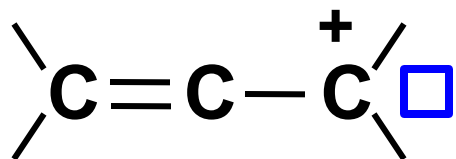
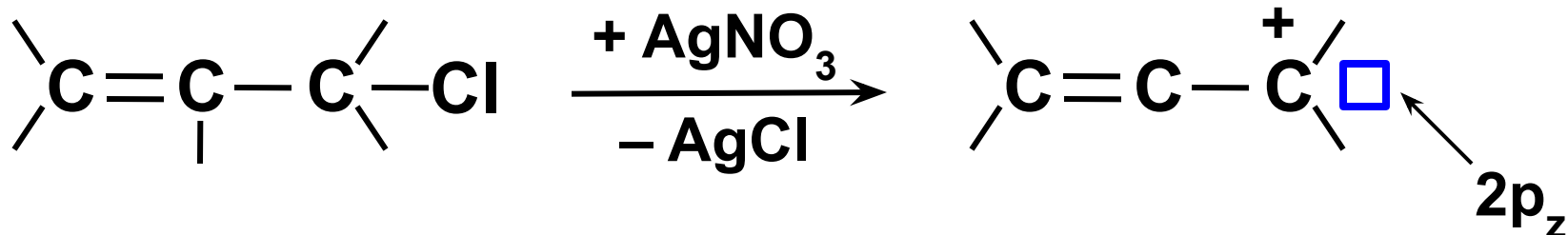
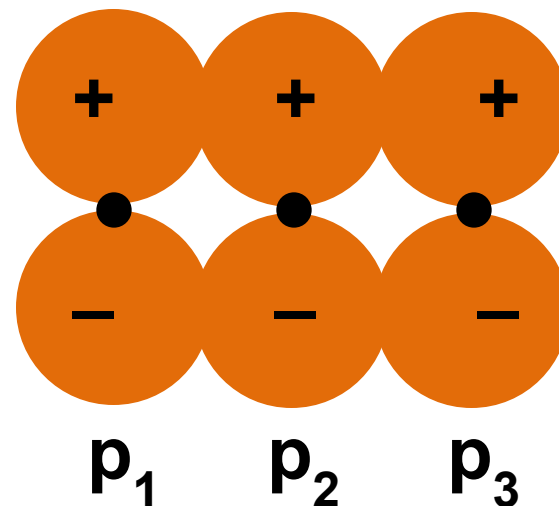
Электронное облако  $\pi_1$

## АЛЛИЛ

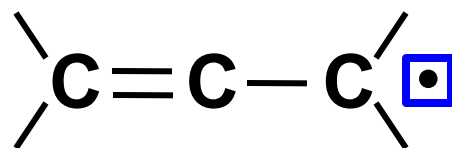
$$\pi_1 = C_{11} p_1 + C_{12} p_2 + C_{13} p_3$$

$$\pi_2 = C_{21} p_1 + C_{22} p_2 + C_{23} p_3$$

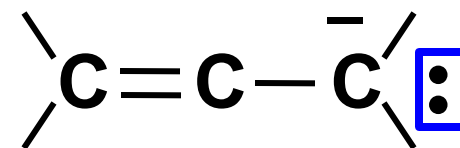
$$\pi_3 = C_{31} p_1 + C_{32} p_2 + C_{33} p_3$$



Аллил-катион



Аллил-радикал



Аллил-анион

## Уравнение Хюккеля

$$\begin{bmatrix} X & 1 & 0 \\ 1 & X & 1 \\ 0 & 1 & X \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{bmatrix} = 0$$

## Характеристическое уравнение

$$X(X^2 - 2) = 0$$

## Энергии МО

$$\varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2} \beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2} \beta$$

## Корни

$$X_3 = +\sqrt{2}$$

$$X_2 = 0$$

$$X_1 = -\sqrt{2}$$

## Уравнение Хюккеля

$$\begin{bmatrix} X & 1 & 0 \\ 1 & X & 1 \\ 0 & 1 & X \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{bmatrix} = 0$$
$$\begin{aligned} C_1 \cdot X + C_2 + 0 &= 0 \\ C_1 + C_2 \cdot X + C_3 &= 0 \\ 0 + C_2 + C_3 \cdot X &= 0 \end{aligned}$$

---

$$X = +\sqrt{2} \quad C_1 = C_3 \quad C_2 = -\sqrt{2} C_1$$

---

$$X = 0 \quad C_1 = -C_3 \quad C_2 = 0$$

---

$$X = -\sqrt{2} \quad C_1 = C_3 \quad C_2 = \sqrt{2} C_1$$

---

$$\boldsymbol{\pi}_3 = \frac{1}{2} (\mathbf{p}_1 - \sqrt{2} \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_3 = \alpha - \sqrt{2} \beta$$

$$\boldsymbol{\pi}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_3)$$

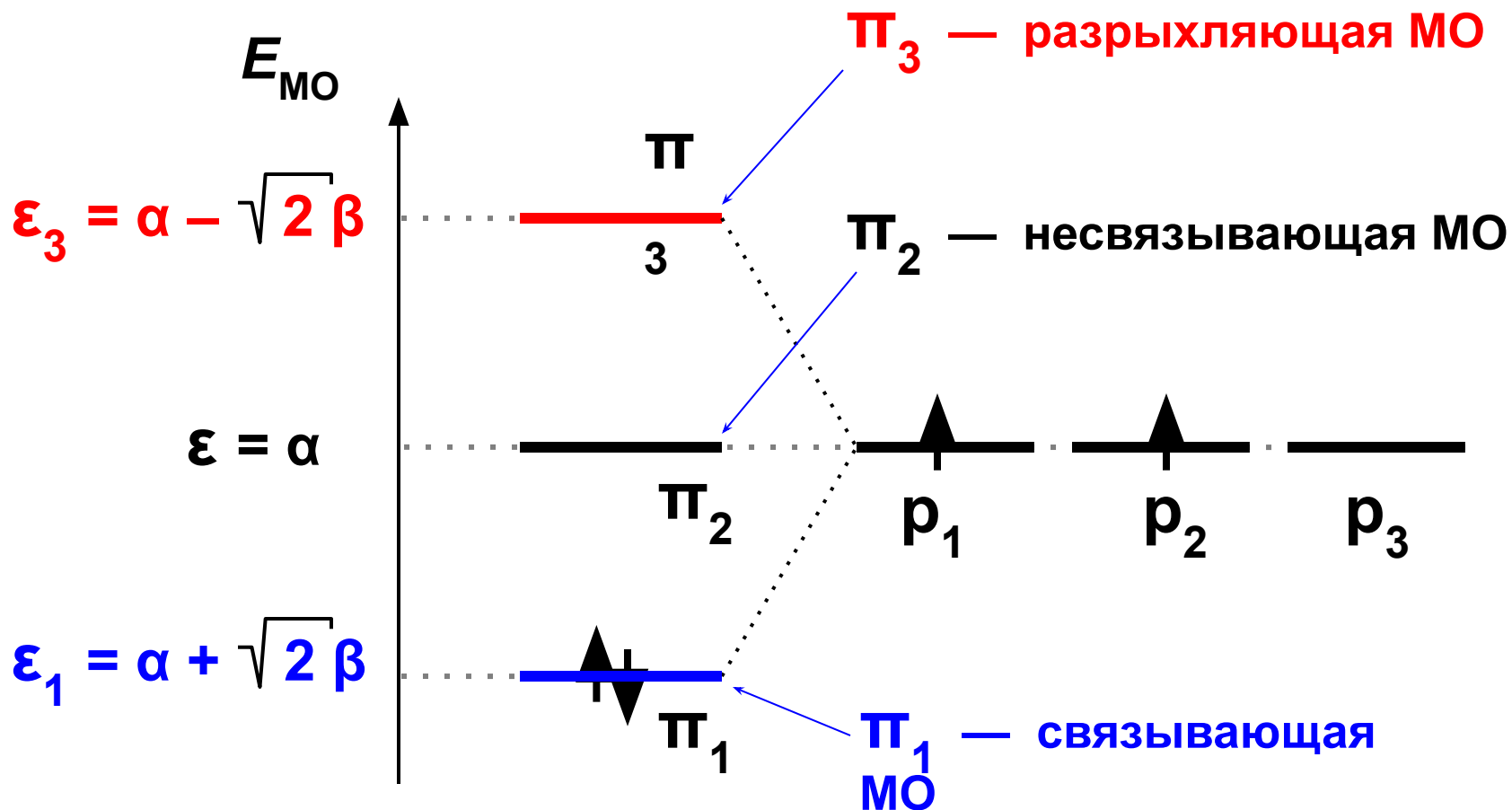
$$\boldsymbol{\varepsilon}_2 = \alpha$$

$$\boldsymbol{\pi}_1 = \frac{1}{2} (\mathbf{p}_1 + \sqrt{2} \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3)$$

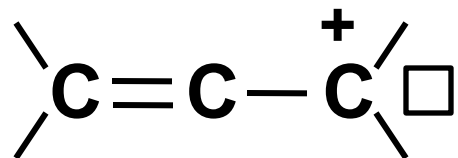
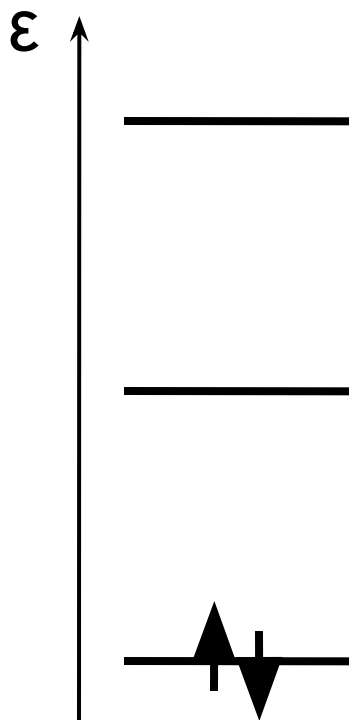
$$\boldsymbol{\varepsilon}_1 = \alpha + \sqrt{2} \beta$$

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{\pi}_3 \\ \boldsymbol{\pi}_2 \\ \boldsymbol{\pi}_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,500 & -0,707 & 0,500 \\ 0,707 & 0 & -0,707 \\ 0,500 & 0,707 & 0,500 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{p}_1 \\ \mathbf{p}_2 \\ \mathbf{p}_3 \end{bmatrix}$$

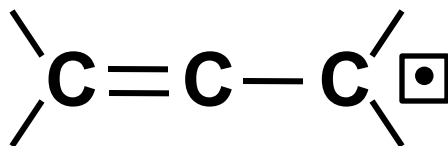
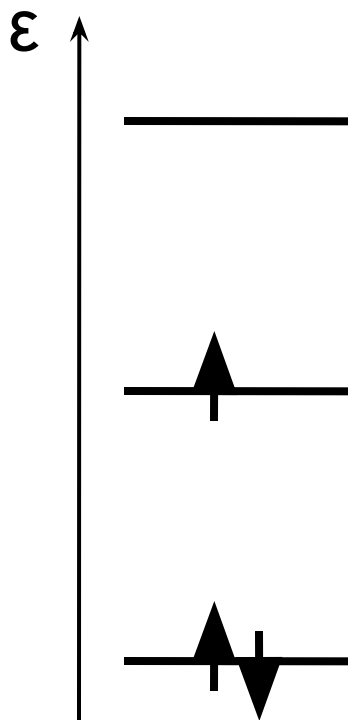
# Корреляционная диаграмма



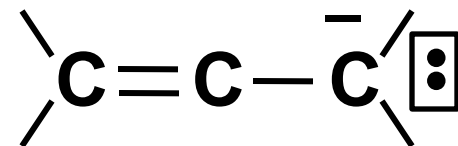
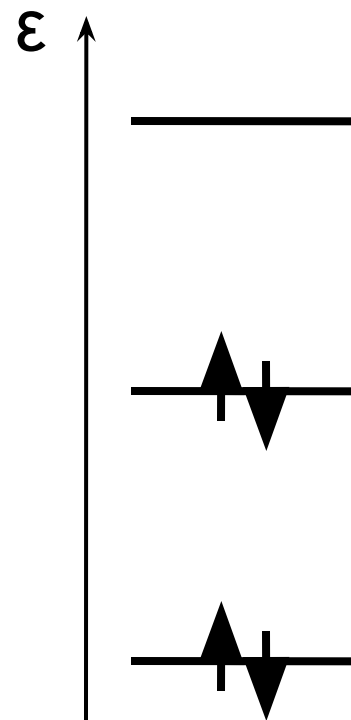
# Электронные конфигурации



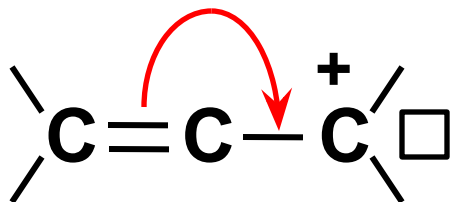
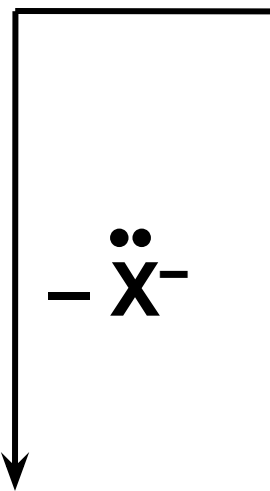
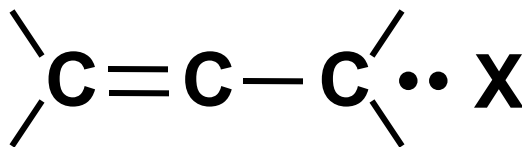
Аллил-катион



Аллил-радикал

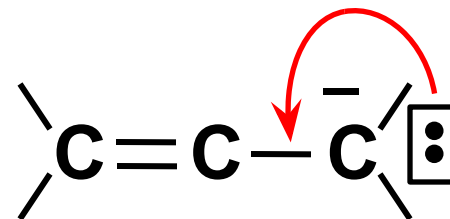
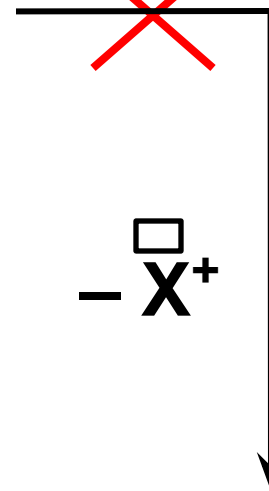
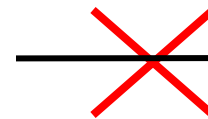


Аллил-анион



**Аллил-катион**

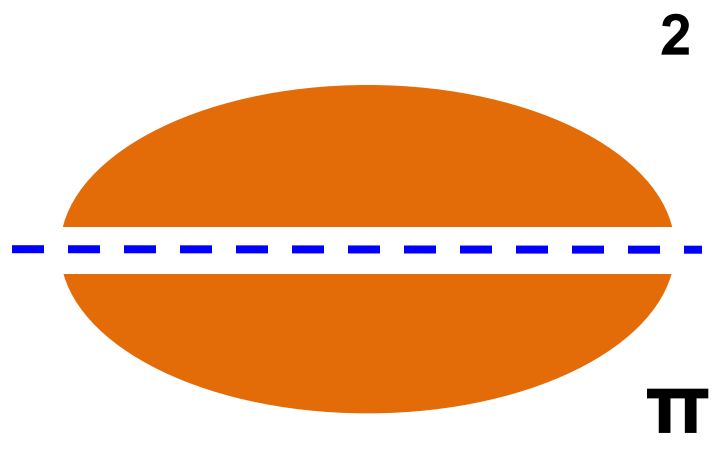
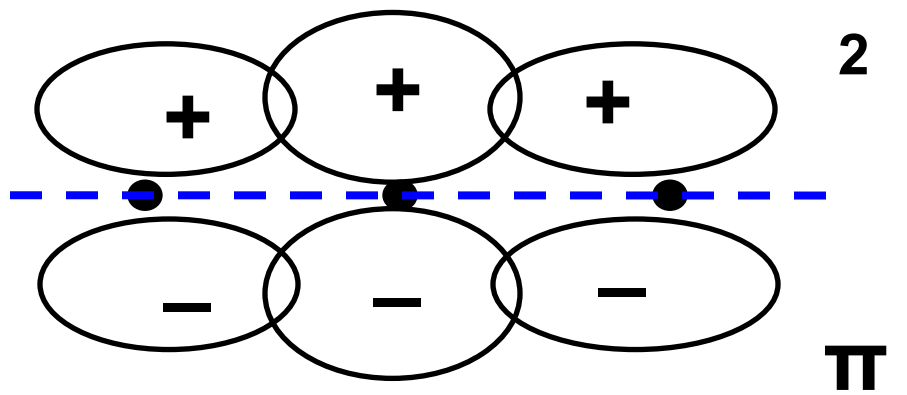
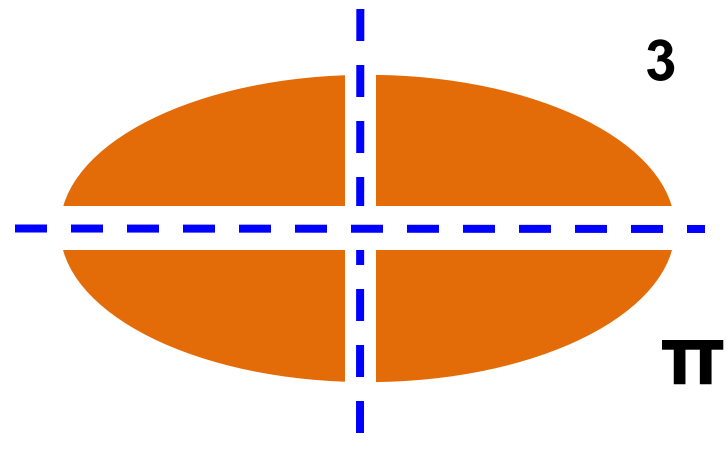
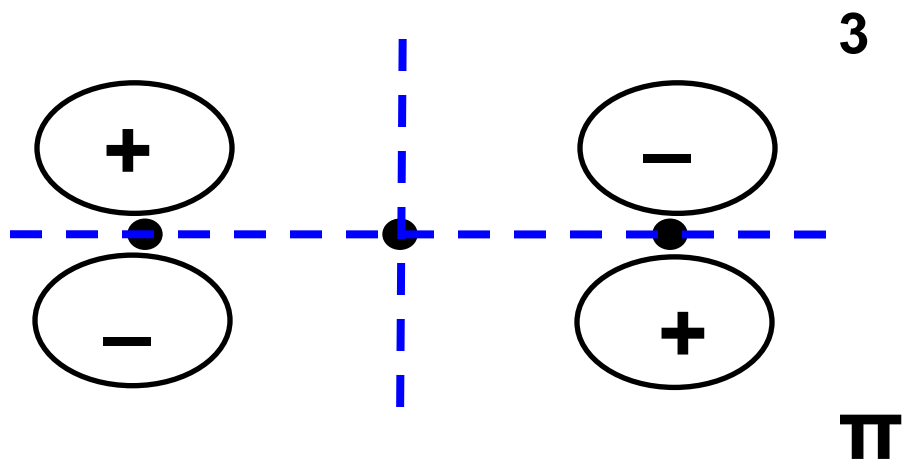
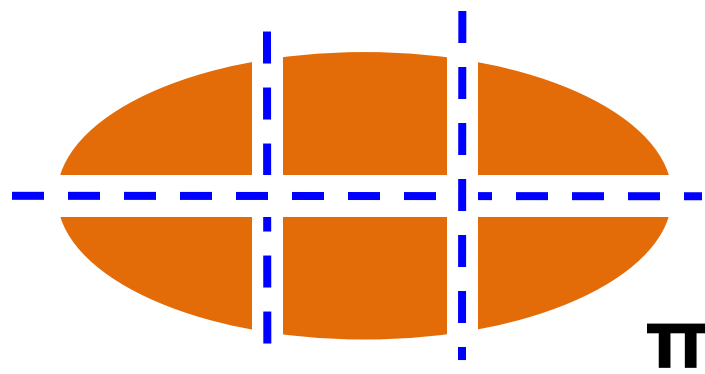
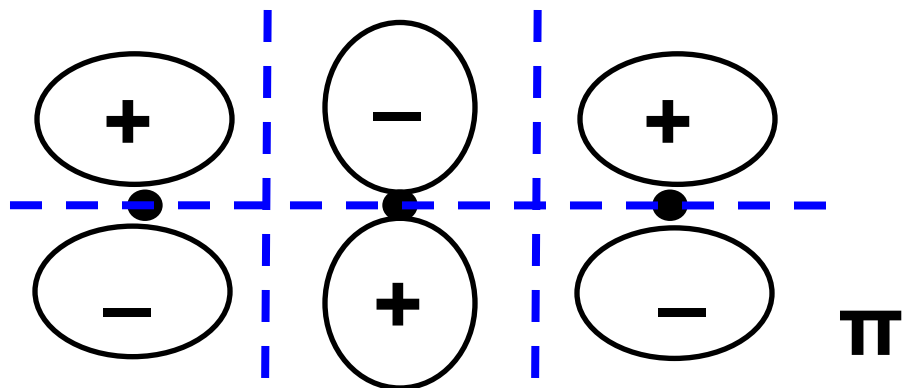
**p-π-сопряжение**



**Аллил-анион**

**n-π-сопряжение**





3

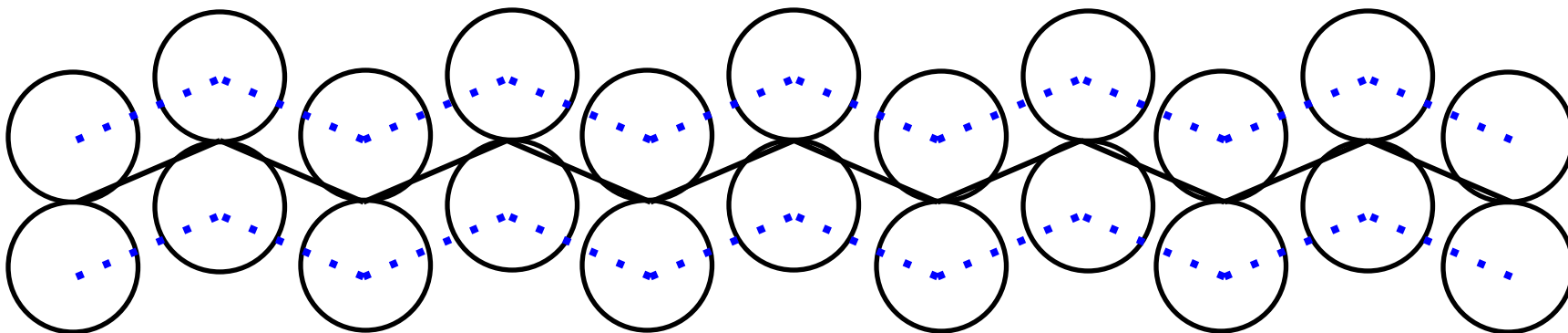
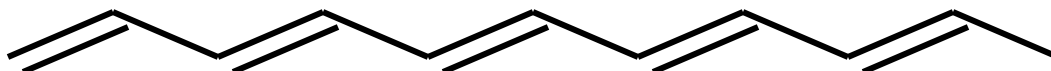
3

2

2

# Общие решения

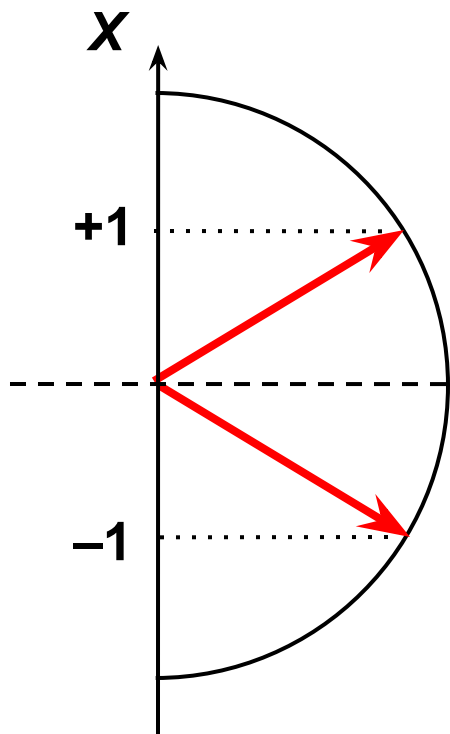
## ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИЕНЫ



$$X_k = -2 \cos \left[ \frac{\pi \cdot k}{N + 1} \right]$$

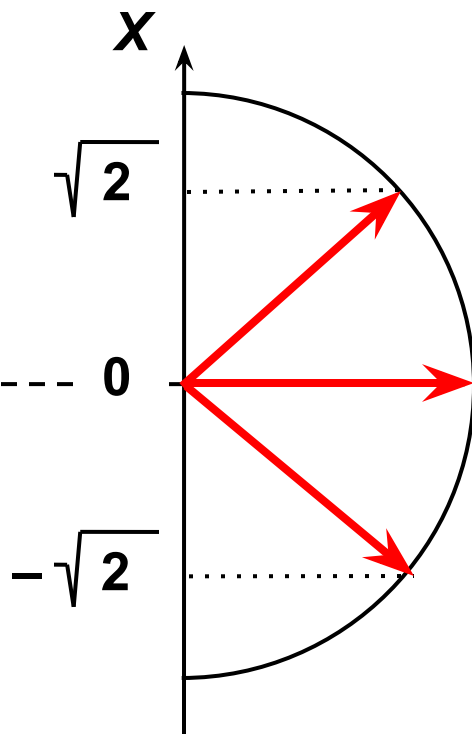
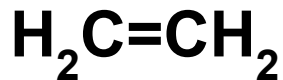
$k$  — номер МО

$N$  — число атомов в цепи



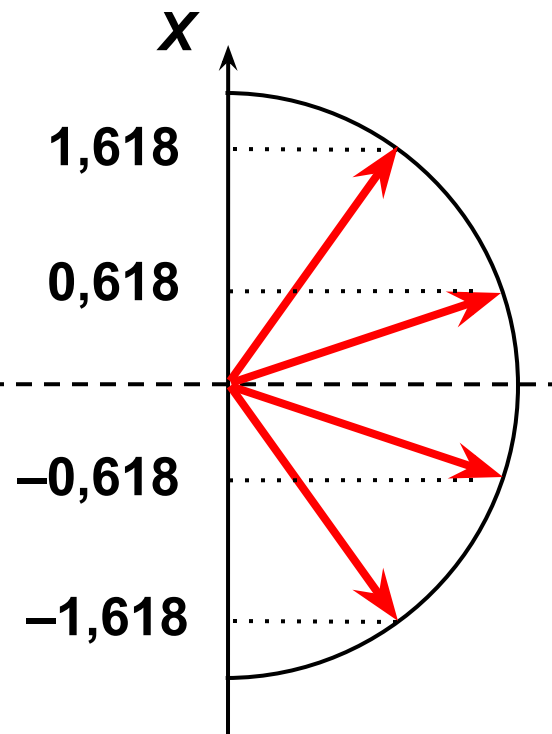
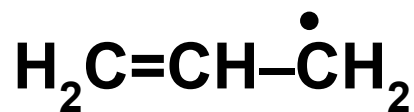
$N = 2$

Этилен



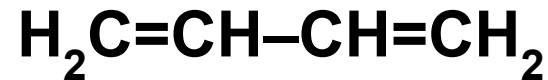
$N = 3$

Аллил-радикал

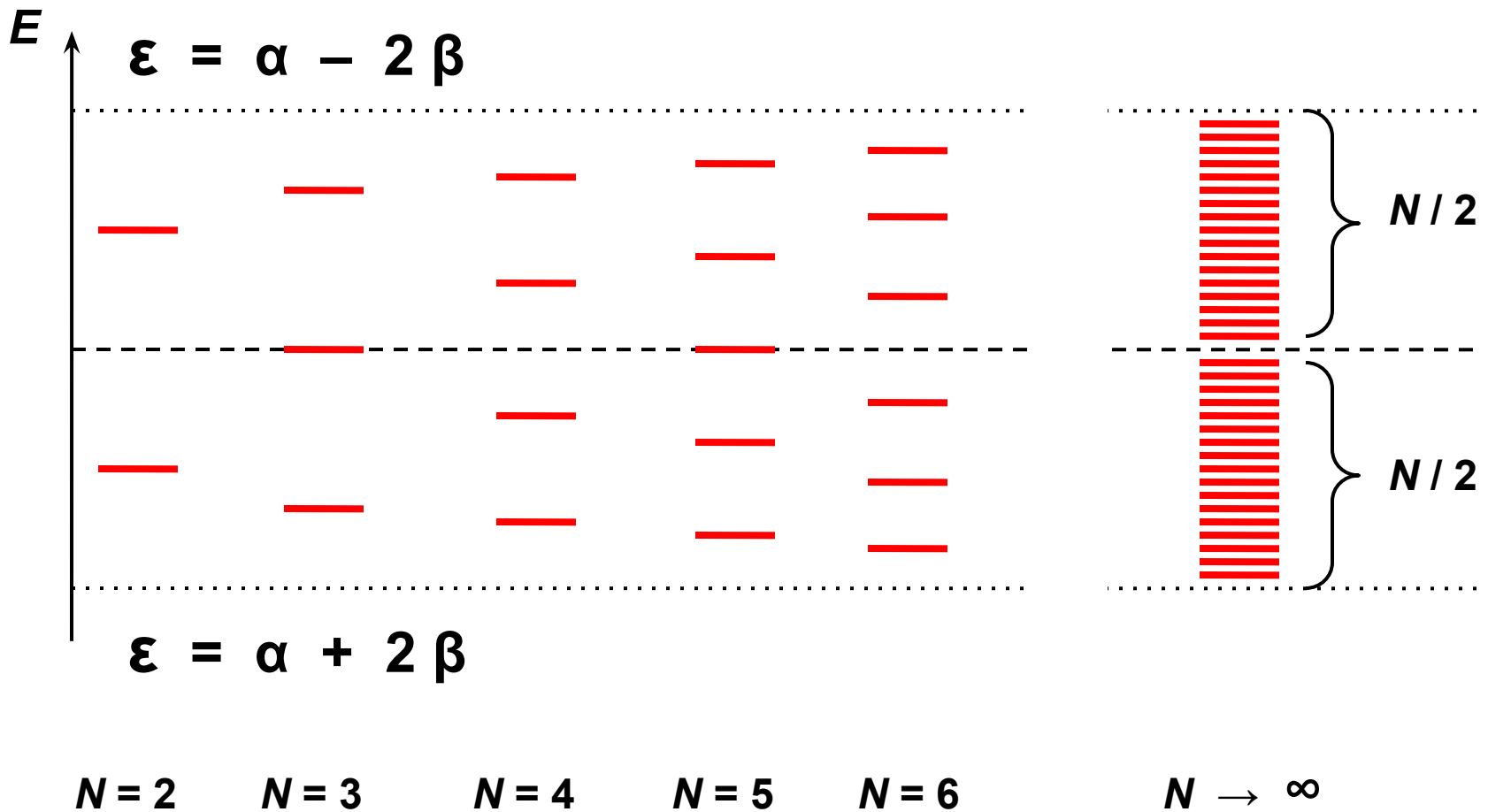


$N = 4$

Бутадиен



# Линейные полиены

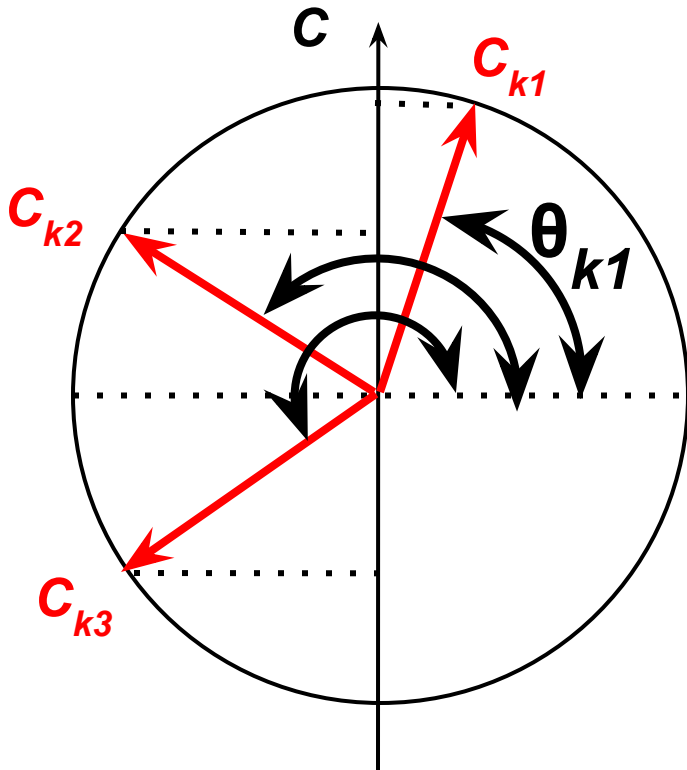


При больших  $N$  образуются две энергетические зоны, разделенные узкой щелью (полупроводниковая структура)

# Коэффициенты МО

$$C_{kv} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \cdot \sin \left[ \frac{\pi \cdot k \cdot v}{N+1} \right]$$

$v$  — номер атома  
 $k$  — номер МО  
 $N$  — число атомов  
в цепи



$$\frac{\pi \cdot k \cdot v}{N+1} = \theta_{kv}$$

Для МО №  $k$ :

$$\theta_{k1} \quad \theta_{k2} \quad \dots \quad \theta_{kN}$$

$$R = \sqrt{\frac{2}{N+1}}$$

$$C_{kv} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \cdot \sin \left[ \frac{\pi \cdot k \cdot v}{N+1} \right]$$

---

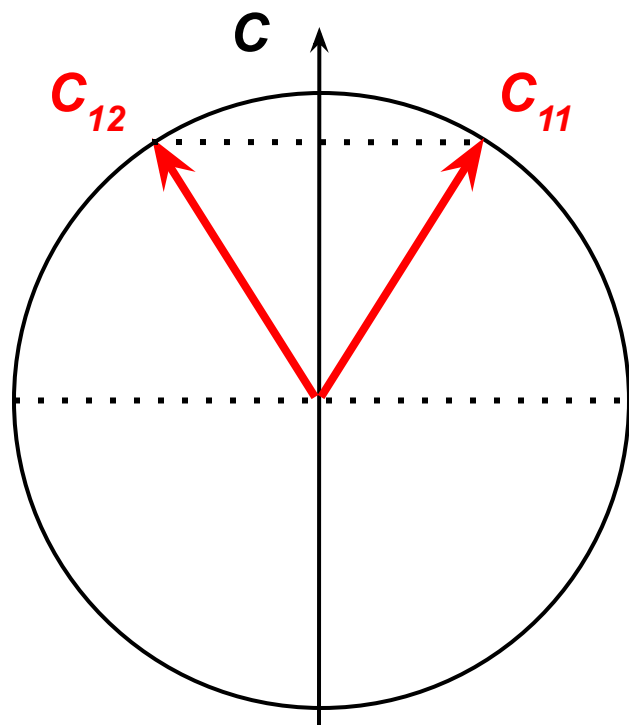
$$C_{11} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sin (\pi/3) = 0,707$$

$$C_{12} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sin (2\pi/3) = 0,707 \quad \text{Этилен} \quad N = 2$$

$$C_{21} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sin (2\pi/3) = 0,707$$

$$C_{22} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sin (4\pi/3) = -0,707$$

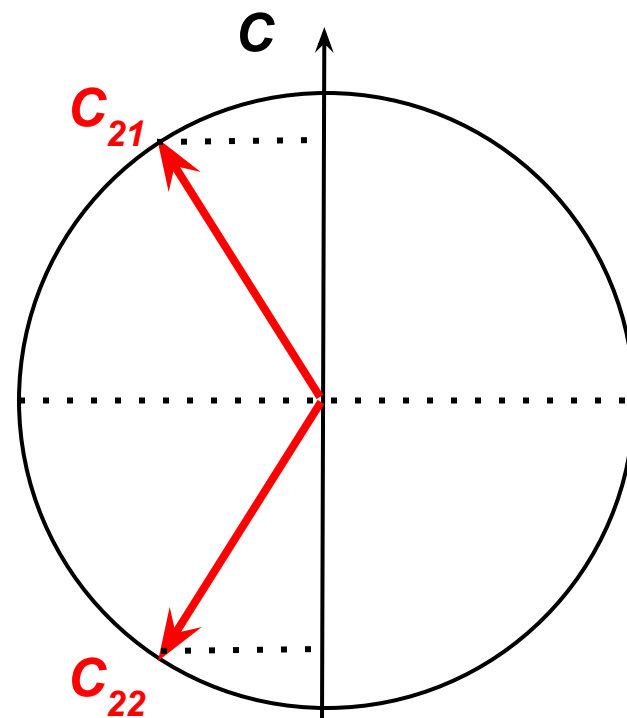
Этилен  
( $N = 2$ )



МО № 1 ( $k = 1$ )

$$\theta_{1v} = 60^\circ; 120^\circ$$

$$C_{11} = C_{12} = 1/\sqrt{2}$$



МО № 2 ( $k = 2$ )

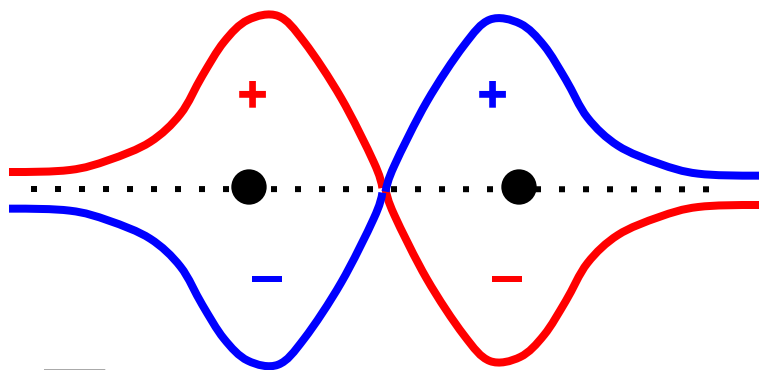
$$\theta_{2v} = 120^\circ; 240^\circ$$

$$C_{21} = -C_{22} = 1/\sqrt{2}$$

---

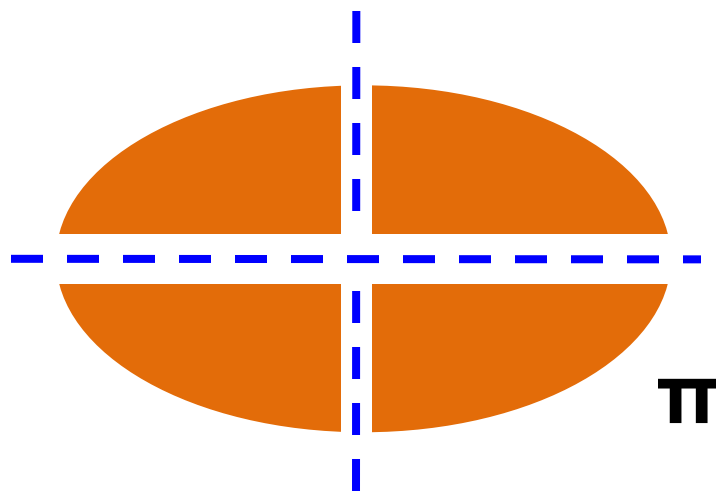
$$\pi_1 = 1/\sqrt{2} (p_1 + p_2)$$

$$\pi_2 = 1/\sqrt{2} (p_1 - p_2)$$



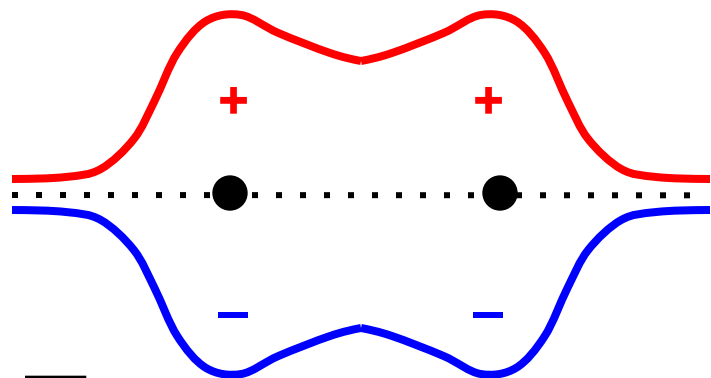
$\pi$

2



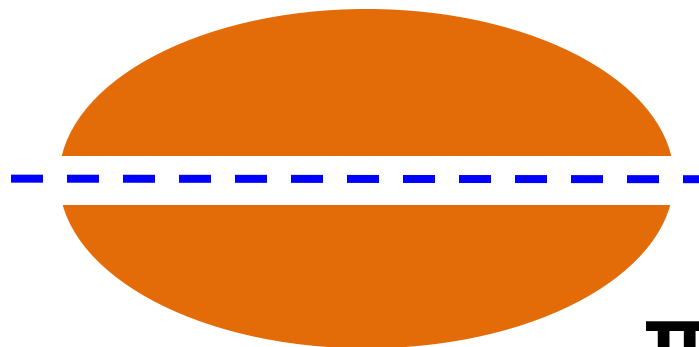
$\pi$

Электронное облако<sup>2</sup>



$\pi$

1



$\pi$

Электронное облако<sub>1</sub>



$$\begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,707 & -0,707 \\ 0,707 & 0,707 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} 0 \\ 2 \end{matrix} \quad PQ = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

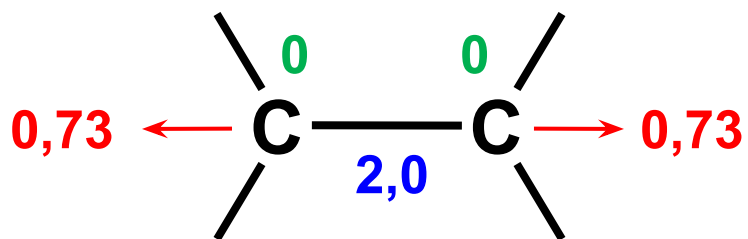

---

$$N_1 = 2 \cdot (0,707)^2 + 0 \cdot (0,707)^2 =$$

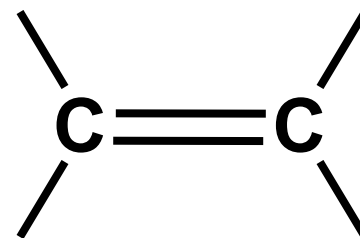
$$N_2 = 2 \cdot (0,707)^2 + 0 \cdot (-0,707)^2 =$$

$$P_{12} = 2 \cdot (0,707)(0,707) + 0 \cdot (0,707)(-0,707) = 1$$


---

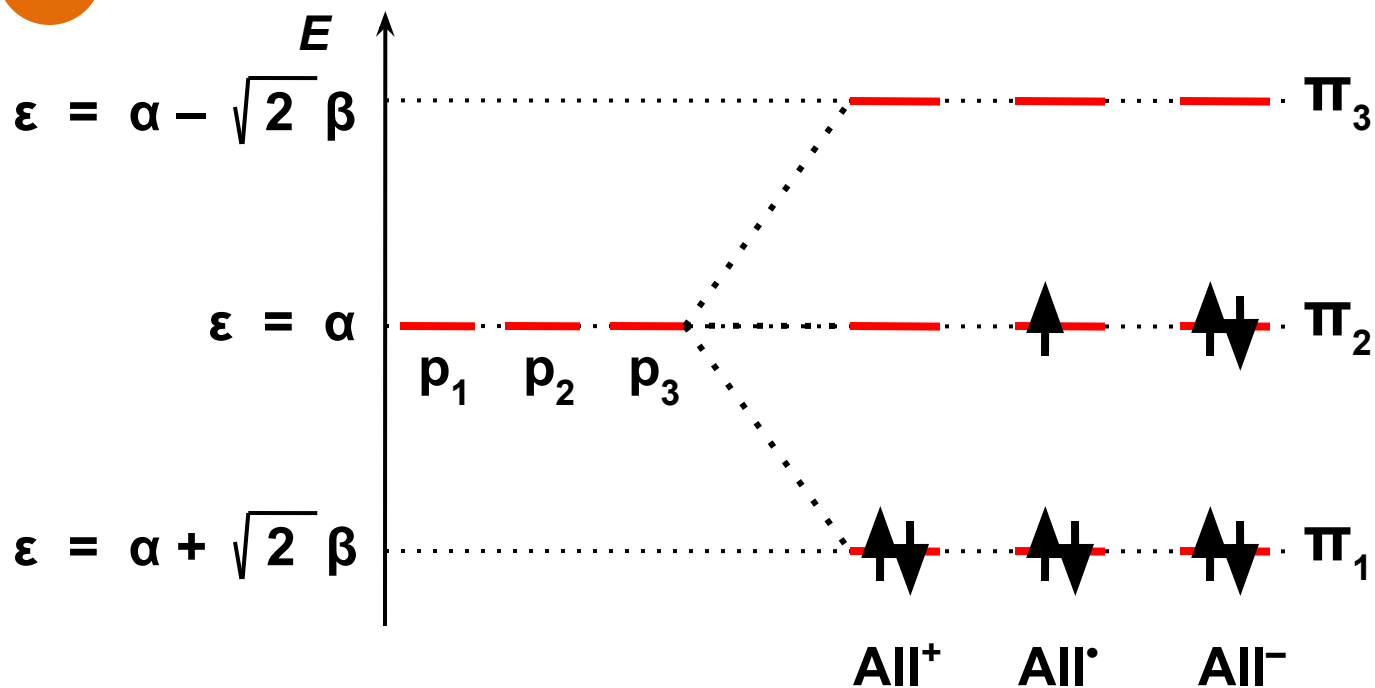
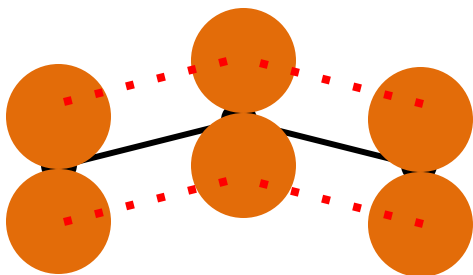
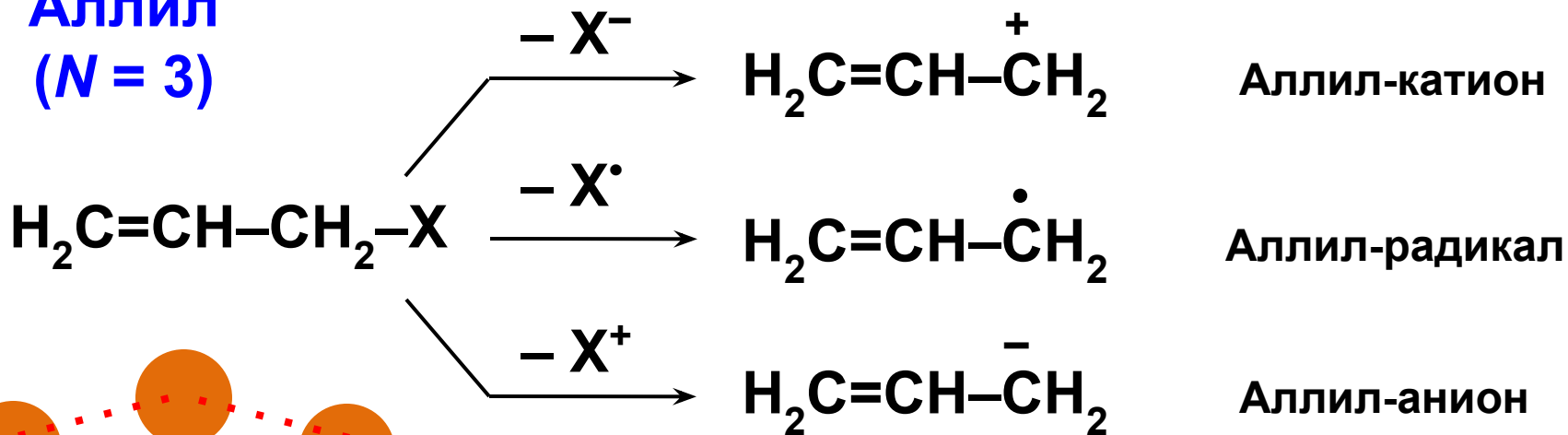


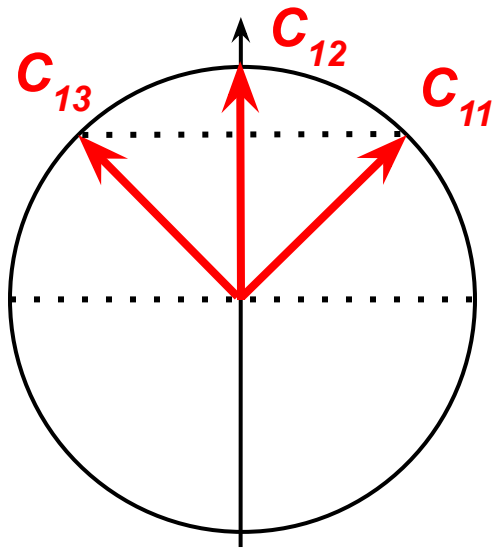
Молекулярная  
диаграмма



Классическая  
структурная формула

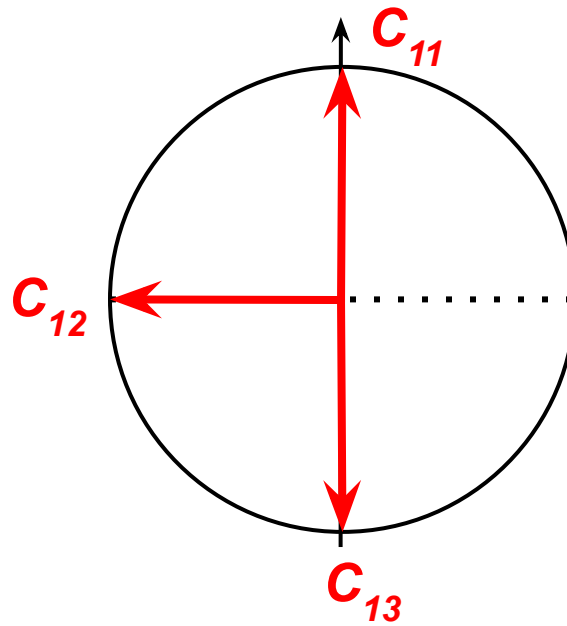
Аллил  
( $N = 3$ )





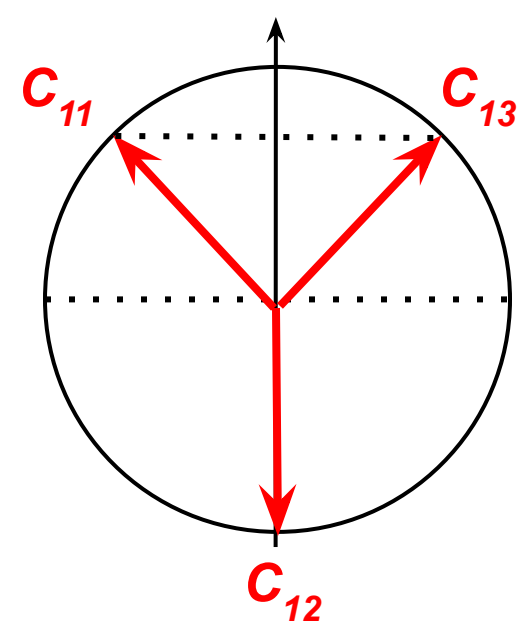
**$k = 1$**

**$45^\circ; 90^\circ; 135^\circ$**



**$k = 2$**

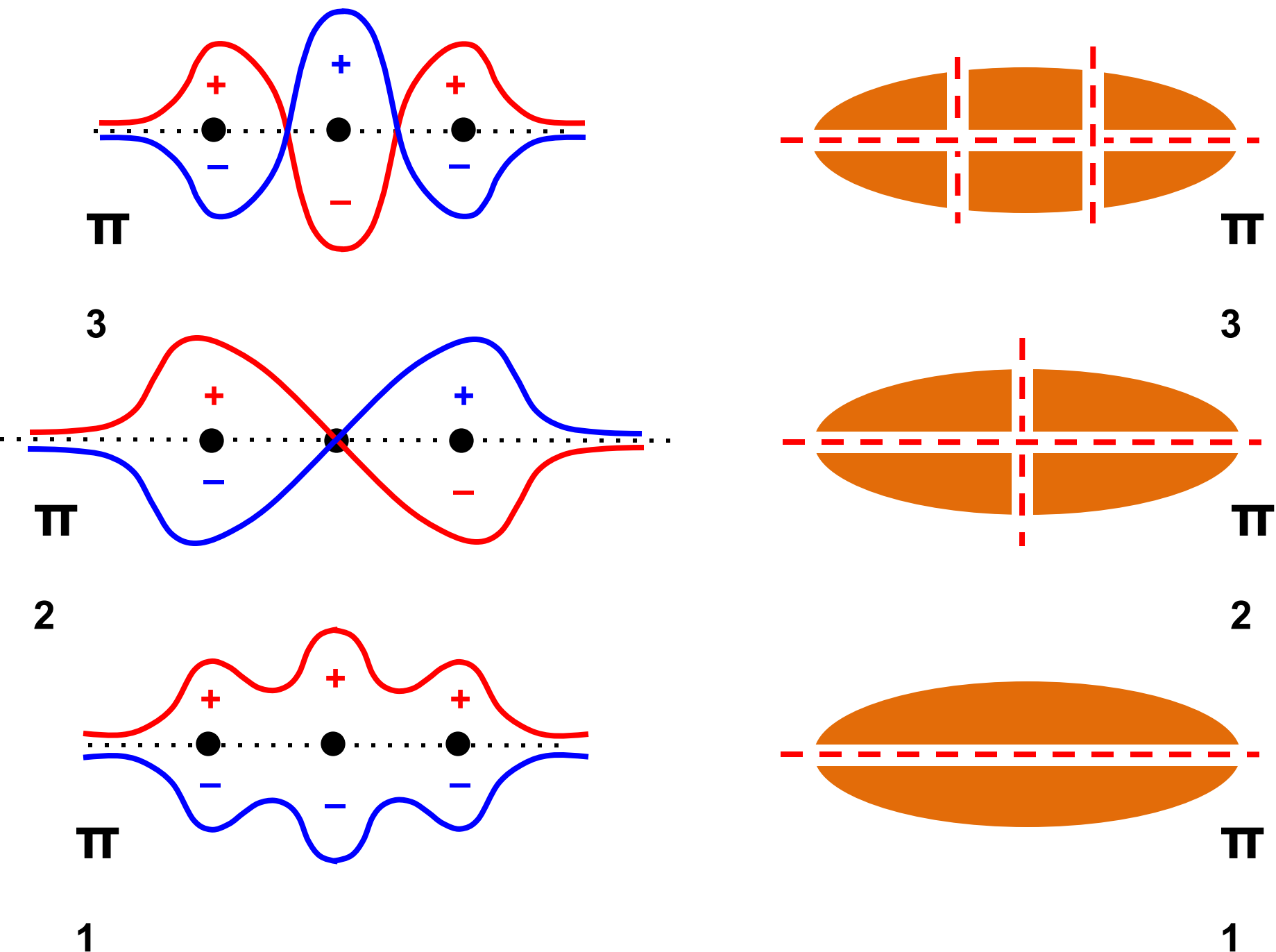
**$90^\circ; 180^\circ; 270^\circ$**



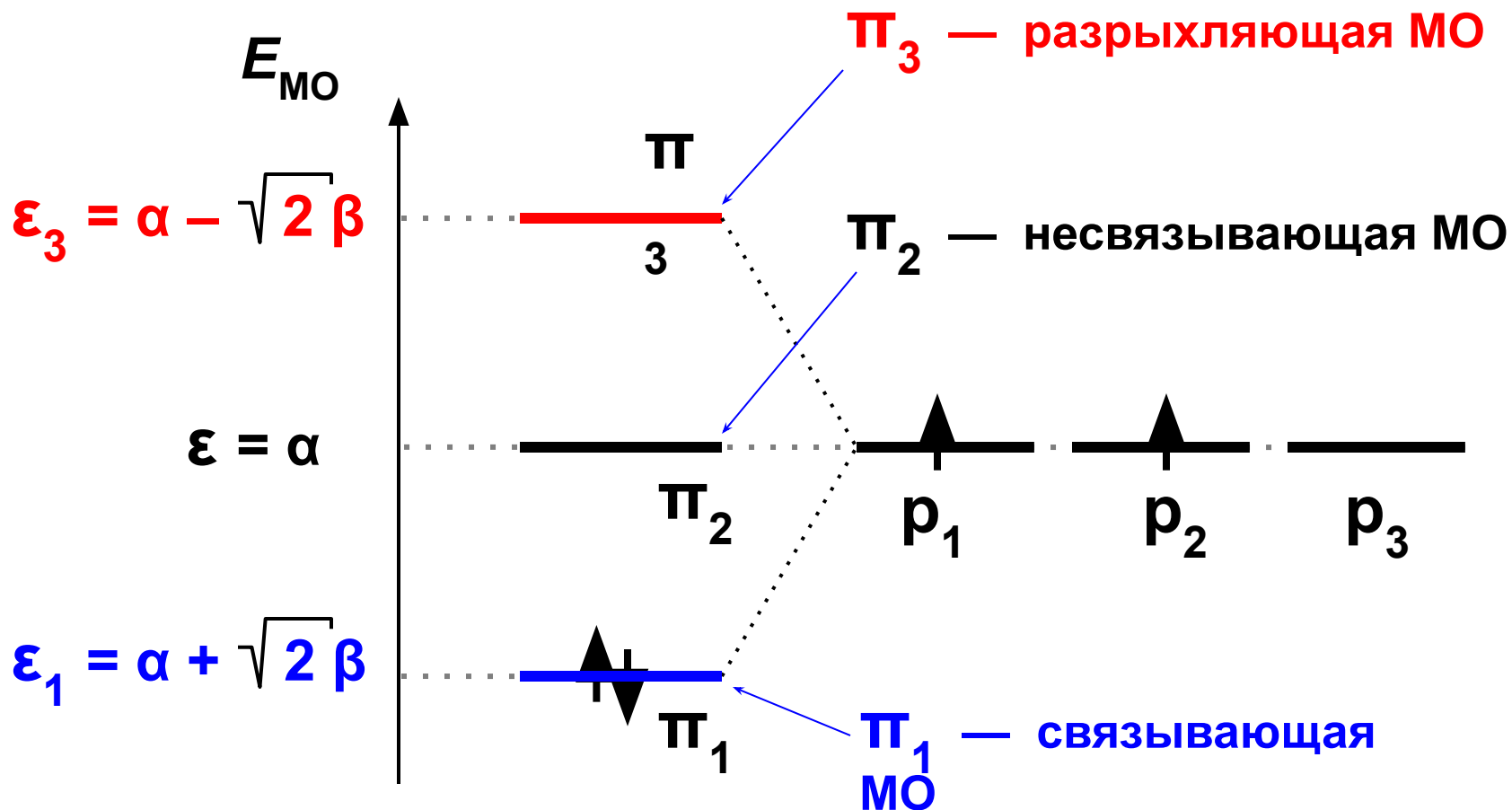
**$k = 3$**

**$135^\circ; 270^\circ; 405^\circ$**

$$\begin{bmatrix} \pi_3 \\ \pi_2 \\ \pi_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,500 & -0,707 & 0,500 \\ 0,707 & 0 & -0,707 \\ 0,500 & 0,707 & 0,500 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{bmatrix}$$



# Корреляционная диаграмма



## Аллил-катион $AlI^+$

$$\begin{pmatrix} \pi_3 \\ \pi_2 \\ \pi_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,500 & -0,707 & 0,500 \\ 0,707 & 0 & -0,707 \\ 0,500 & 0,707 & 0,500 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{matrix}$$

---

$$N_1 = 2 \cdot (0,5)^2 + 0 \cdot (0,707)^2 + 0 \cdot (0,5)^2 =$$

$$0,5$$
$$N_2 = 2 \cdot (0,707)^2 + 0 \cdot (0)^2 + 0 \cdot (-0,707)^2 = 1,0$$

$$N_3 = 2 \cdot (0,5)^2 + 0 \cdot (-0,707)^2 + 0 \cdot (0,5)^2 = 0,5$$

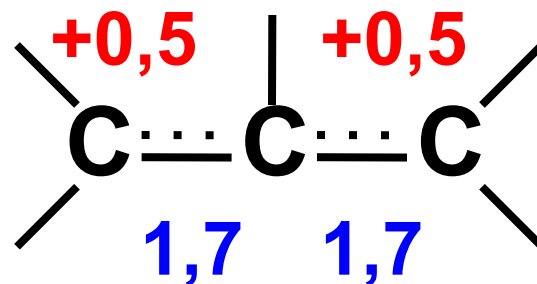
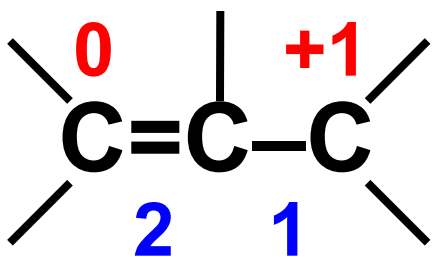
---

$$P_{12} = 2 \cdot (0,5)(0,707) + 0 \cdot (0,707)(0) + 0 \cdot (0,5)(-0,707) = 0,707$$

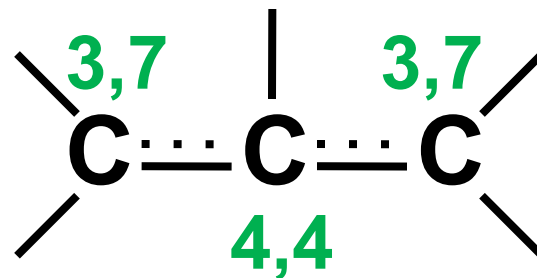
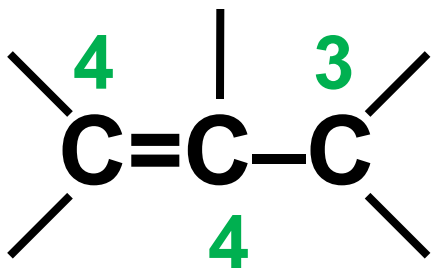
$$P_{23} = 2 \cdot (0,707)(0,5) + 0 \cdot (0)(-0,707) + 0 \cdot (-0,707)(0,5) =$$
$$0,707$$

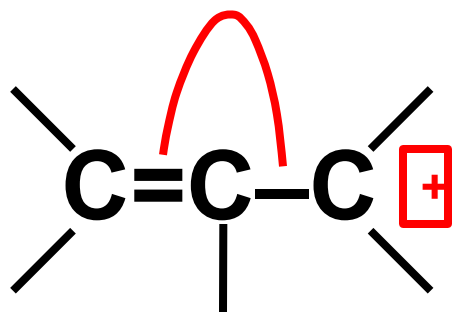
$$PQ = \begin{pmatrix} 0,500 & 0,707 & 0,000 \\ 0,707 & 1,000 & 0,707 \\ 0,000 & 0,707 & 0,500 \end{pmatrix}$$

Заряды атомов и порядки связей

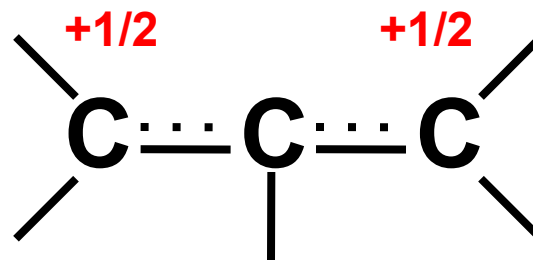


Валентности атомов

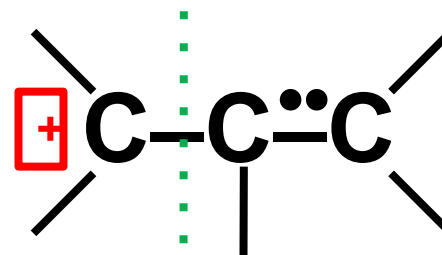
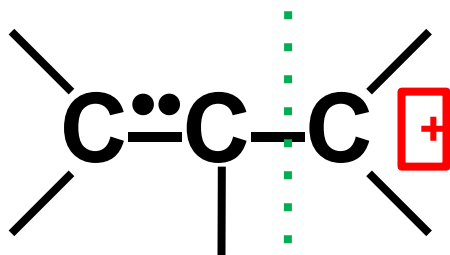




***p,π-сопряжение***



**Мезо-форма**



**Резонансные формы**



## Аллил-радикал $\text{AlI}\cdot$

$$\begin{pmatrix} \pi_3 \\ \pi_2 \\ \pi_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,500 & -0,707 & 0,500 \\ 0,707 & 0 & -0,707 \\ 0,500 & 0,707 & 0,500 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} 0 \\ 1 \\ 2 \end{matrix}$$

---

$$N_1 = 2 \cdot (0,5)^2 + 1 \cdot (0,707)^2 + 0 \cdot (0,5)^2 =$$

$$N_2^0 = 2 \cdot (0,707)^2 + 1 \cdot (0)^2 + 0 \cdot (-0,707)^2 = 1,0$$

$$N_3 = 2 \cdot (0,5)^2 + 1 \cdot (-0,707)^2 + 0 \cdot (0,5)^2 = 1,0$$

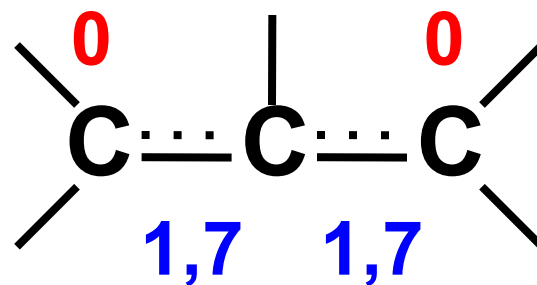
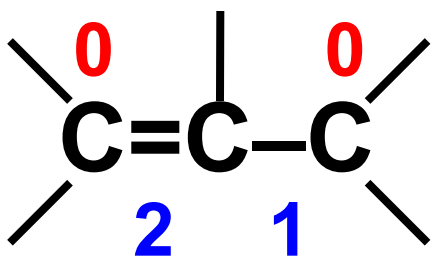
---

$$P_{12} = 2 \cdot (0,5)(0,707) + 1 \cdot (0,707)(0) + 0 \cdot (0,5)(-0,707) = 0,707$$

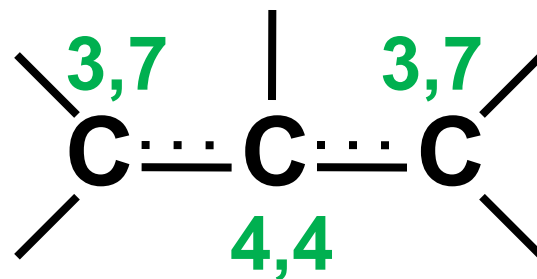
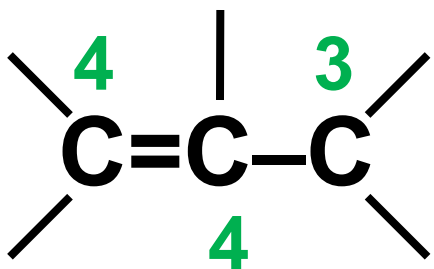
$$P_{23} = 2 \cdot (0,707)(0,5) + 1 \cdot (0)(-0,707) + 0 \cdot (-0,707)(0,5) = 0,707$$

$$PQ = \begin{pmatrix} 1,000 & 0,707 & 0,000 \\ 0,707 & 1,000 & 0,707 \\ 0,000 & 0,707 & 1,000 \end{pmatrix}$$

Заряды атомов и порядки связей



Валентности атомов



## Аллил-анион $\text{All}^-$

$$\begin{pmatrix} \pi_3 \\ \pi_2 \\ \pi_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,500 & -0,707 & 0,500 \\ 0,707 & 0 & -0,707 \\ 0,500 & 0,707 & 0,500 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} 0 \\ 2 \\ 2 \end{matrix}$$

---

$$N_1 = 2 \cdot (0,5)^2 + 2 \cdot (0,707)^2 + 0 \cdot (0,5)^2 =$$

$$N_2 = 2 \cdot (0,707)^2 + 2 \cdot (0)^2 + 0 \cdot (-0,707)^2 = 1,0$$

$$N_3 = 2 \cdot (0,5)^2 + 2 \cdot (-0,707)^2 + 0 \cdot (0,5)^2 = 1,5$$

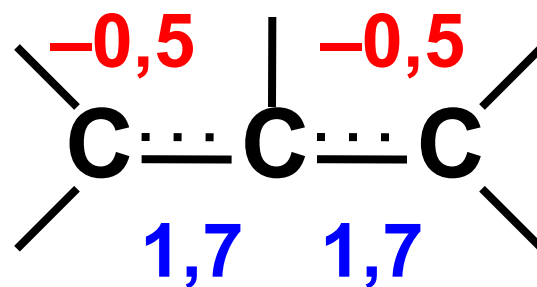
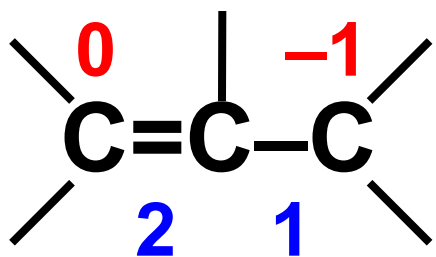
---

$$P_{12} = 2 \cdot (0,5)(0,707) + 2 \cdot (0,707)(0) + 0 \cdot (0,5)(-0,707) = 0,707$$

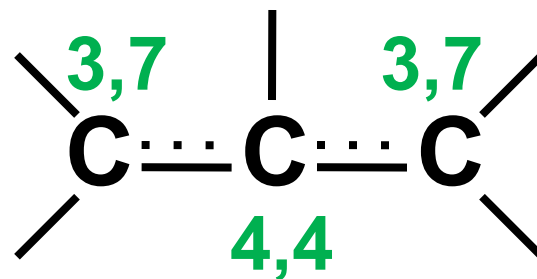
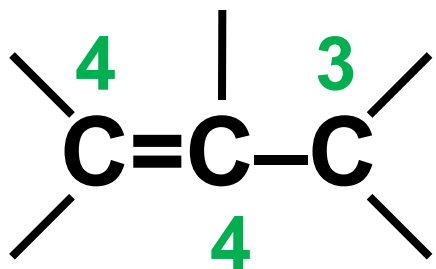
$$P_{23} = 2 \cdot (0,707)(0,5) + 2 \cdot (0)(-0,707) + 0 \cdot (-0,707)(0,5) = 0,707$$

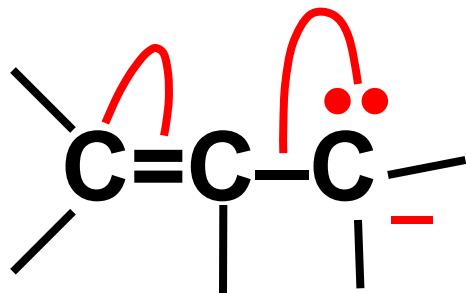
$$PQ = \begin{pmatrix} 1,500 & 0,707 & 0,000 \\ 0,707 & 1,000 & 0,707 \\ 0,000 & 0,707 & 1,500 \end{pmatrix}$$

Заряды атомов и порядки связей

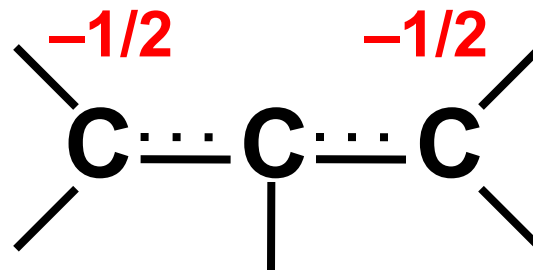


Валентности атомов

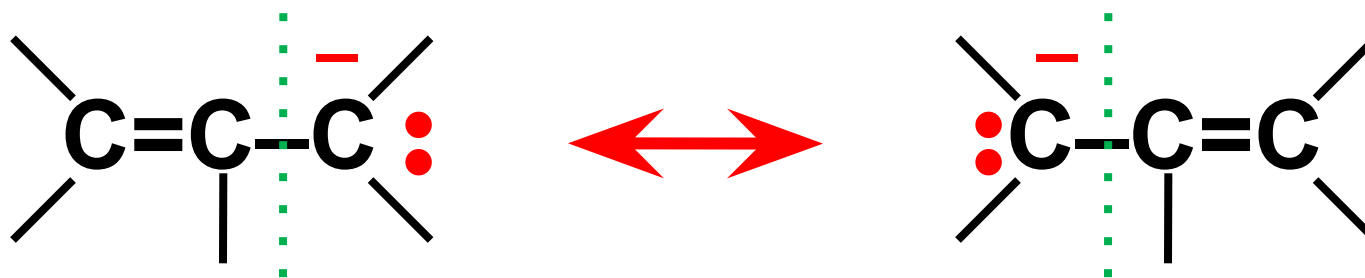




***n,π*-сопряжение**

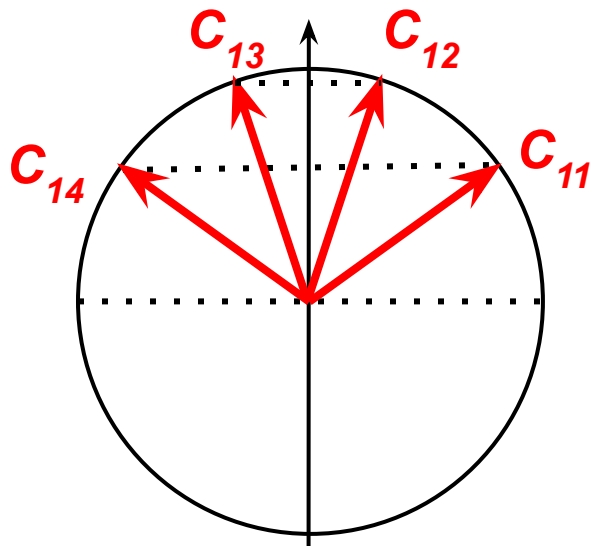
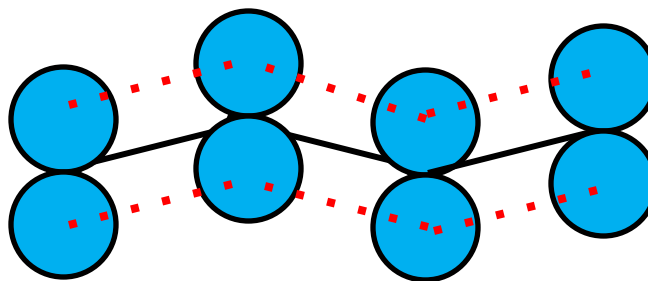


**Мезо-форма**



**Резонансные формы**

# Бутадиен ( $N = 4$ )

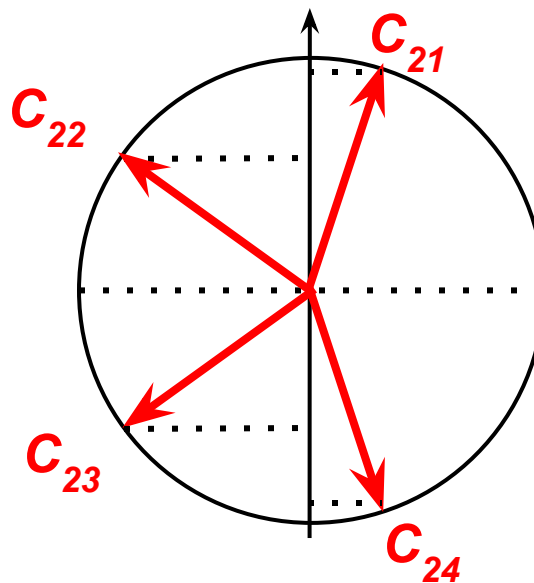


$k = 1$

$36^\circ; 72^\circ; 108^\circ; 144^\circ$

$$C_{11} = C_{14} = 0,372$$

$$C_{12} = C_{13} = 0,602$$

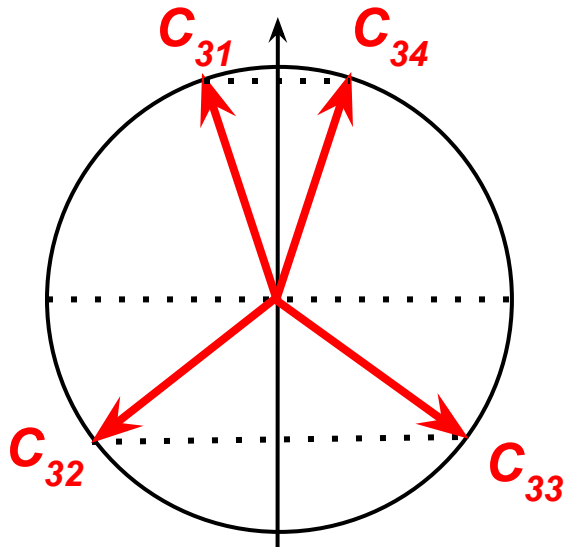


$k = 2$

$72^\circ; 144^\circ; 216^\circ; 288^\circ$

$$C_{21} = -C_{14} = 0,602$$

$$C_{22} = -C_{13} = 0,372$$

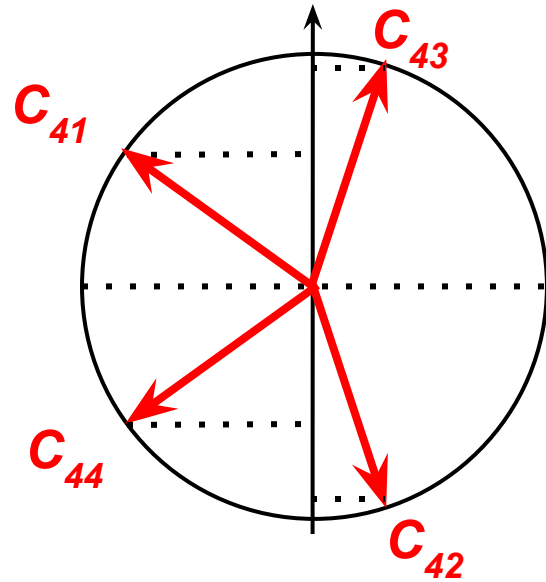


$$k = 3$$

$$108^\circ; 216^\circ; 324^\circ; 432^\circ$$

$$C_{31} = C_{34} = 0,602$$

$$C_{32} = C_{33} = -0,372$$



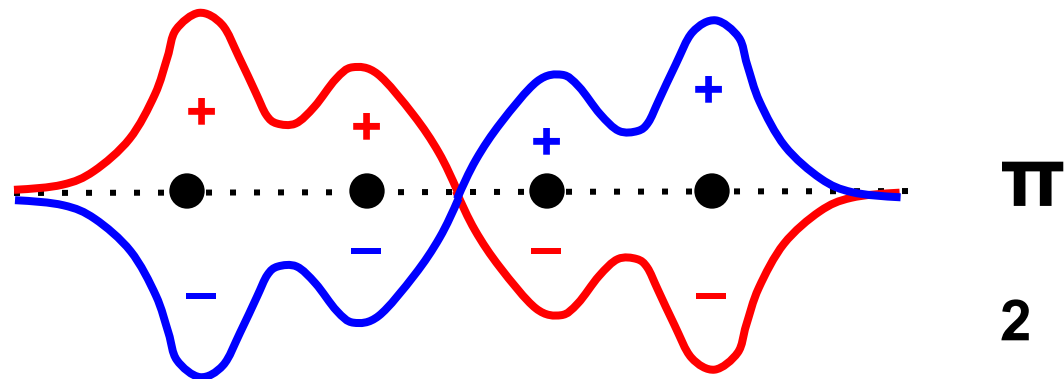
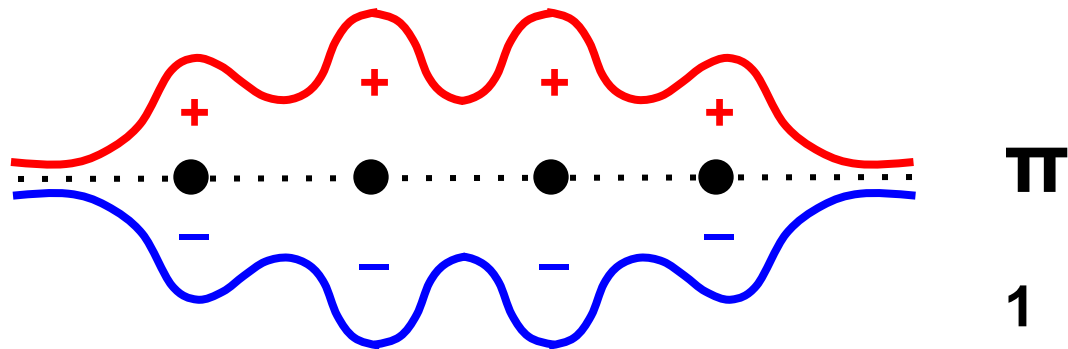
$$k = 4$$

$$144^\circ; 288^\circ; 432^\circ; 576^\circ$$

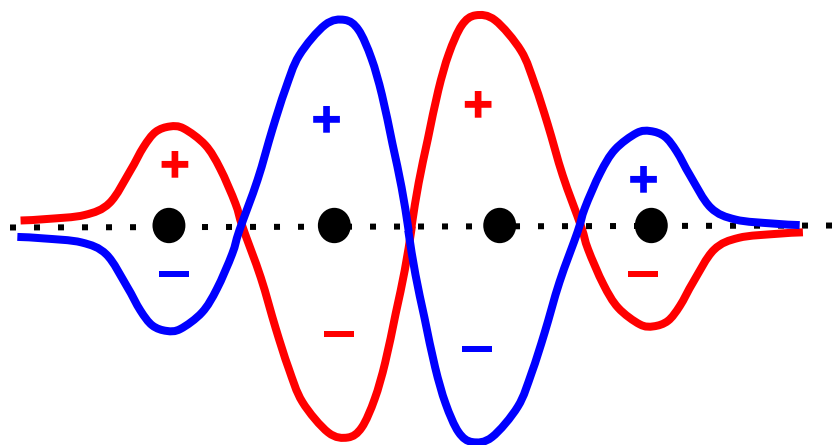
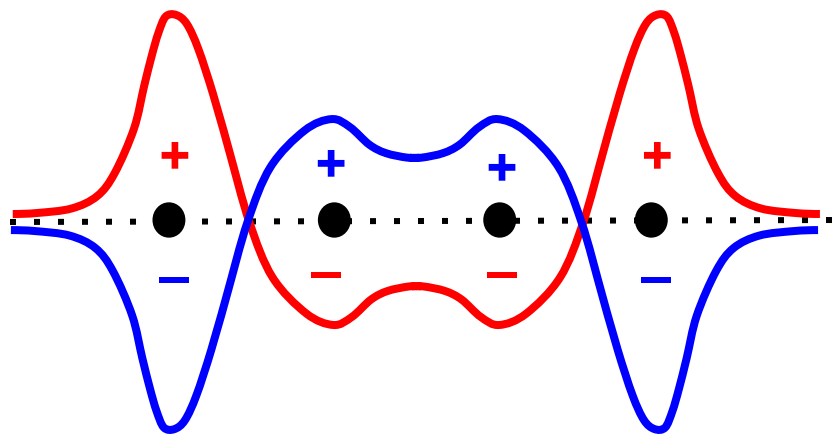
$$C_{41} = -C_{44} = 0,372$$

$$C_{42} = -C_{43} = -0,602$$

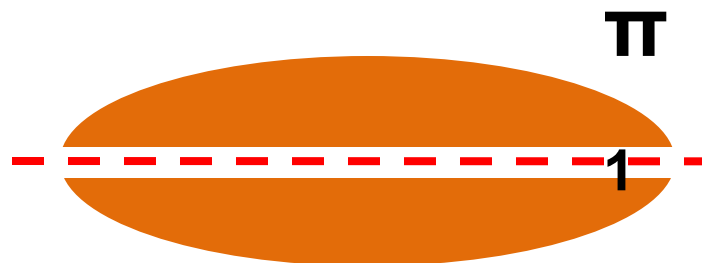
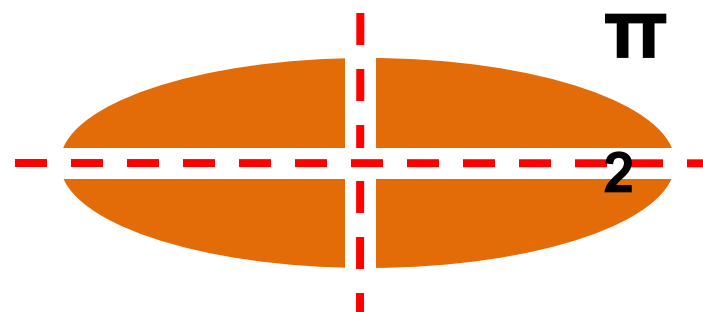
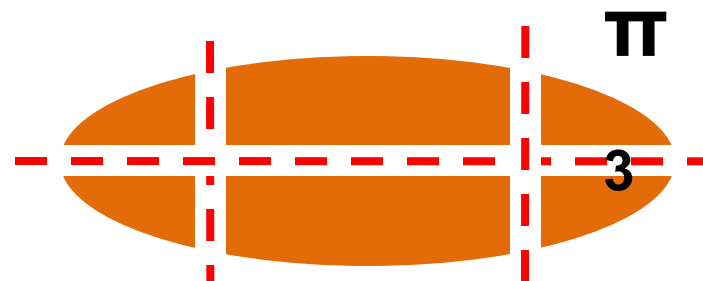
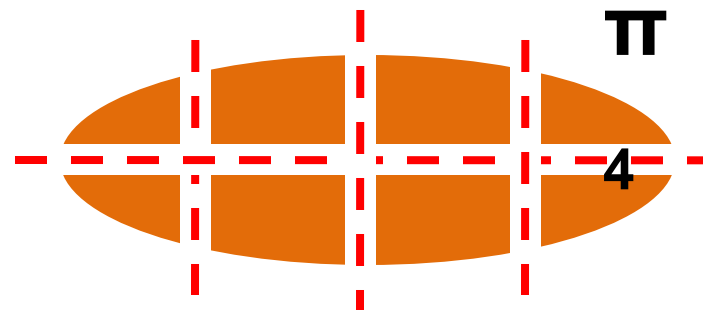
$$\begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \pi_3 \\ \pi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,372 & -0,602 & 0,602 & -0,372 \\ 0,602 & -0,372 & -0,372 & 0,602 \\ 0,602 & 0,372 & -0,372 & -0,602 \\ 0,372 & 0,602 & 0,602 & 0,372 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{pmatrix}$$

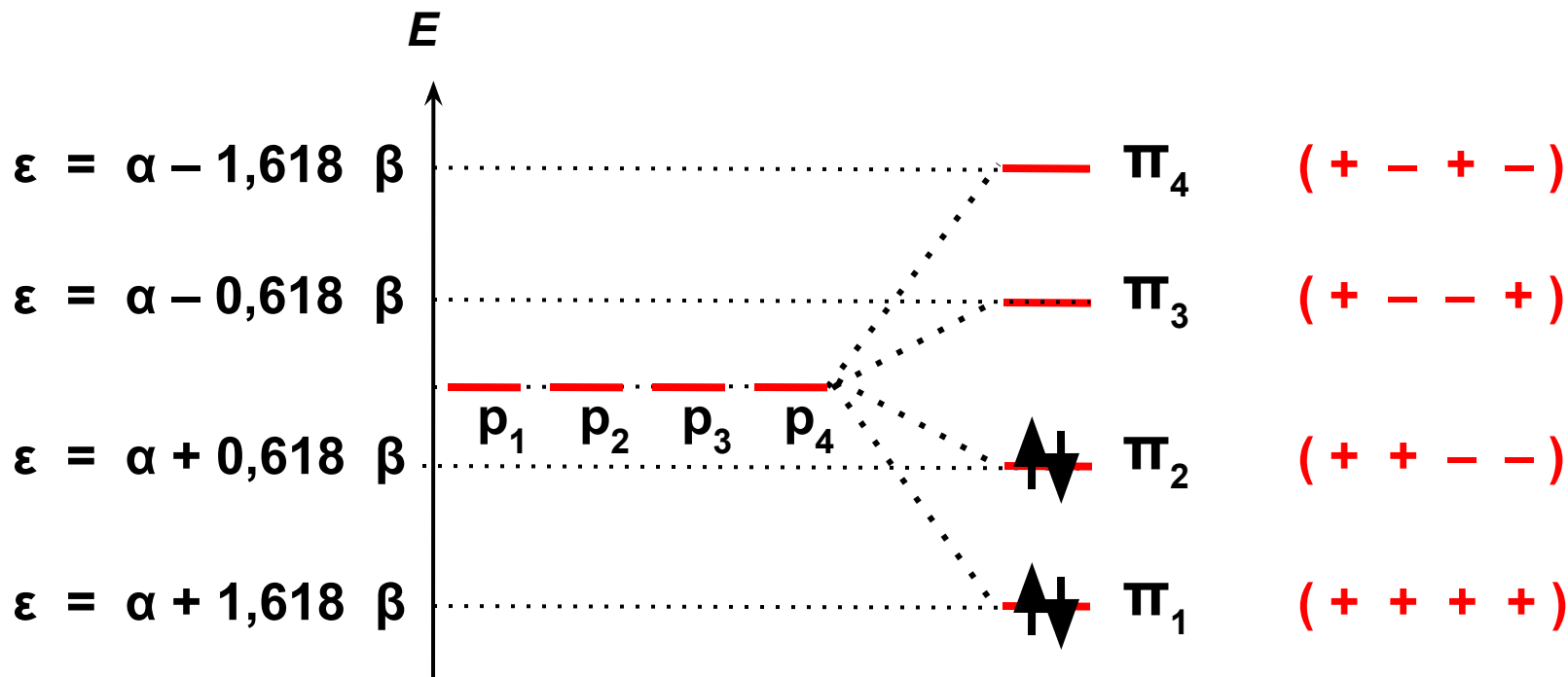






Узловая структура





Энергии МО связаны с узловой структурой:

$$\epsilon \sim N_{\text{узлов}}$$

$$\Delta E = 2 \cdot 1,618 \beta + 2 \cdot 0,618 \beta = 4,472 \beta$$

$$\begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \pi_3 \\ \pi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,372 & -0,602 & 0,602 & -0,372 \\ 0,602 & -0,372 & -0,372 & 0,602 \\ 0,602 & 0,372 & -0,372 & -0,602 \\ 0,372 & 0,602 & 0,602 & 0,372 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{pmatrix} \begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 2 \\ 2 \end{matrix}$$


---

$$N_1 = 2 \cdot (0,372)^2 + 2 \cdot (0,602)^2 = 1,0 = N_4$$

$$N_2 = 2 \cdot (0,602)^2 + 2 \cdot (0,372)^2 = 1,0 = N_3$$

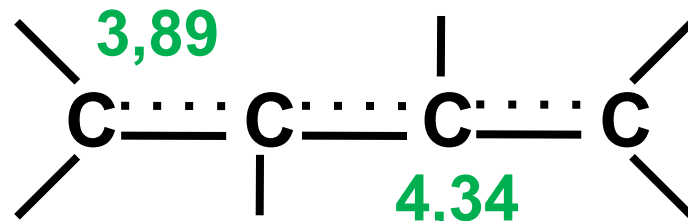
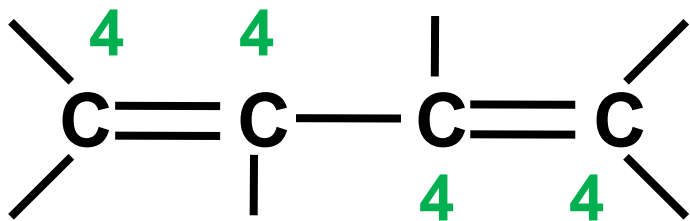
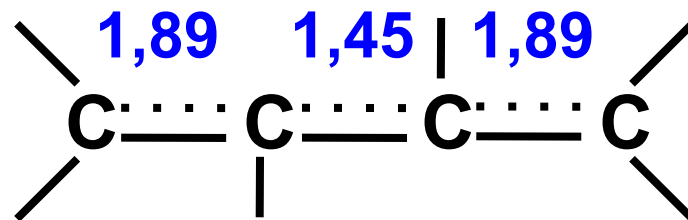
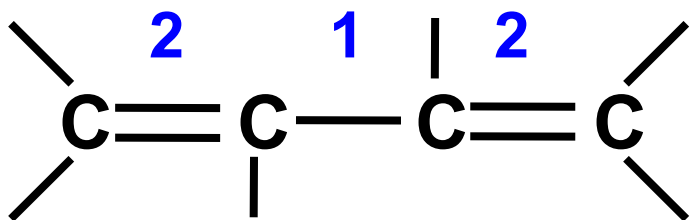

---

$$P_{12} = 2 \cdot (0,372)(0,602) + 2 \cdot (0,602)(0,372) = 0,896 = P_{34}$$

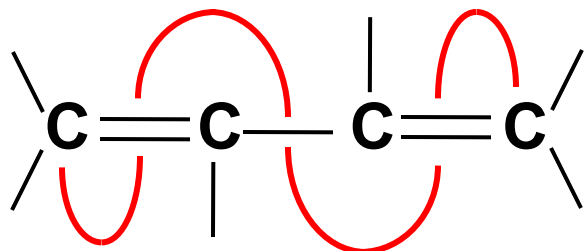
$$P_{23} = 2 \cdot (0,602)(0,602) + 2 \cdot (0,372)(-0,372) = 0,448$$

$$PQ = \begin{bmatrix} 1,000 & 0,896 & 0 & 0 \\ 0,896 & 1,000 & 0,448 & 0 \\ 0 & 0,448 & 1,000 & 0,896 \\ 0 & 0 & 0,896 & 1,000 \end{bmatrix}$$


---

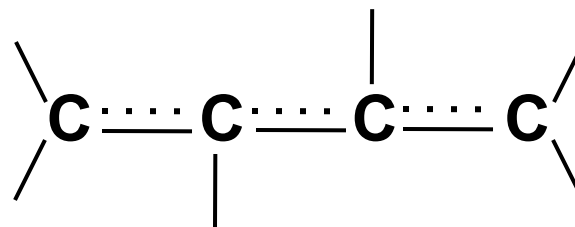


$$\Delta E = 4,000 \beta$$

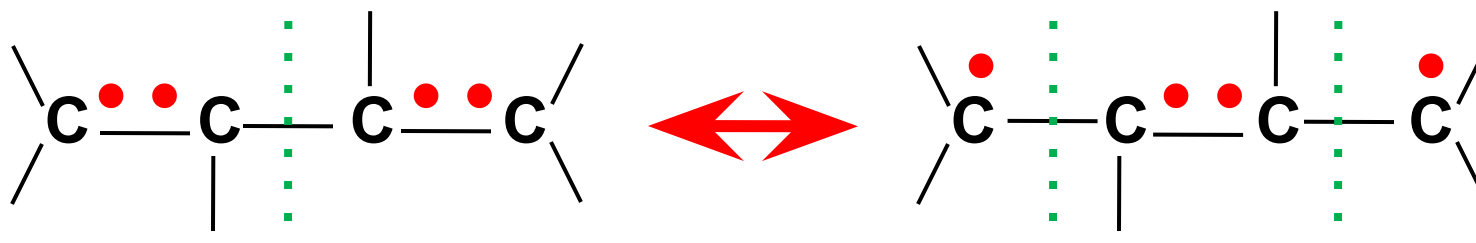


**$\pi, \pi$ -сопряжение**

$$\Delta E = 4,472 \beta$$



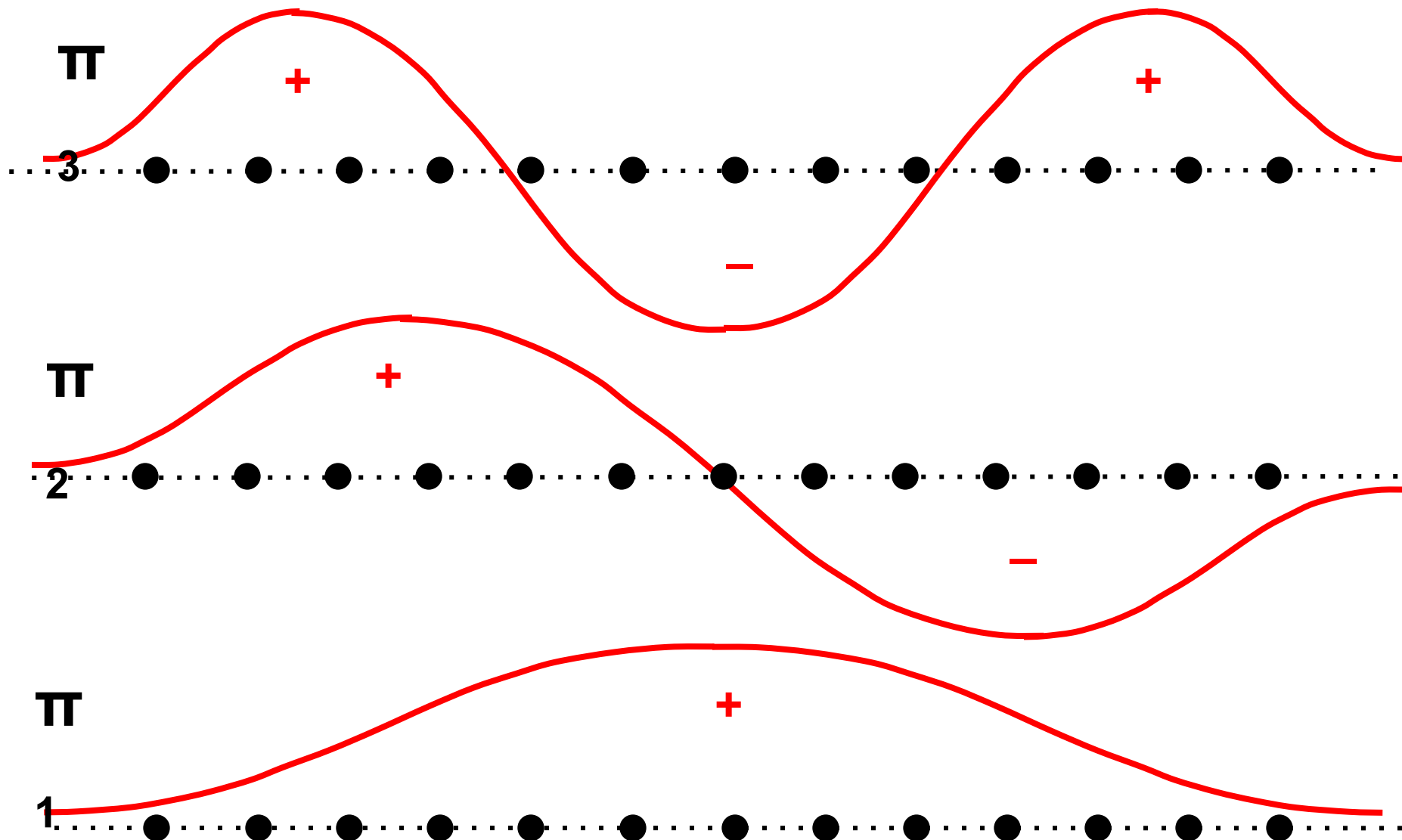
$$E_{Res} = 0,472 \beta$$



**Резонансные формы**

Общий случай

Число узлов =  $k - 1$



# Домашнее задание

## Задача 8.2.

Вычислить коэффициенты  $i$ -ой МО линейного полиена с числом атомов  $N$ .

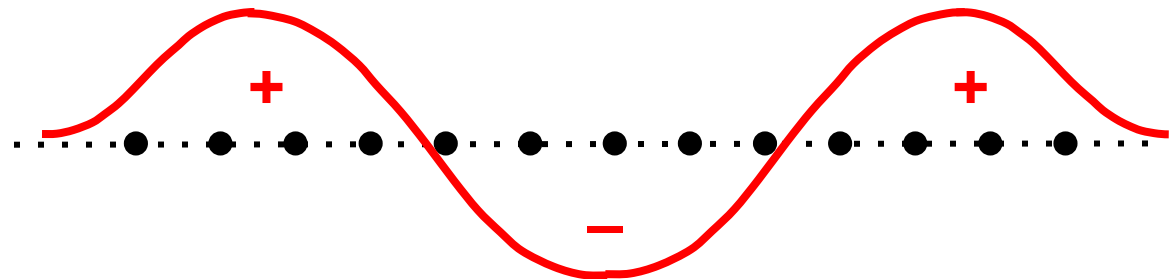
Нарисовать график МО и определить число узлов.

$$C_{i,1} = ?$$

$$C_{i,2} = ?$$

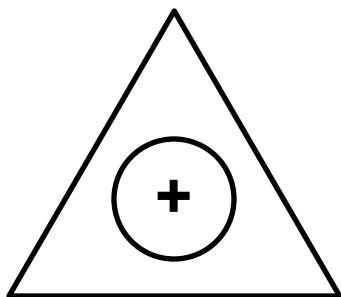
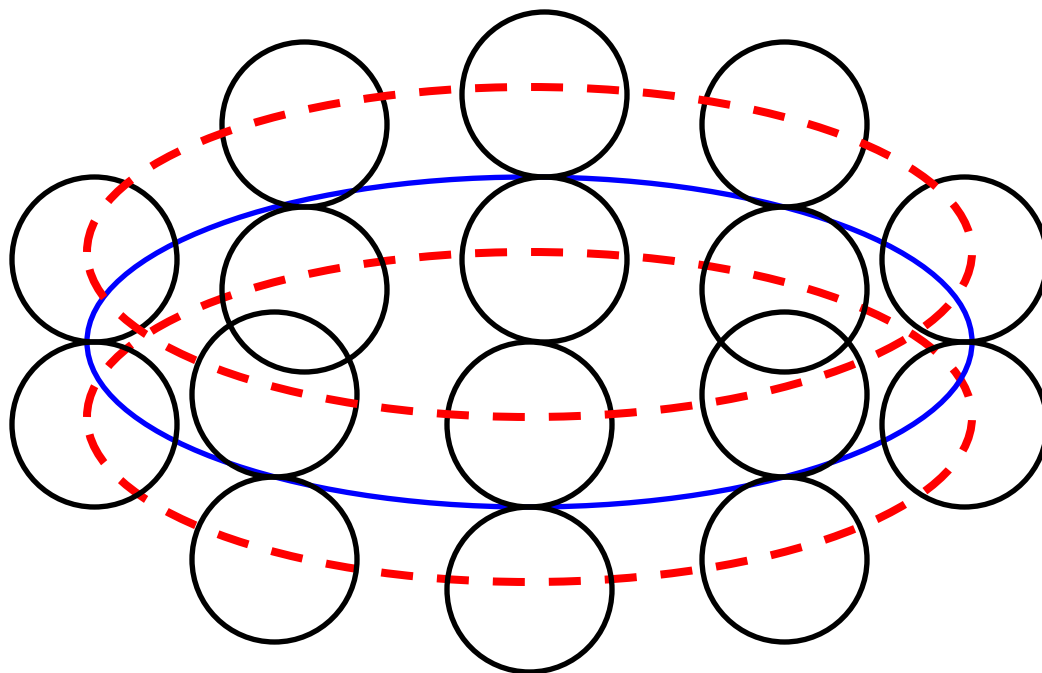
.....

$$C_{i,N} = ?$$

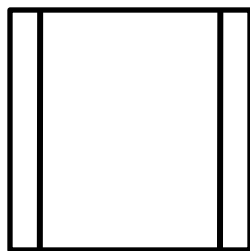


$$N_{\text{узлов}} = ?$$

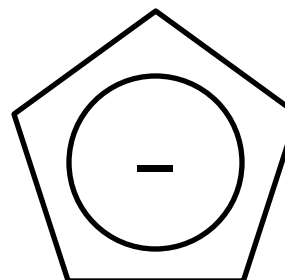
# Циклические полиены (аннулены)



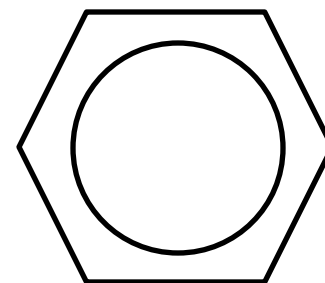
Циклопропил-  
катион



Циклобутадие



Циклопента-  
диенил-анион



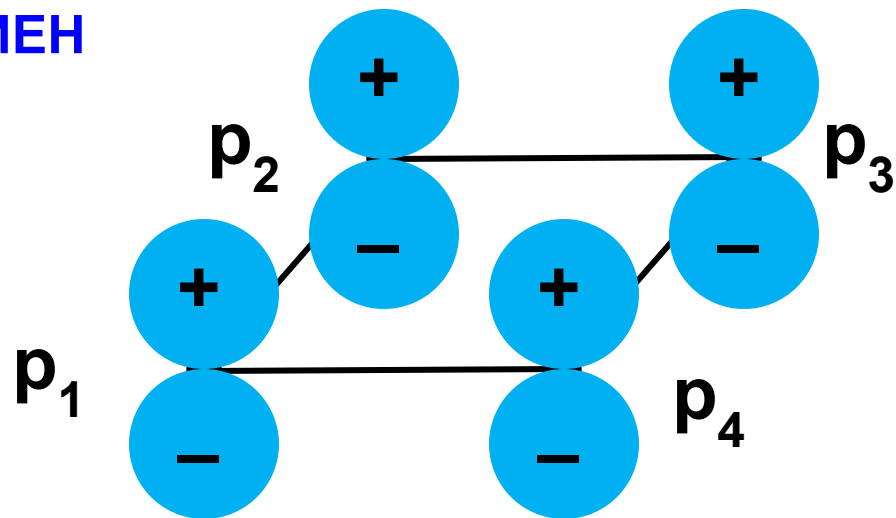
Бензол



# ЦИКЛОБУТАДИЕН

Уравнение Хюккеля

$$\begin{pmatrix} X & 1 & 0 & 1 \\ 1 & X & 1 & 0 \\ 0 & 1 & X & 1 \\ 1 & 0 & 1 & X \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0$$



$$\pi_1 = C_{11} p_1 + C_{12} p_2 + C_{13} p_3 + C_{14} p_4$$

$$\pi_2 = C_{21} p_1 + C_{22} p_2 + C_{23} p_3 + C_{24} p_4$$

$$\pi_3 = C_{31} p_1 + C_{32} p_2 + C_{33} p_3 + C_{34} p_4$$

$$\pi_4 = C_{41} p_1 + C_{42} p_2 + C_{43} p_3 + C_{44} p_4$$

## Характеристическое уравнение

$$X^2(X^2 - 4) = 0$$

## Корни

$$X_1 = -2$$

$$X_2 = 0$$

$$X_3 = 0$$

$$X_4 = +2$$

## Энергии МО

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha$$

$$\varepsilon_3 = \alpha$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - 2\beta$$

## Уравнение Хюккеля

$$\begin{pmatrix} X & 1 & 0 & 1 \\ 1 & X & 1 & 0 \\ 0 & 1 & X & 1 \\ 1 & 0 & 1 & X \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1 \cdot X + C_2 + C_4 = 0 \\ C_1 + C_2 \cdot X + C_3 = 0 \\ C_2 + C_3 \cdot X + C_4 = 0 \\ C_1 + C_3 + C_4 \cdot X = 0 \end{array} \right.$$

$$X = X_1 = -2$$

$$\begin{cases} C_1 \cdot X + C_2 + C_4 = 0 \\ C_1 + C_2 \cdot X + C_3 = 0 \\ C_2 + C_3 \cdot X + C_4 = 0 \\ C_1 + C_3 + C_4 \cdot X = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} -2C_1 + C_2 + C_4 = 0 \\ C_1 - 2C_2 + C_3 = 0 \\ C_2 - 2C_3 + C_4 = 0 \\ C_1 + C_3 - 2C_4 = 0 \end{cases}$$

Из первого уравнения вычитаем третье:

$$-2C_1 + 2C_3 = 0, \text{ т.е. } C_1 = C_3$$

Из второго уравнения вычитаем четвертое:

$$-2C_2 + 2C_4 = 0, \text{ т.е. } C_2 = C_4$$

Во второе уравнение подставляем  $C_1$  вместо  $C_3$ :

$$2C_1 - 2C_2 = 0, \text{ т.е. } C_1 = C_2$$

$$\begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix}_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$X = X_4 = +2$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1 \cdot X + C_2 + C_4 = 0 \\ C_1 + C_2 \cdot X + C_3 = 0 \\ C_2 + C_3 \cdot X + C_4 = 0 \\ C_1 + C_3 + C_4 \cdot X = 0 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} 2C_1 + C_2 + C_4 = 0 \\ C_1 + 2C_2 + C_3 = 0 \\ C_2 + 2C_3 + C_4 = 0 \\ C_1 + C_3 + 2C_4 = 0 \end{array} \right.$$

Из первого уравнения вычитаем третье:

$$2C_1 - 2C_3 = 0, \text{ т.е. } C_1 = C_3$$

Из второго уравнения вычитаем четвертое:

$$2C_2 - 2C_4 = 0, \text{ т.е. } C_2 = C_4$$

Во второе уравнение подставляем  $C_1$  вместо  $C_3$ :

$$2C_1 + 2C_2 = 0, \text{ т.е. } C_1 = -C_2$$

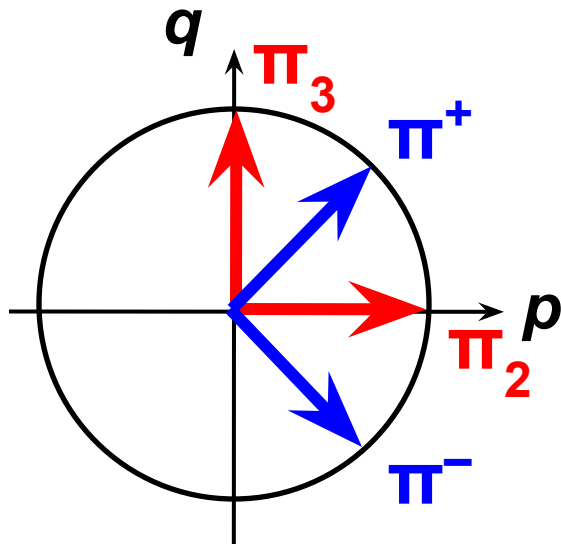
$$\begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix}_4 = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

$$X = X_2 = X_3 = 0$$

$$\begin{cases} C_1 \cdot X + C_2 + C_4 = 0 \\ C_1 + C_2 \cdot X + C_3 = 0 \\ C_2 + C_3 \cdot X + C_4 = 0 \\ C_1 + C_3 + C_4 \cdot X = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} C_2 + C_4 = 0 \\ C_1 + C_3 = 0 \\ C_2 + C_4 = 0 \\ C_1 + C_3 = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} C_1 = -C_3 \\ C_2 = -C_4 \end{cases}$$

$$\begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix}_{2,3} = \begin{bmatrix} p \\ q \\ -p \\ -q \end{bmatrix} = p \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} + q \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Двумерное пространство собственных векторов с координатными осями  $p$  и  $q$



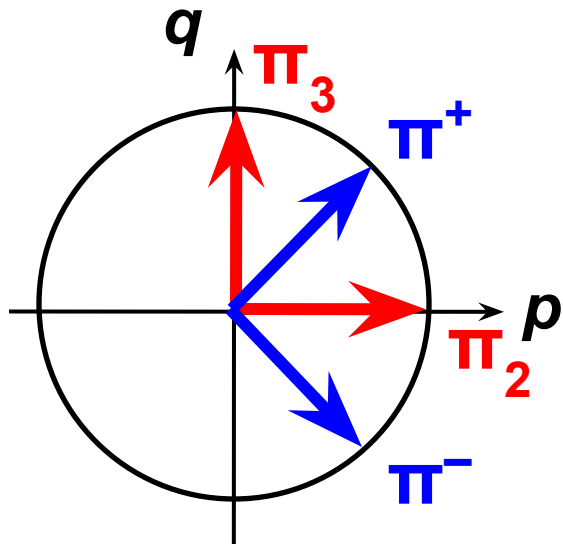
Для того, чтобы описать двумерное векторное пространство достаточно указать два базисных вектора

Первый базис:  $\pi_2$  и  $\pi_3$

$$\begin{matrix} \nearrow & \nearrow \\ \begin{pmatrix} p = 1 \\ q = 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} p = 0 \\ q = 1 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$$



Второй базис:  $\pi^+$  и  $\pi^-$

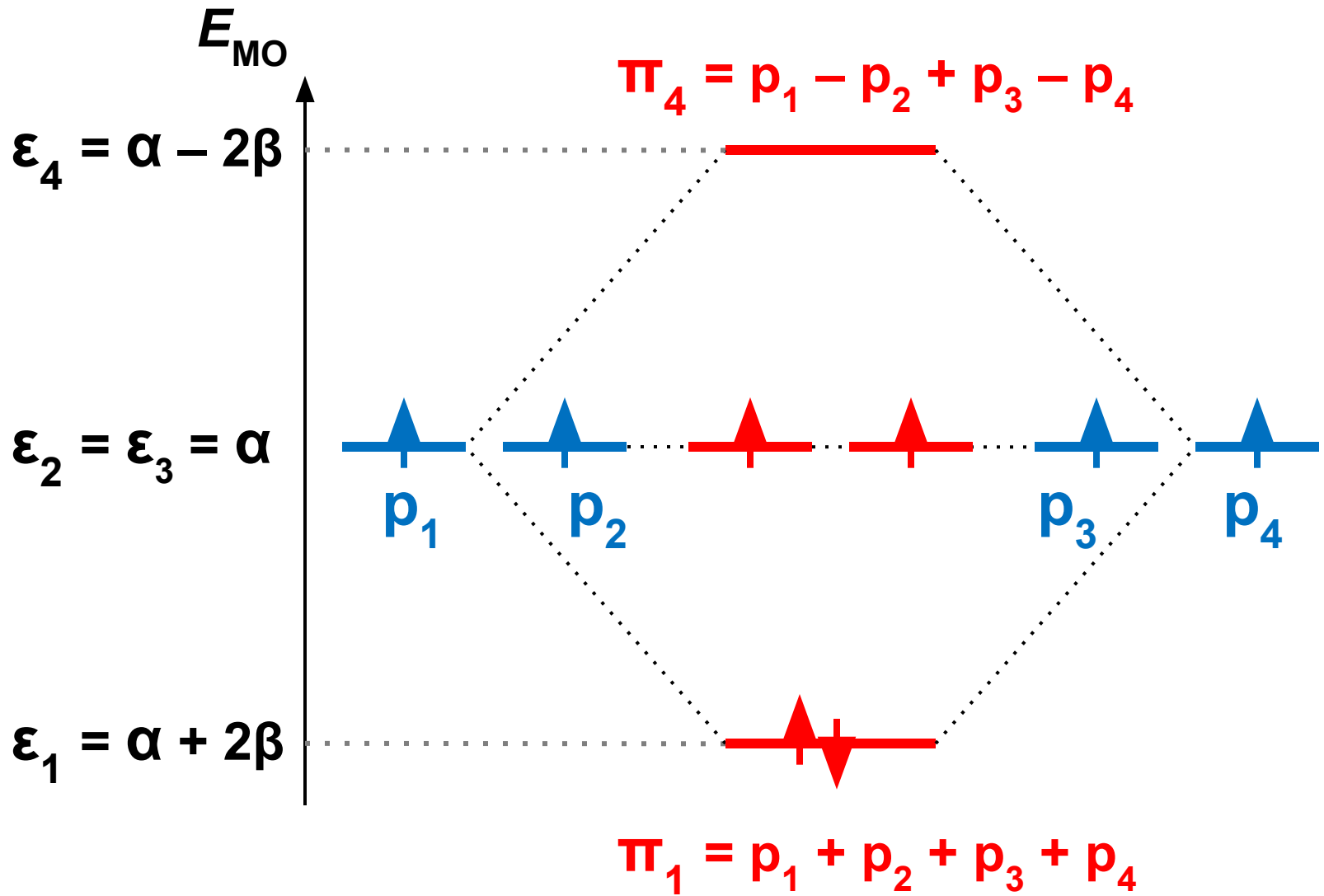
$$\begin{matrix} \nearrow & \nwarrow \\ \begin{pmatrix} p = 1 \\ q = 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} p = -1 \\ q = -1 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{aligned} \pi^+ &= \pi_2 + \pi_2 \\ \pi^- &= \pi_2 - \pi_2 \end{aligned}$$

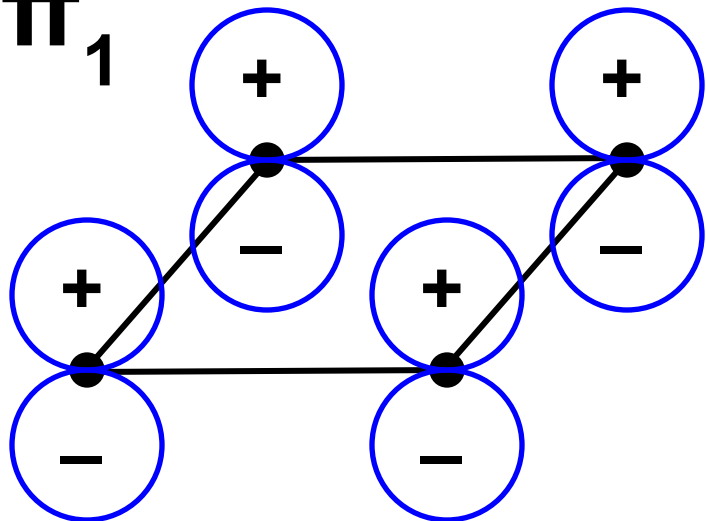
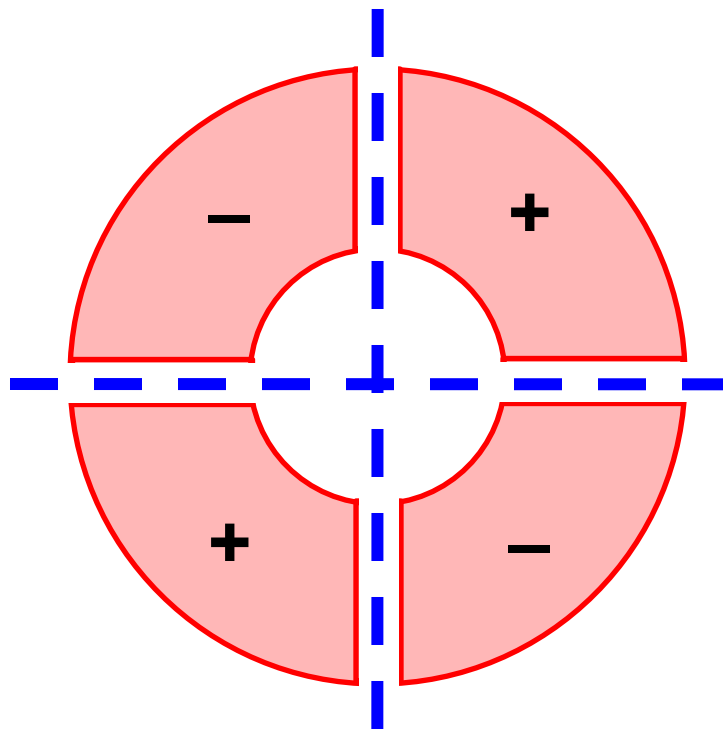
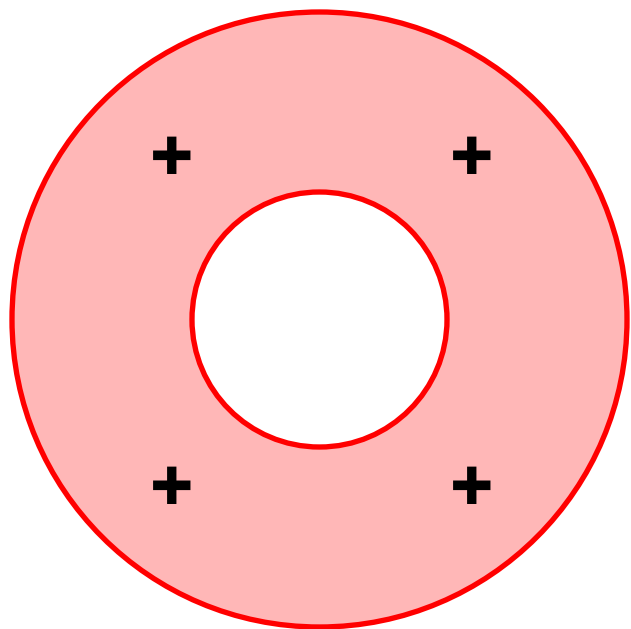
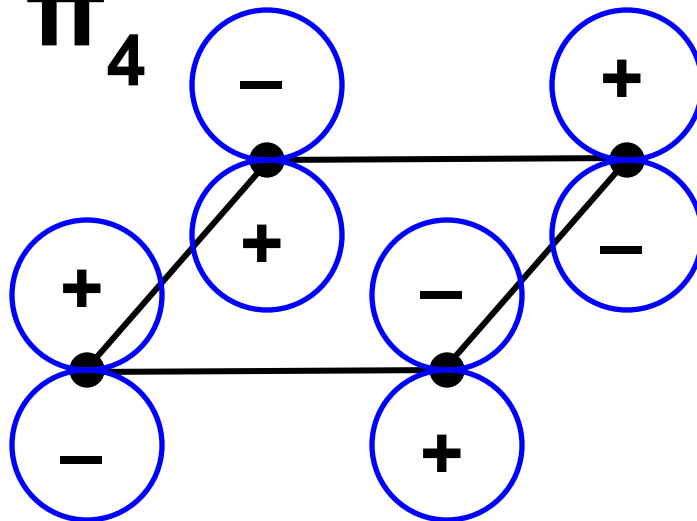
$$\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

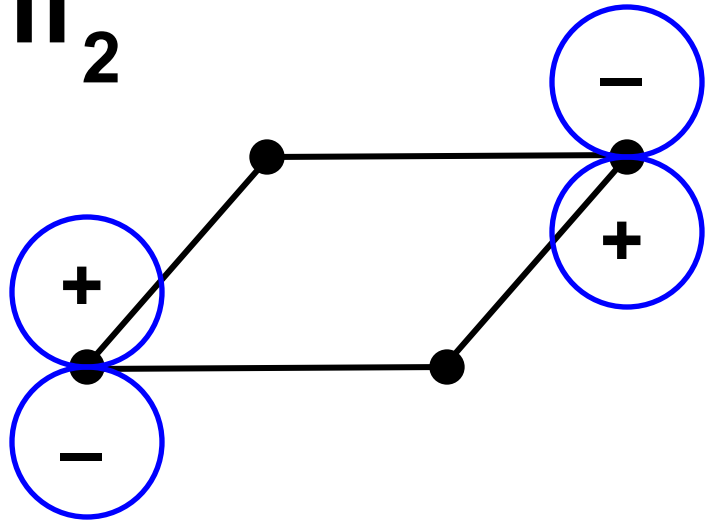
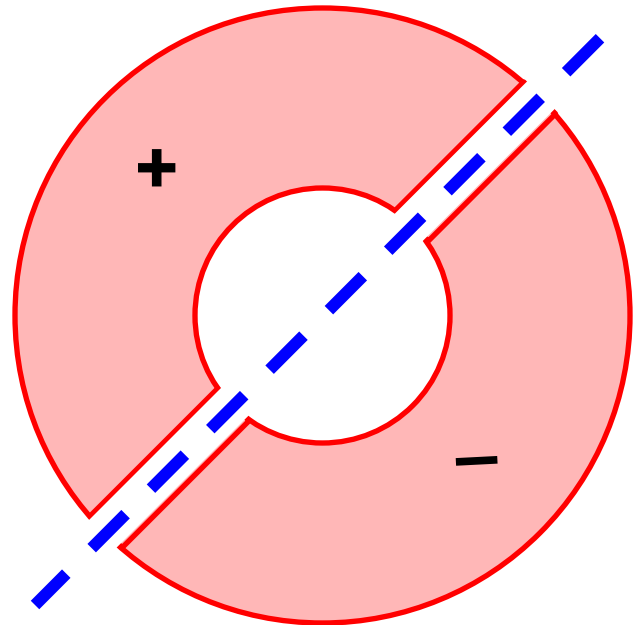
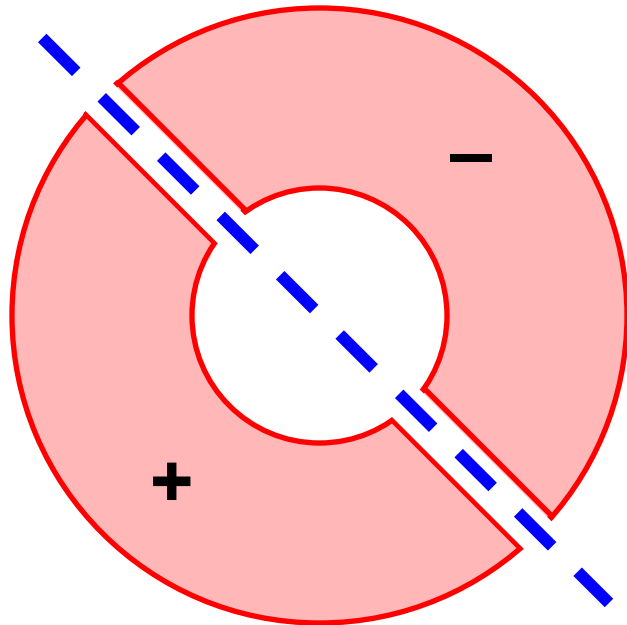
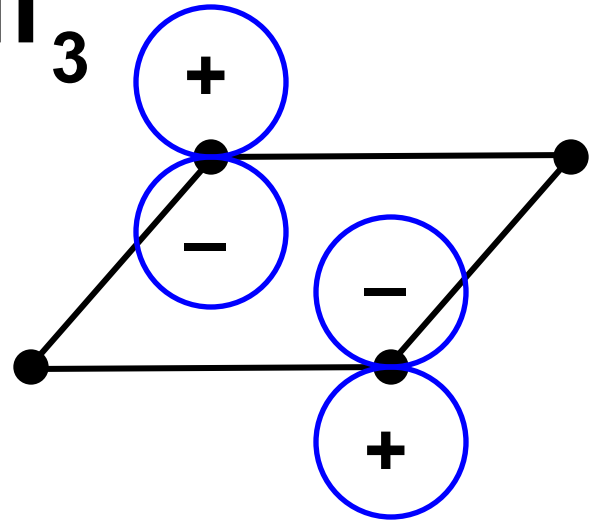
$$\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix}_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

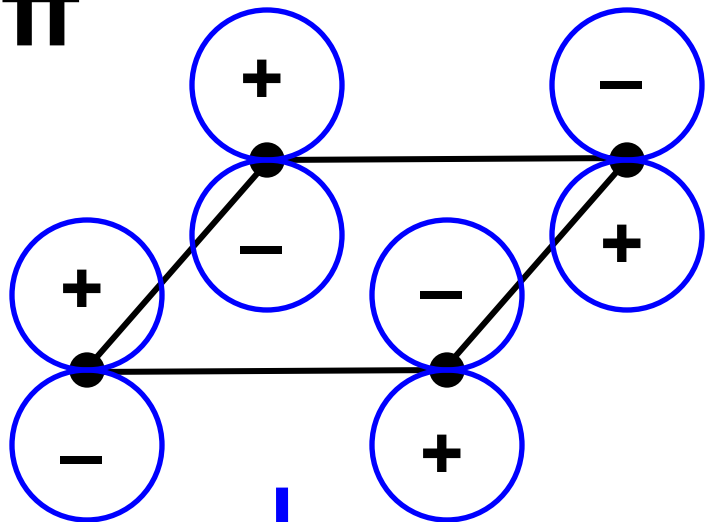
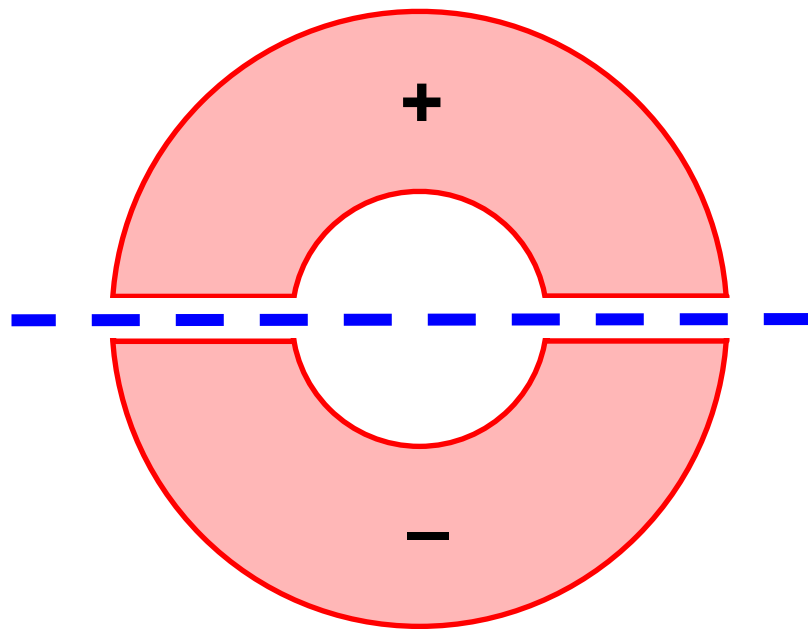
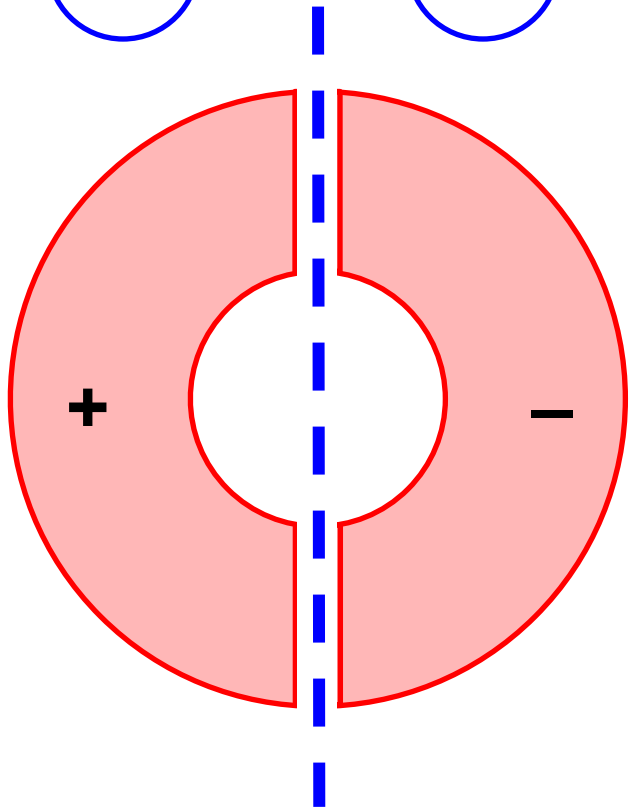
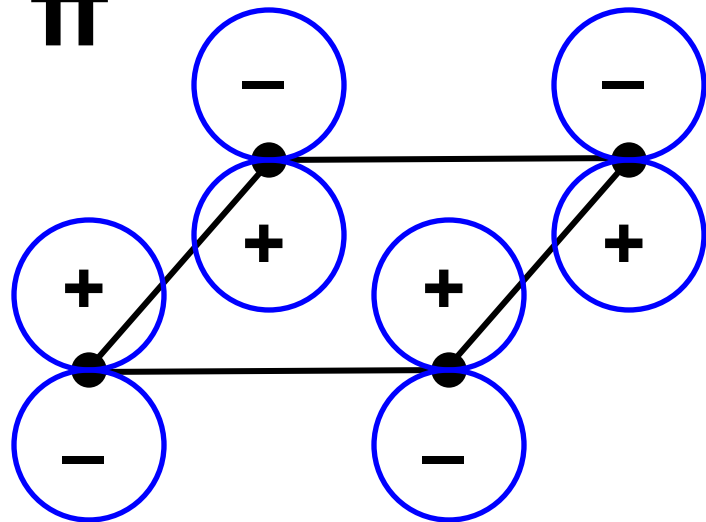
# Корреляционная диаграмма





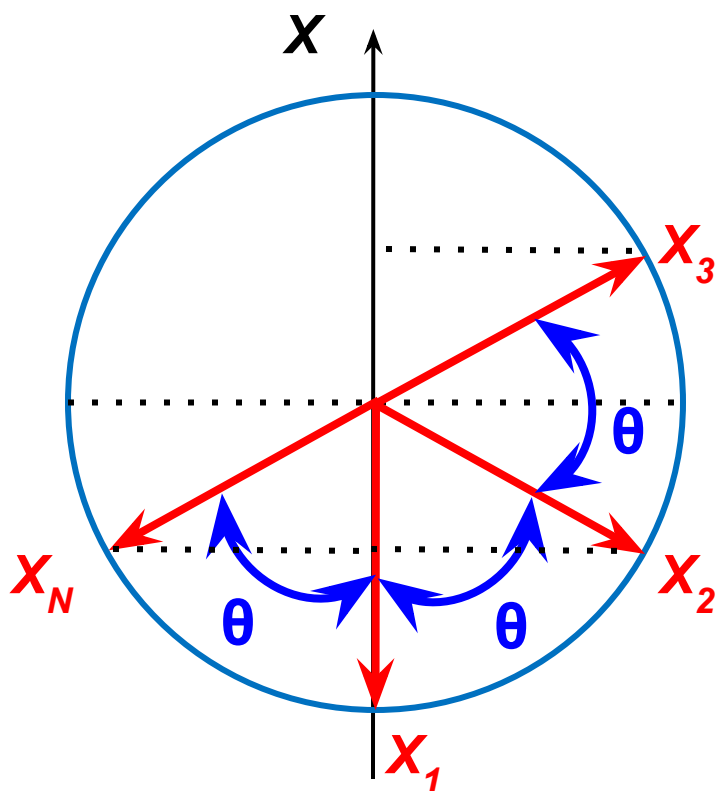
$\pi_1$  $\pi_4$ 

$\pi_2$  $\pi_3$ 

$\pi^+$  $\pi^-$ 

# Общие решения для аннуленов

## Орбитальные энергии



$$X_k = -2 \cos \left[ \frac{2\pi \cdot k}{N} \right]$$

$k$  — номер МО

$N$  — число атомов в цикле

$$R = 2$$

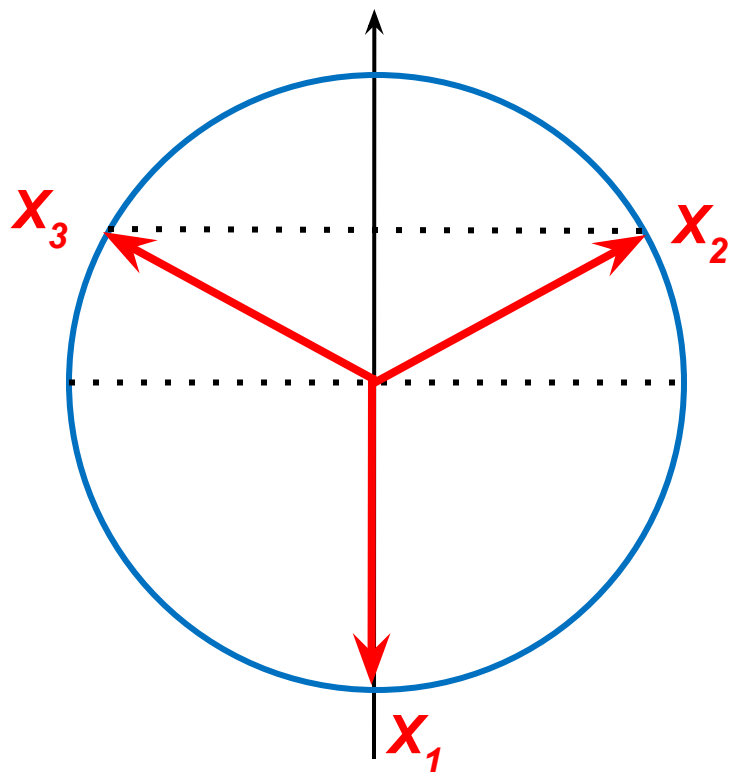
$$\theta = 2\pi/N$$

# Циклопропенил-катион

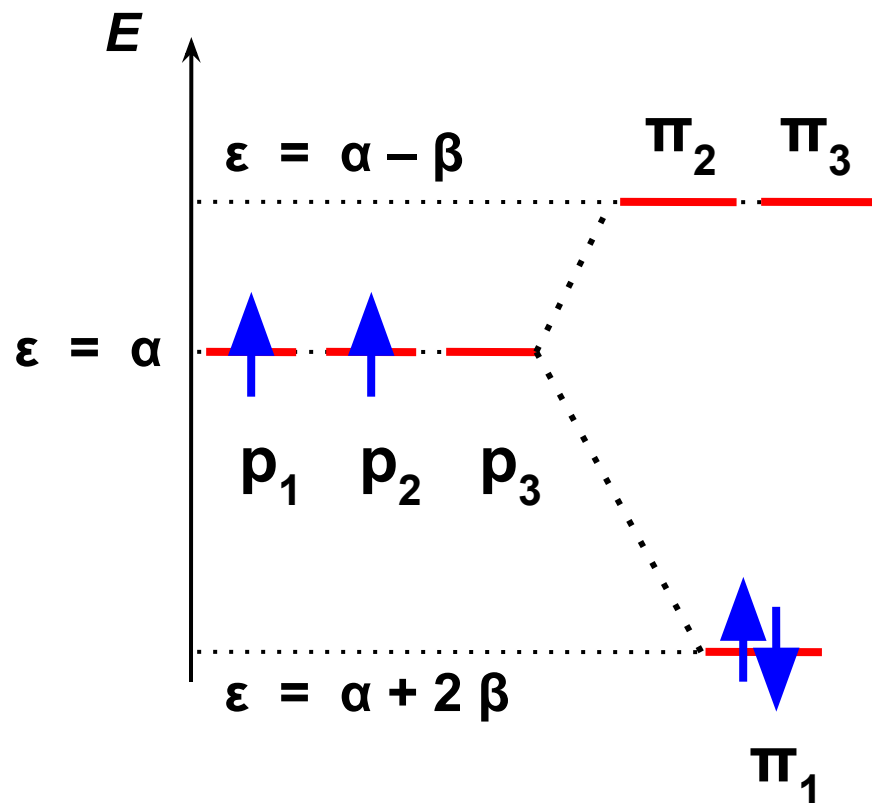
$$N = 3$$

$$\theta = 2\pi/3 = 120^\circ$$

$$R = 2$$



$$X = -2; +1; +1$$

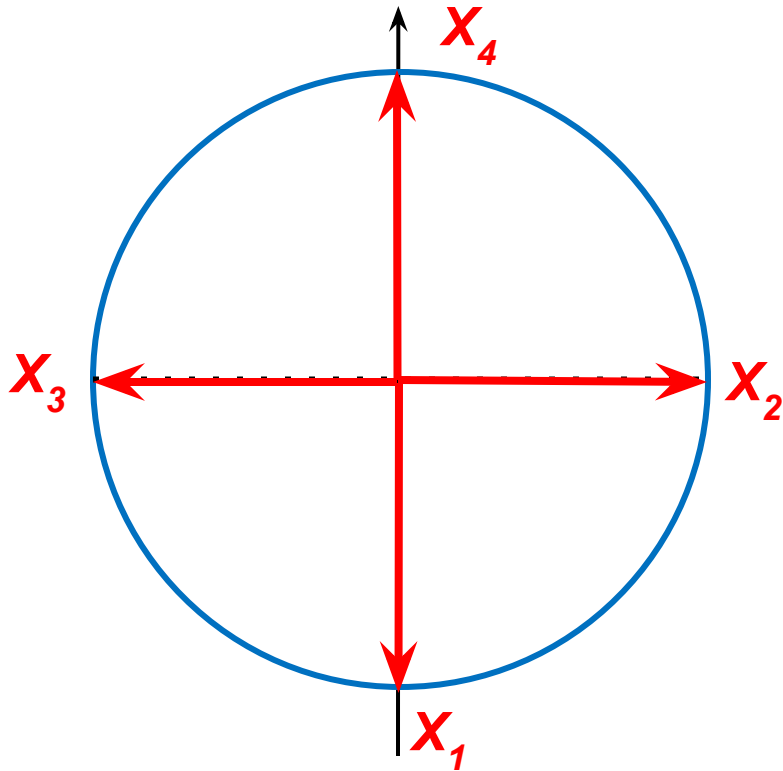


# Циклобутadiен

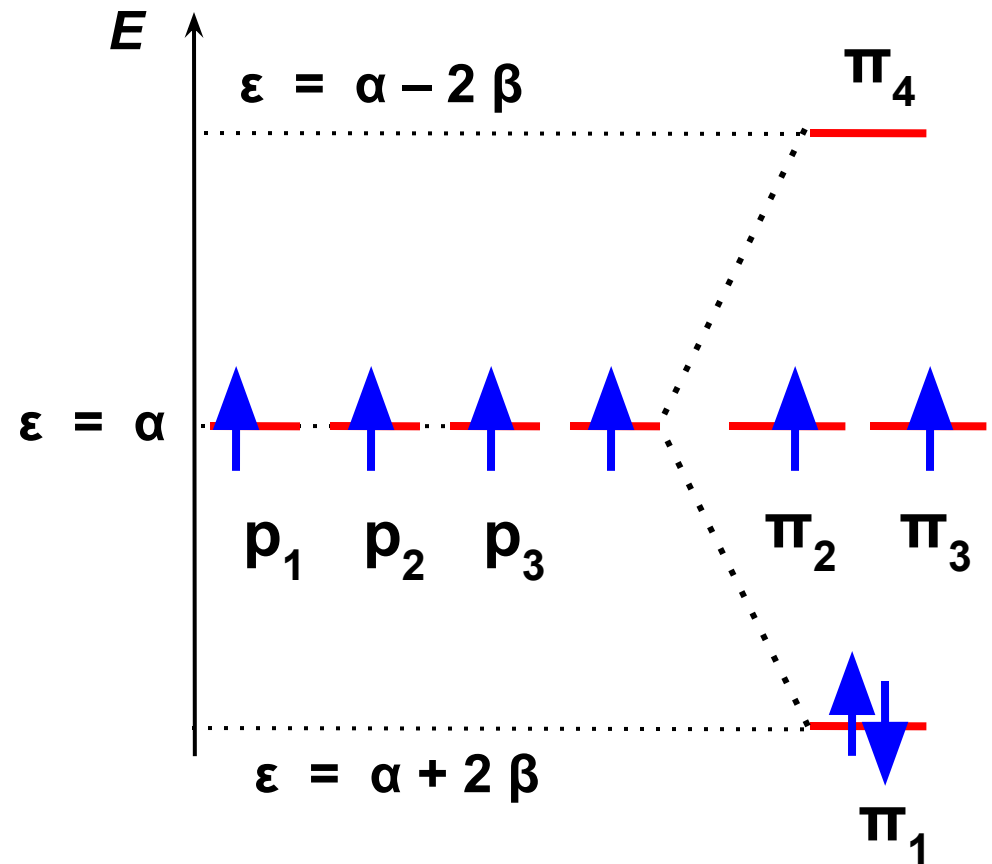
$$N = 4$$

$$\theta = 2\pi/4 = 90^\circ$$

$$R = 2$$



$$X = -2; 0; 0; +2$$

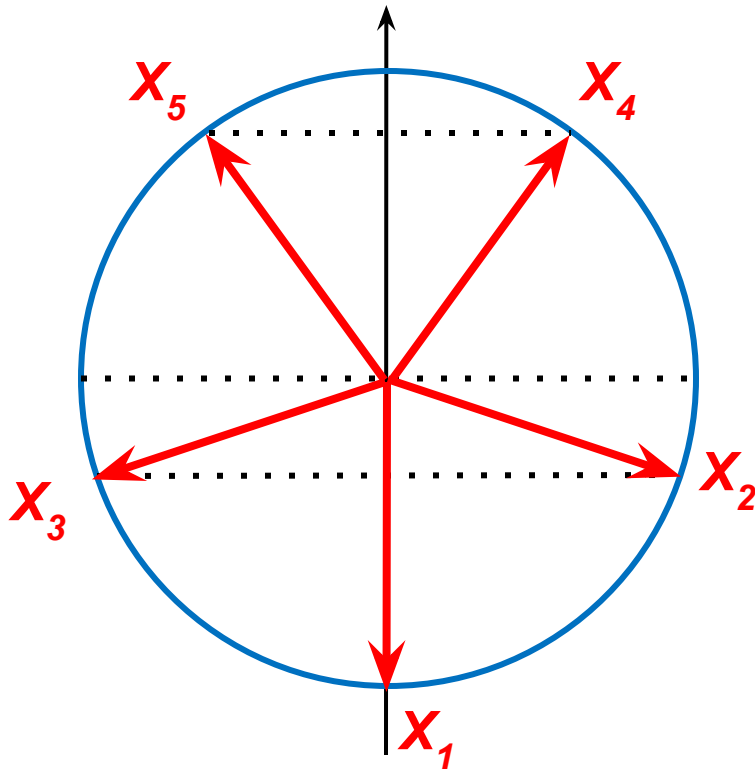


# Циклопентадиенил-анион

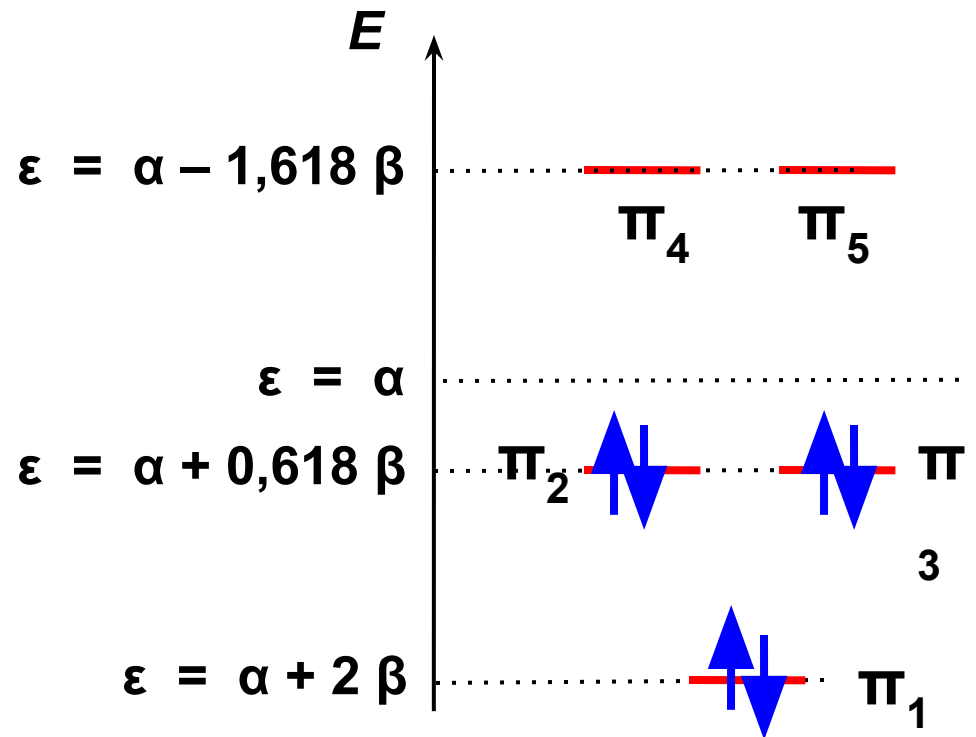
$$N = 5$$

$$\theta = 2\pi/5 = 72^\circ$$

$$R = 2$$



$$X = -2; -0,618; -0,618; +1,618; +1,618$$

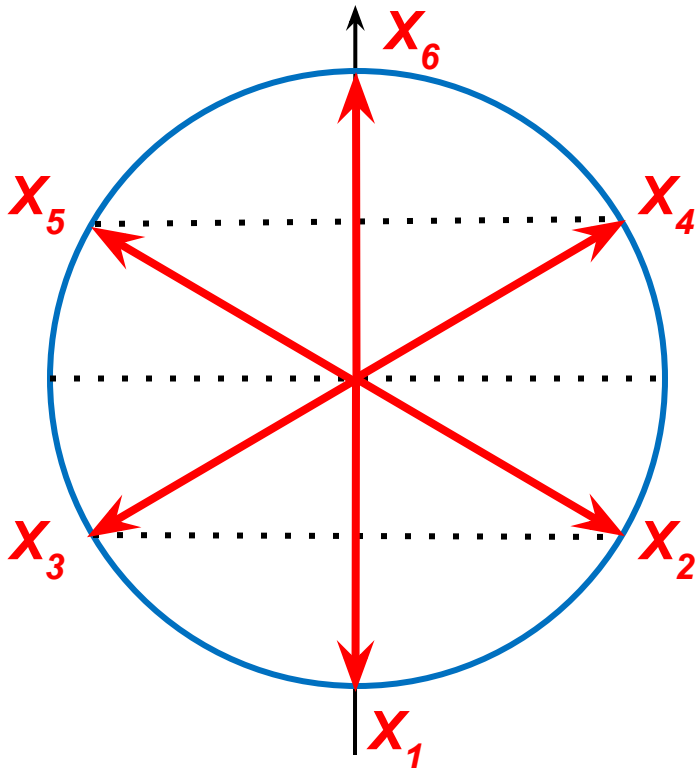


# Бензол

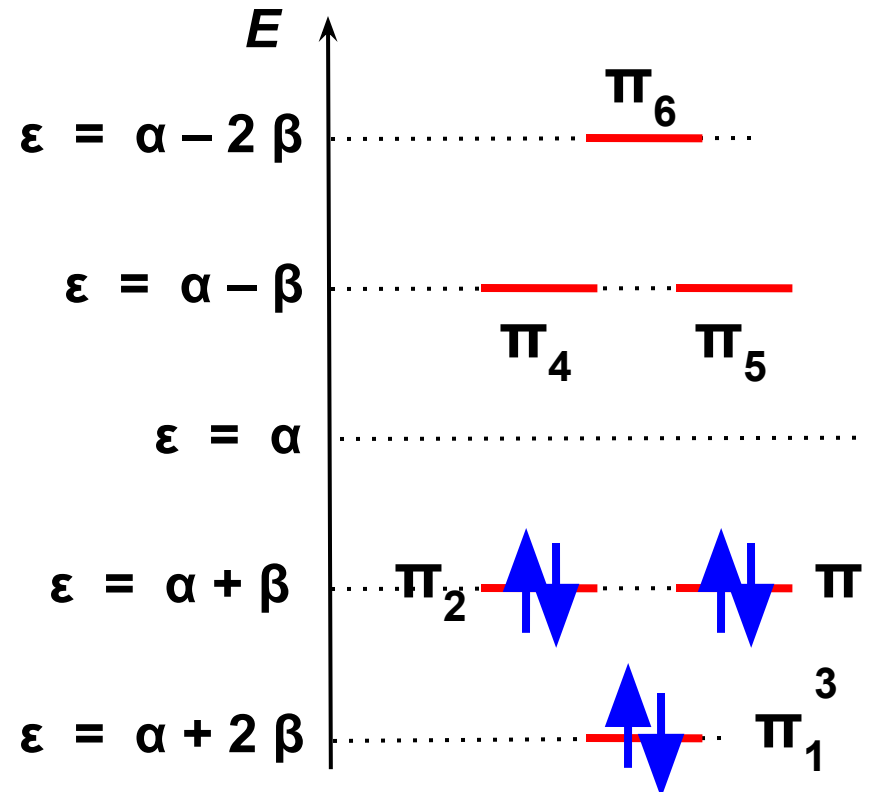
$$N = 6$$

$$\theta = 2\pi/6 = 60^\circ$$

$$R = 2$$

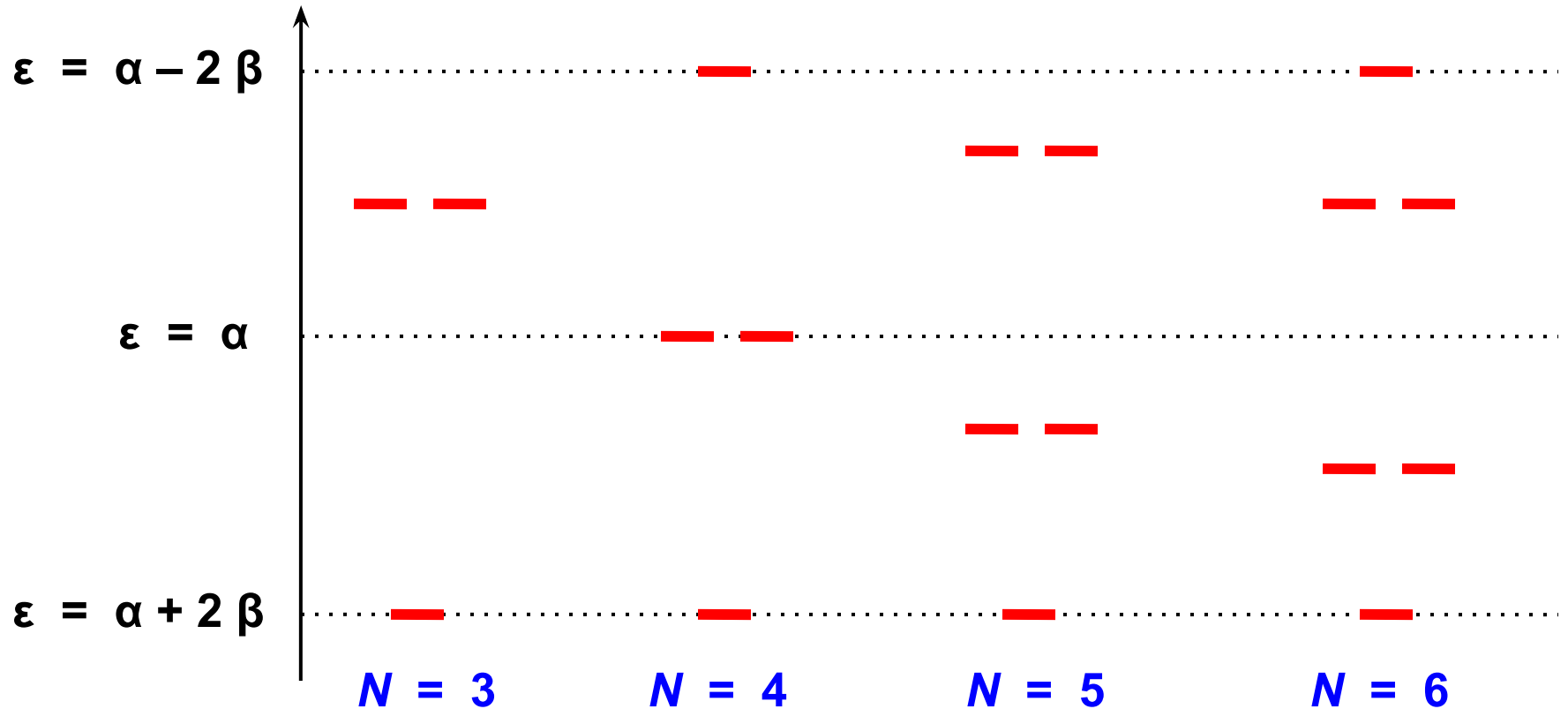


$$X = \begin{matrix} -2; & -1; & -1; \\ & +1; & +1; & +2 \end{matrix}$$



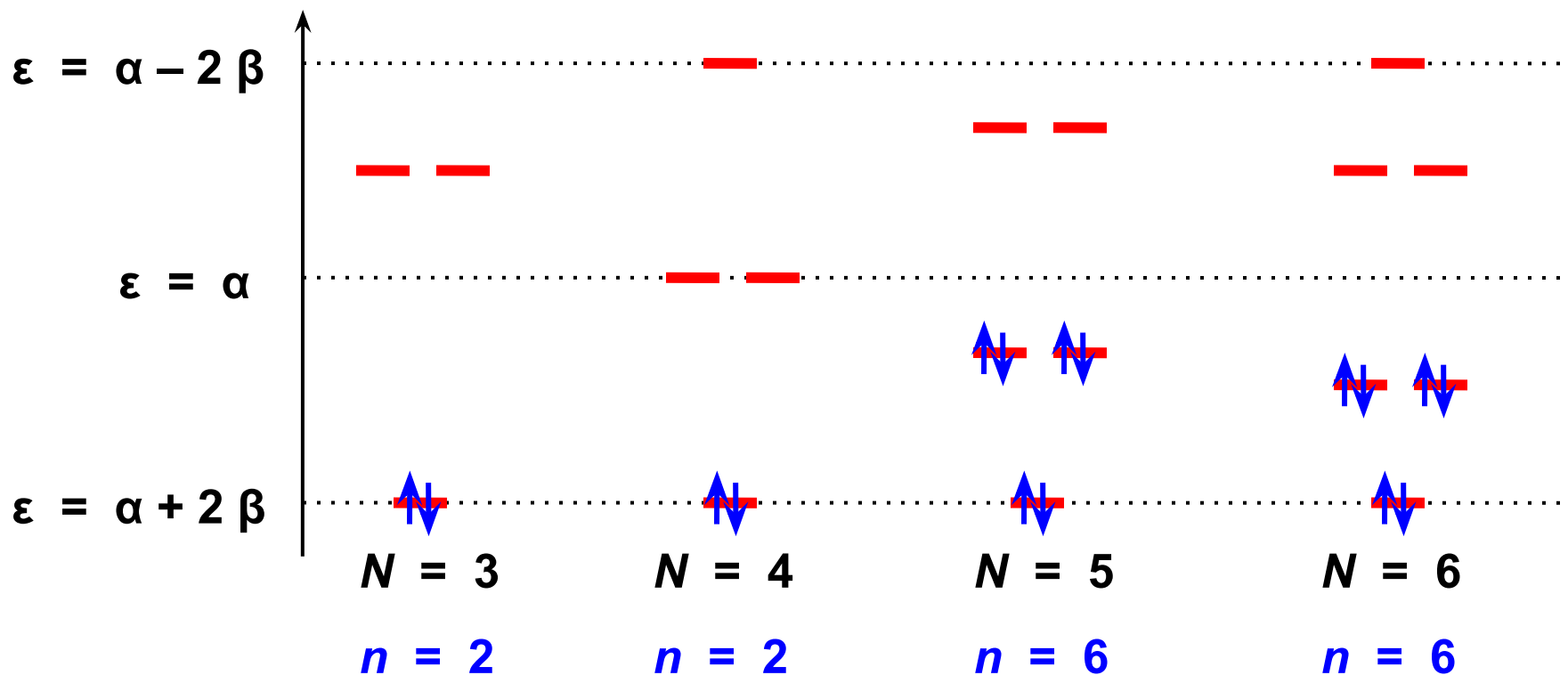


# Общий вид энергетической диаграммы для аннуленов



**Особенность: наличие двукратно вырожденных уровней**

# АРОМАТИЧЕСКИЕ структуры (по Хюккелю)



**Максимальный выигрыш в энергии наблюдается тогда, когда все связывающие МО ( $\epsilon < \alpha$ ) полностью заселены, а все разрыхляющие ( $\epsilon > \alpha$ ) и несвязывающие ( $\epsilon = \alpha$ ) — свободны**

Число связывающих МО всегда нечетно и его можно выразить формулой

$(2k + 1)$ , где  $k = 0, 1, 2, \dots$  (любое целое число)

Суммарная емкость всех связывающих МО равна

$$2 \cdot (2k + 1) = 4k + 2 \quad (\text{т.е. } 2, 6, 10, \dots)$$

---

Молекулы аннуленов, в которых число  $\pi$ -электронов удовлетворяет формуле

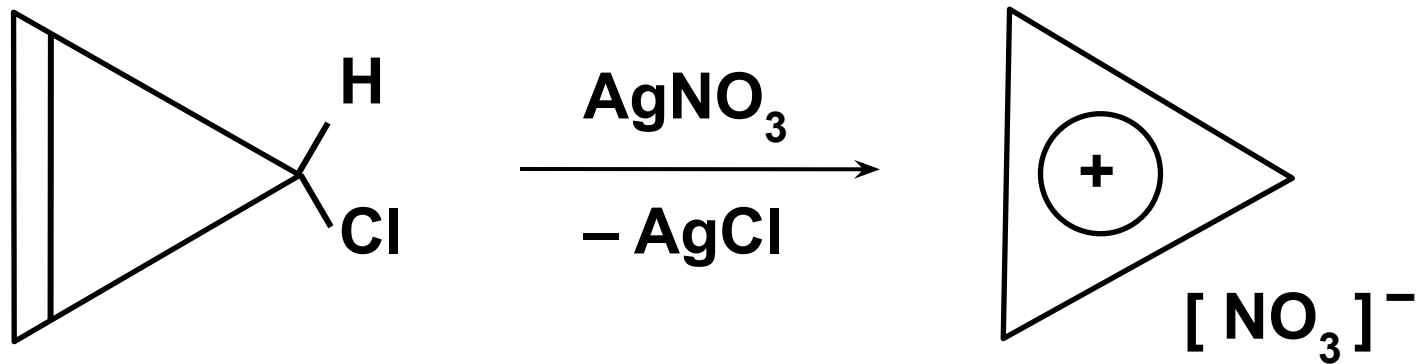
$$n = 4k + 2 \quad (\text{т.е. } n = 2, 6, 10, \dots)$$

должны отличаться повышенной стабильностью и пониженной химической активностью

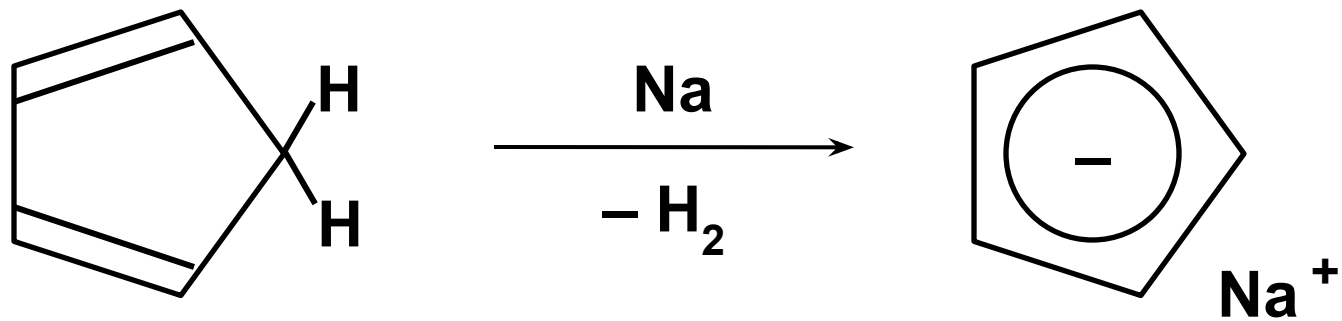
---

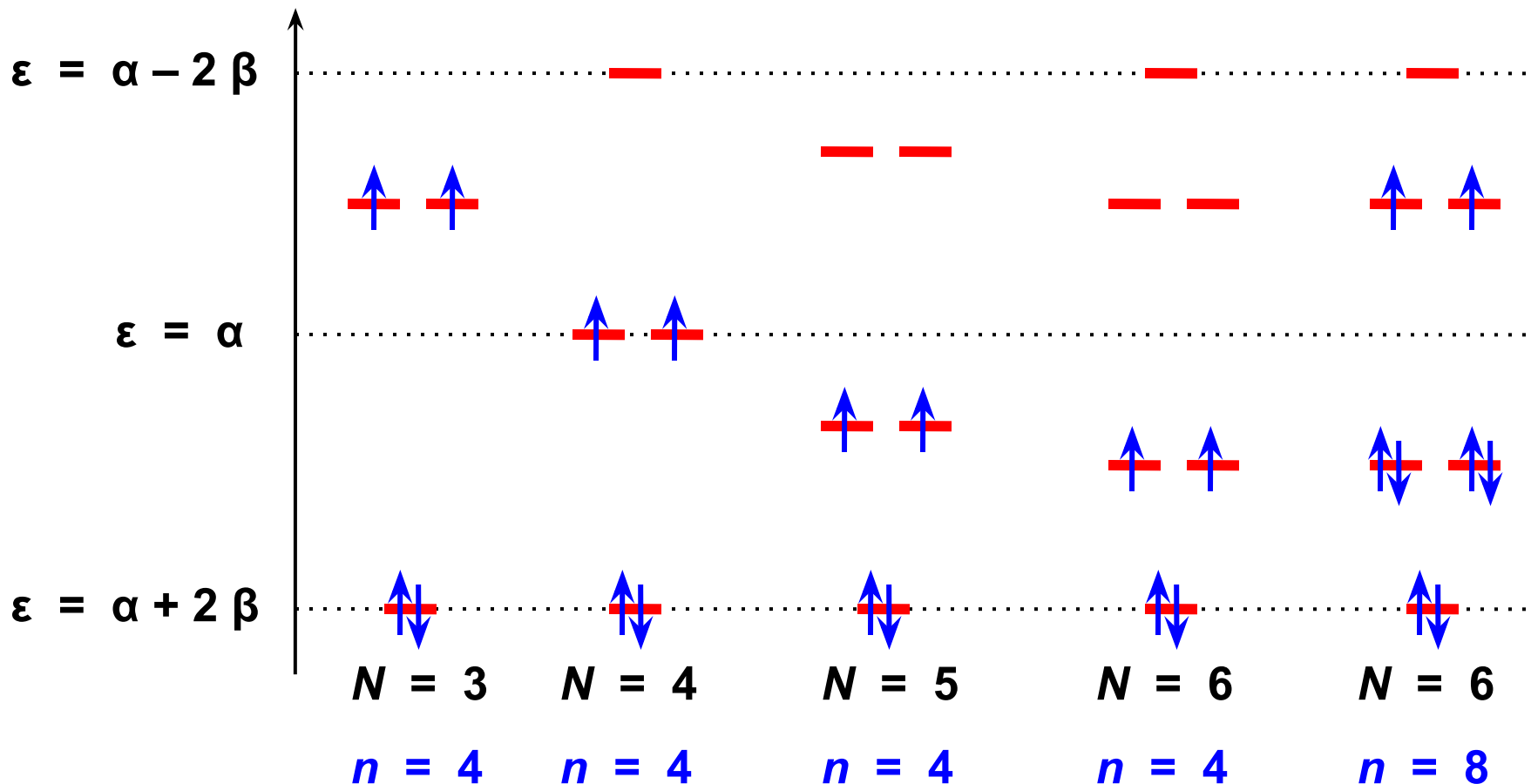
**Правило Хюккеля**

## Циклопропенил-катион



## Циклопентадиенил-анион

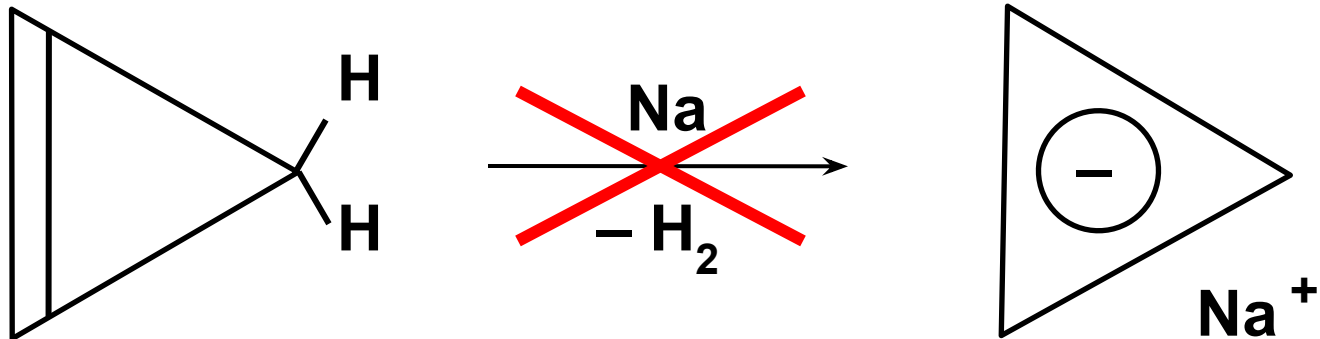




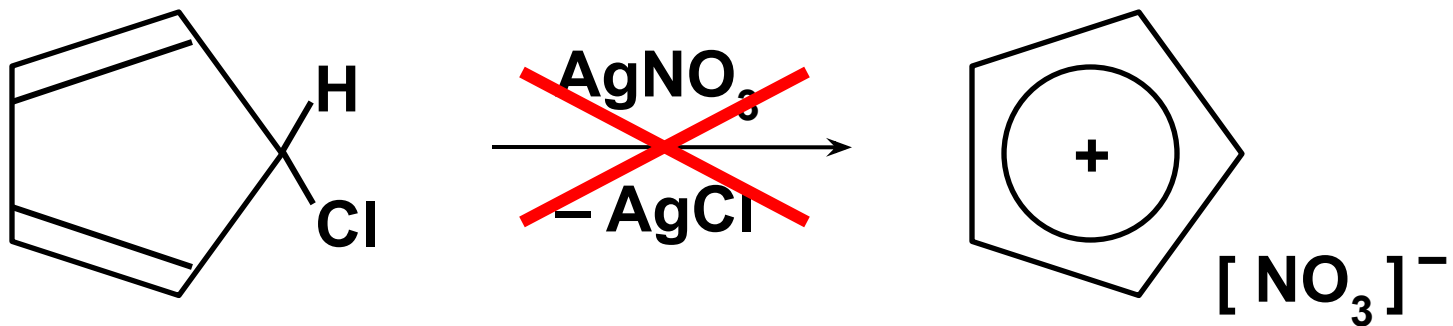
**АНТИАРОМАТИЧЕСКИЕ** структуры (по Хюккелю)

$$n = 4k \quad (\text{т.е. } n = 4, 8, 12, \dots)$$

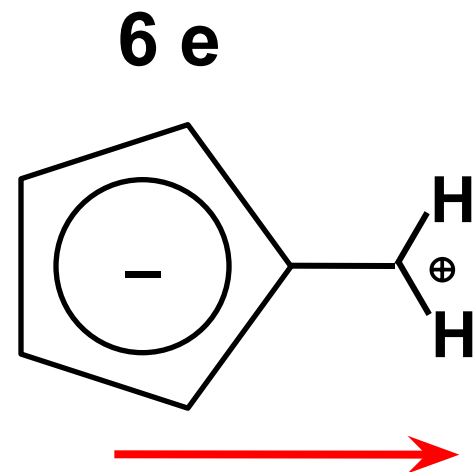
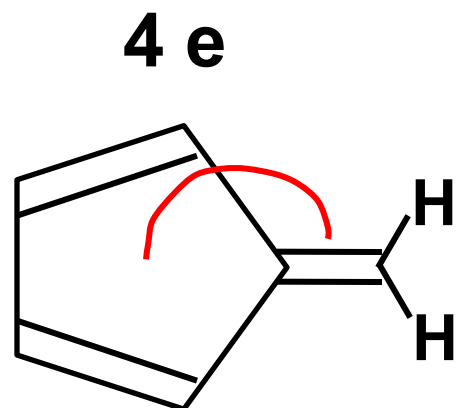
## Циклопропенил-анион



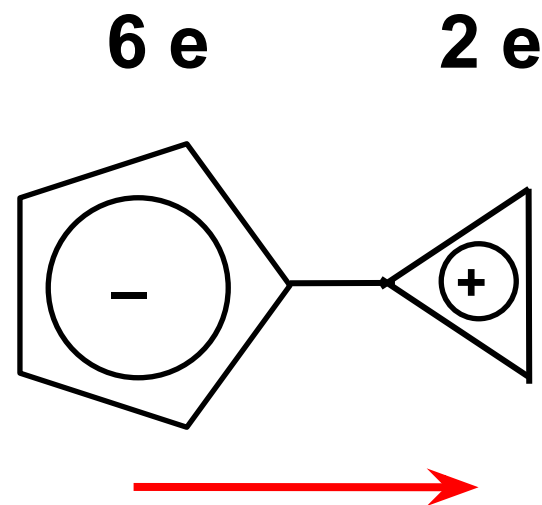
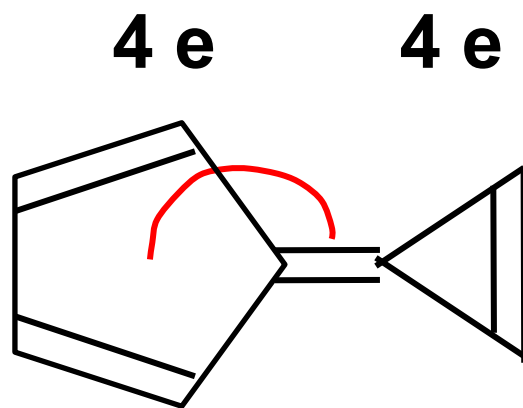
## Циклопентадиенил-анион



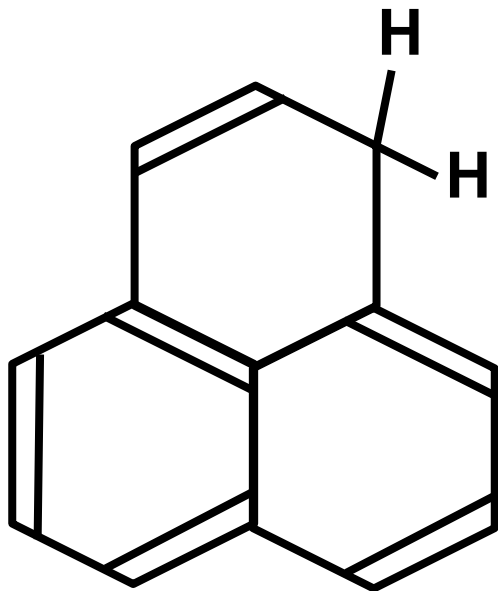
Фульвен



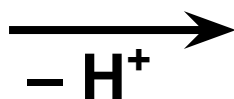
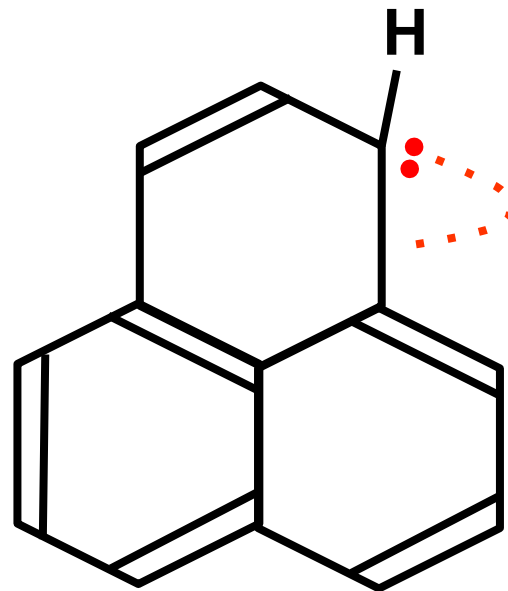
Калицен



**Не ароматическая  
молекула**



**Ароматический  
анион**

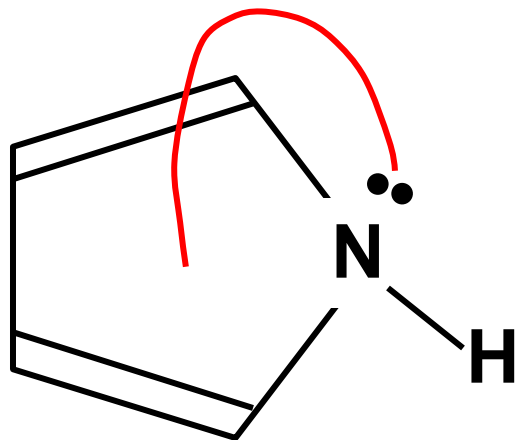


**В молекуле феналена имеется  
12 сопряженных  $\pi$ -  
электронов (не соответствует  
правилу Хюккеля)**

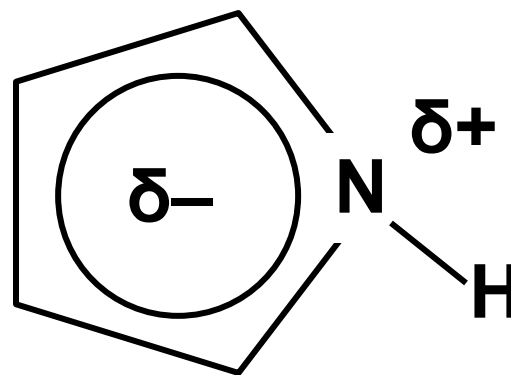
**В анионе феналена имеется 14  
сопряженных  $\pi$ -электронов  
(соответствует правилу  
Хюккеля)**



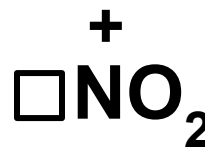
# Пиррол



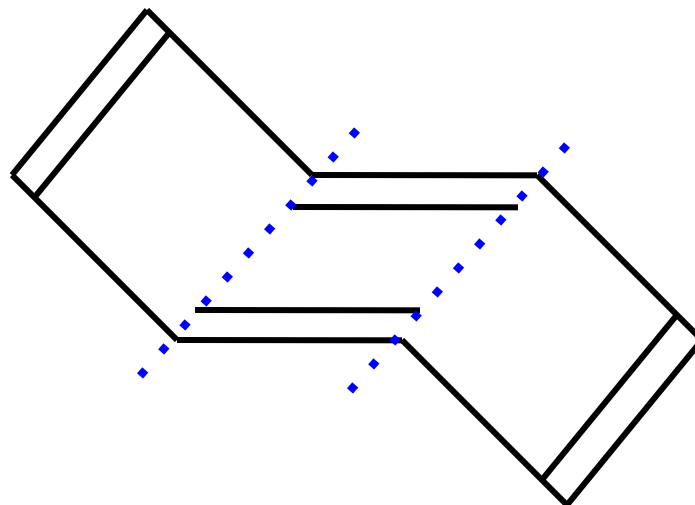
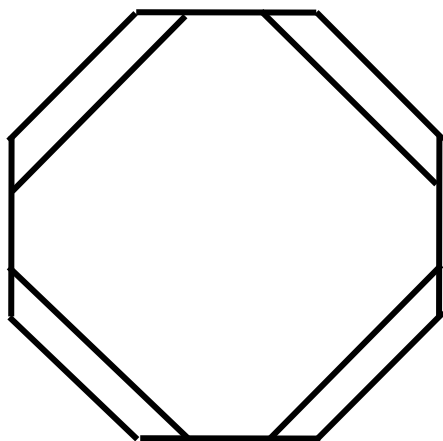
Нуклеофилы



Электрофилы



## Циклооктатетраен



**Изменение формы приводит к невозможности  
перекрывания p-АО.**

**В результате антиароматический характер  
исчезает, а реакционная способность снижается**



**АННУЛЕНА**

**АРОМАТИЧЕСКИЕ**

**АНТИАРОМАТИЧЕСКИЕ**

$$n = 4k + 2$$

$$n = 4k$$

(т.е.  $n = 2, 6, 10, \dots$ )

(т.е.  $n = 4, 8, 12, \dots$ )

**устойчивость**

**неустойчивость**

**низкая химическая  
активность**

**высокая химическая  
активность**

$$S = 0$$

$$S = 1$$

# Коэффициенты МО

$$C_{kv} = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp \left[ i \frac{2\pi kv}{N} \right]$$

(  $i$  — мнимая единица )

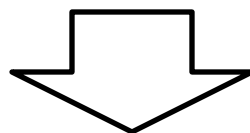
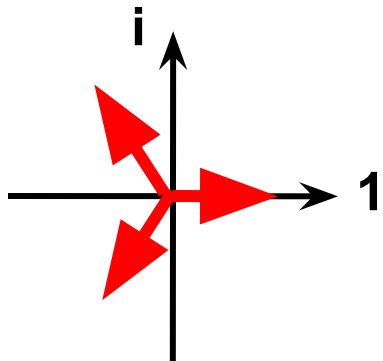
$v$  — номер атома  
 $k$  — номер МО  
 $N$  — число атомов  
в цикле

---

## Циклопропенил-катион

$$C_{kv} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{bmatrix} e_{i(2\pi/3)} & e_{i(4\pi/3)} & e_{i(6\pi/3)} \\ e_{i(4\pi/3)} & e_{i(8\pi/3)} & e_{i(12\pi/3)} \\ e_{i(6\pi/3)} & e_{i(12\pi/3)} & e_{i(18\pi/3)} \end{bmatrix} \begin{matrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \pi_3 \end{matrix}$$

$$C_{kv} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{bmatrix} e^{i(2\pi/3)} & e^{i(4\pi/3)} & e^{i(6\pi/3)} \\ e^{i(4\pi/3)} & e^{i(8\pi/3)} & e^{i(12\pi/3)} \\ e^{i(6\pi/3)} & e^{i(12\pi/3)} & e^{i(18\pi/3)} \end{bmatrix} \begin{matrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \pi_3 \end{matrix}$$



$$C_{kv} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{bmatrix} e^{i(2\pi/3)} & e^{i(-2\pi/3)} & 1 \\ e^{i(-2\pi/3)} & e^{i(2\pi/3)} & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \pi_3 \end{matrix}$$

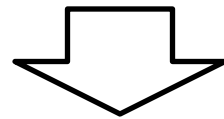
$$C_{kv} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} e^{i(2\pi/3)} & e^{i(-2\pi/3)} & 1 \\ e^{i(-2\pi/3)} & e^{i(2\pi/3)} & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \pi_3 \end{matrix}$$

$$\pi^+ = 1/\sqrt{2} (\pi_1 + \pi_2)$$

$$\pi^- = 1/\sqrt{2} (\pi_1 - \pi_2)$$

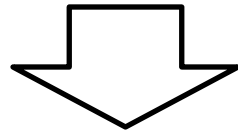
$$C_{kv} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} \sqrt{2} \sin(2\pi/3) & -\sqrt{2} \sin(2\pi/3) & 0 \\ \sqrt{2} \cos(2\pi/3) & \sqrt{2} \cos(2\pi/3) & \sqrt{2} \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \pi^- \\ \pi^+ \\ \pi_3 \end{matrix}$$

$$C_{kv} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} \sqrt{2} \sin(2\pi/3) & -\sqrt{2} \sin(2\pi/3) & 0 \\ \sqrt{2} \cos(2\pi/3) & \sqrt{2} \cos(2\pi/3) & \sqrt{2} \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \pi^- \\ \pi^+ \\ \pi_3 \end{matrix}$$



$$C_{kv} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} \sqrt{2}\sqrt{3}/2 & -\sqrt{2}\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 & \sqrt{2} \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \pi^- \\ \pi^+ \\ \pi_3 \end{matrix}$$

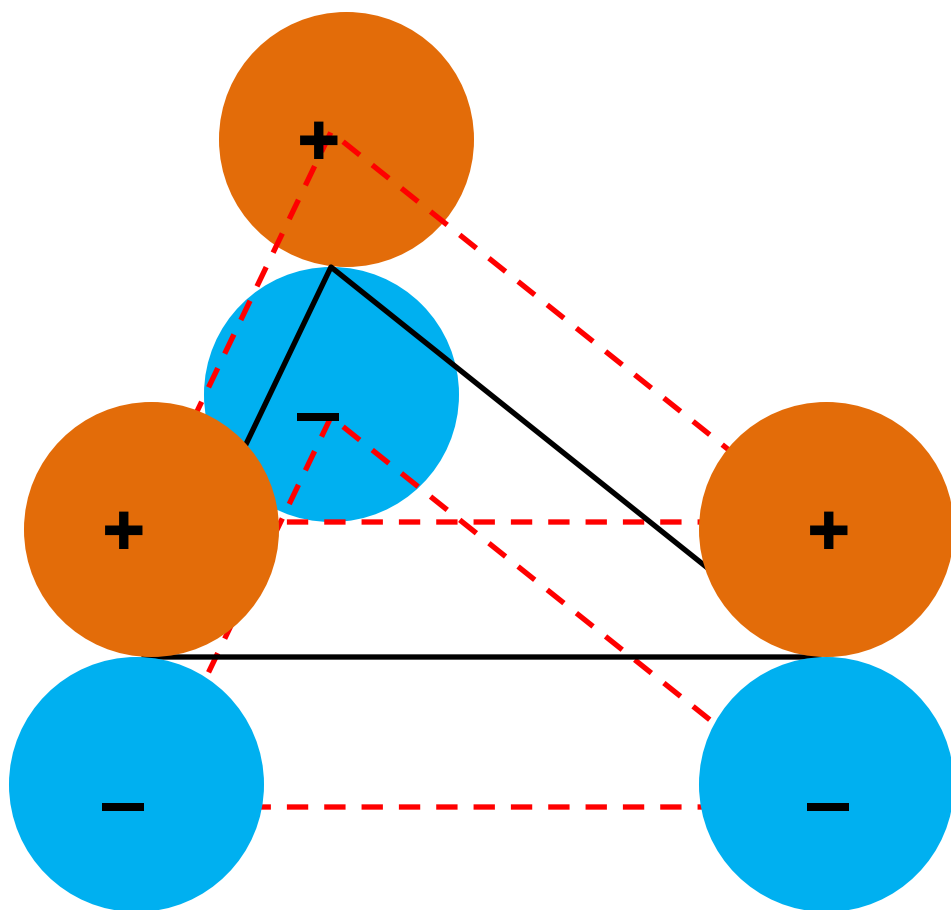
$$C_{kv} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{2}\sqrt{3}/2 & -\sqrt{2}\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 & \sqrt{2} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} \pi^- \\ \pi^+ \\ \pi_3 \end{matrix}$$



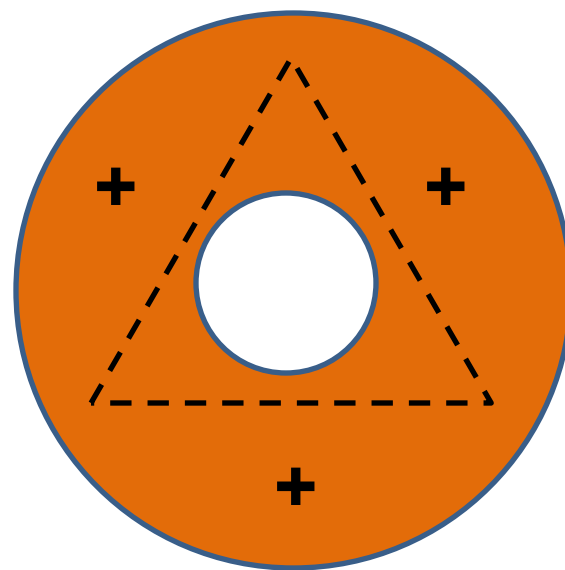
$$C_{kv} = \begin{pmatrix} \sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 & 0 \\ -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & \sqrt{2}/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \begin{matrix} \pi^- \\ \pi^+ \\ \pi_3 \end{matrix}$$



$$C_{kv} = \begin{bmatrix} 0,707 & -0,707 & 0 \\ -0,408 & -0,408 & 0,816 \\ 0,577 & 0,577 & 0,577 \end{bmatrix} \begin{matrix} \pi^- \\ \pi^+ \\ \pi_3 \end{matrix}$$

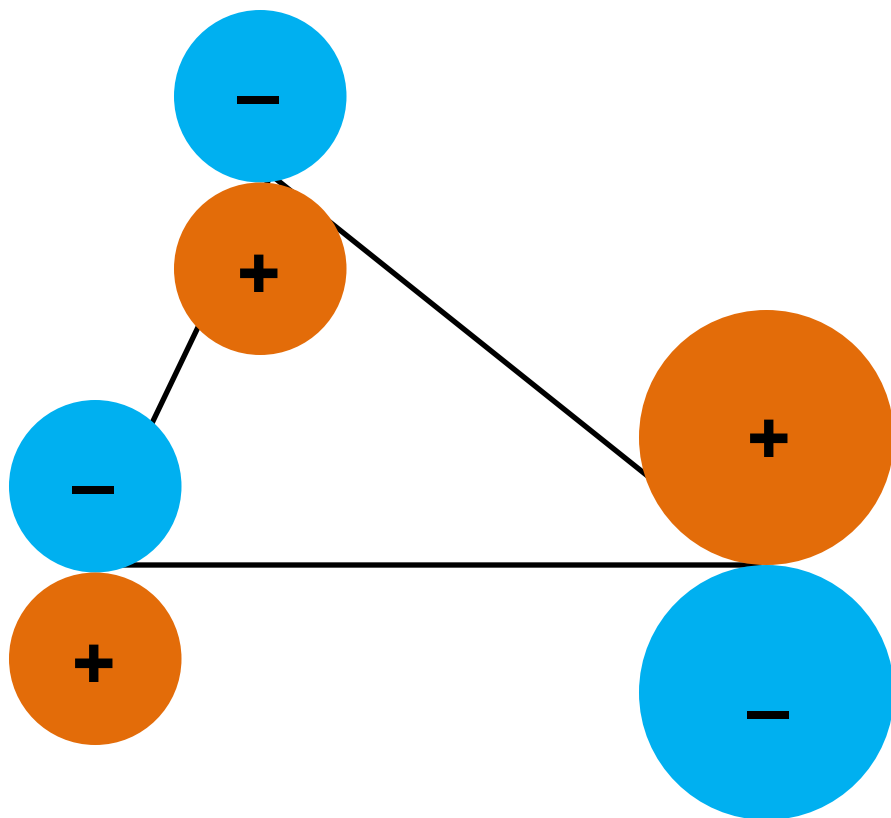


Вид сверху

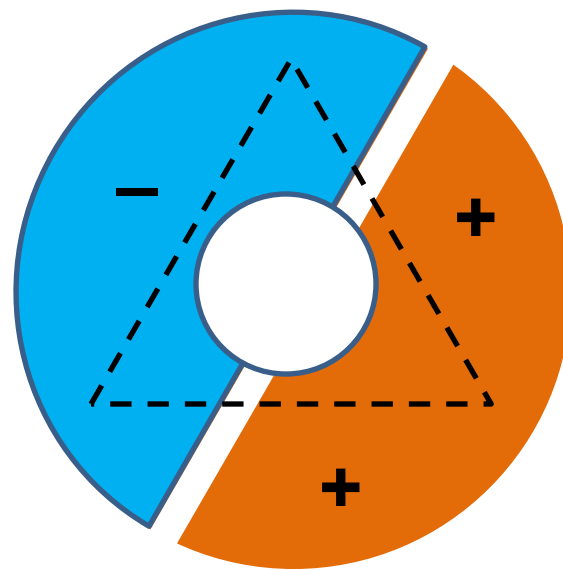


Нет узлов

$$C_{kv} = \begin{bmatrix} 0,707 & -0,707 & 0 \\ -0,408 & -0,408 & 0,816 \\ 0,577 & 0,577 & 0,577 \end{bmatrix} \begin{matrix} \pi^- \\ \pi^+ \\ \pi_3 \end{matrix}$$

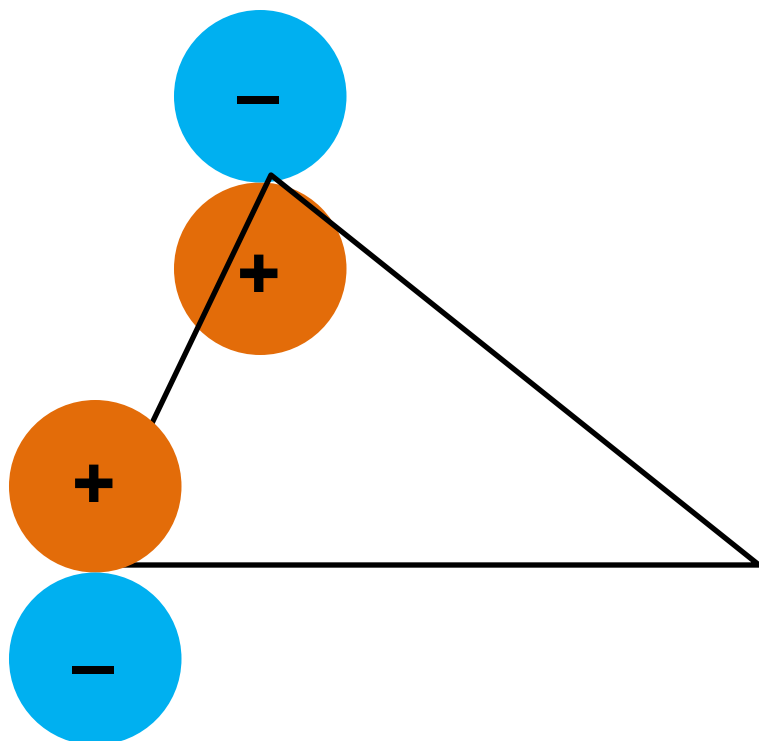


Вид сверху

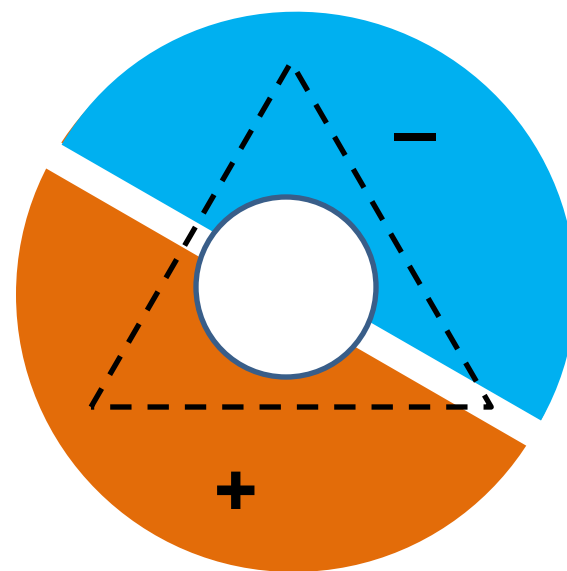


1 узел

$$C_{kv} = \begin{bmatrix} 0,707 & -0,707 & 0 \\ -0,408 & -0,408 & 0,816 \\ 0,577 & 0,577 & 0,577 \end{bmatrix} \begin{matrix} \pi^- \\ \pi^+ \\ \pi_3 \end{matrix}$$

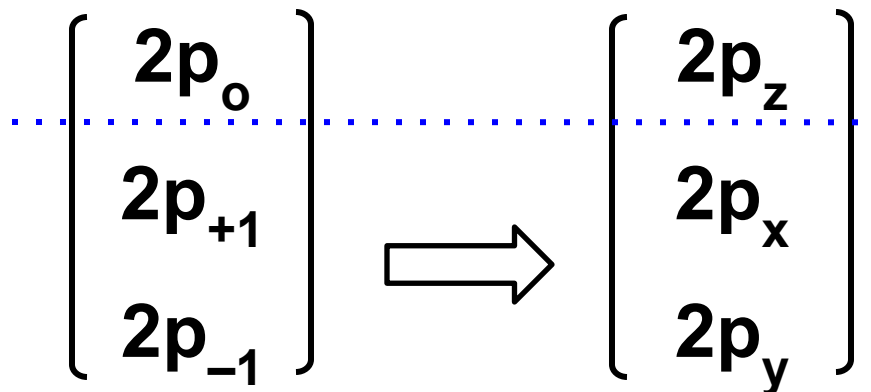


Вид сверху



1 узел

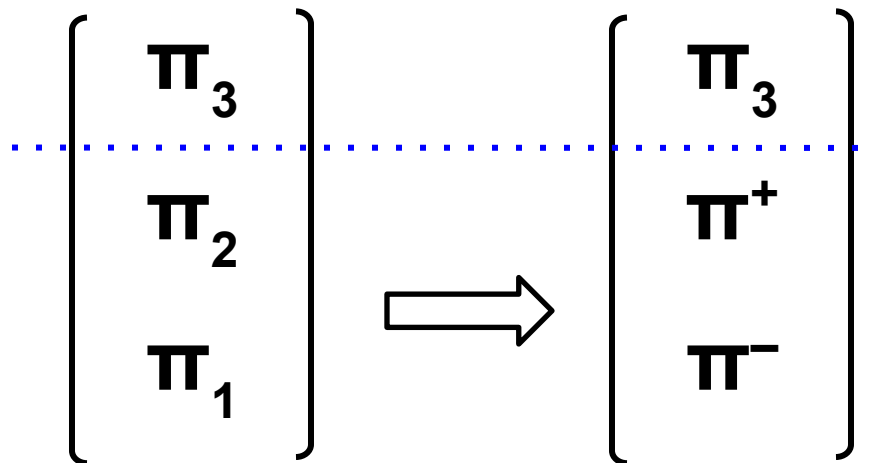
**Атомные  
орбитали**



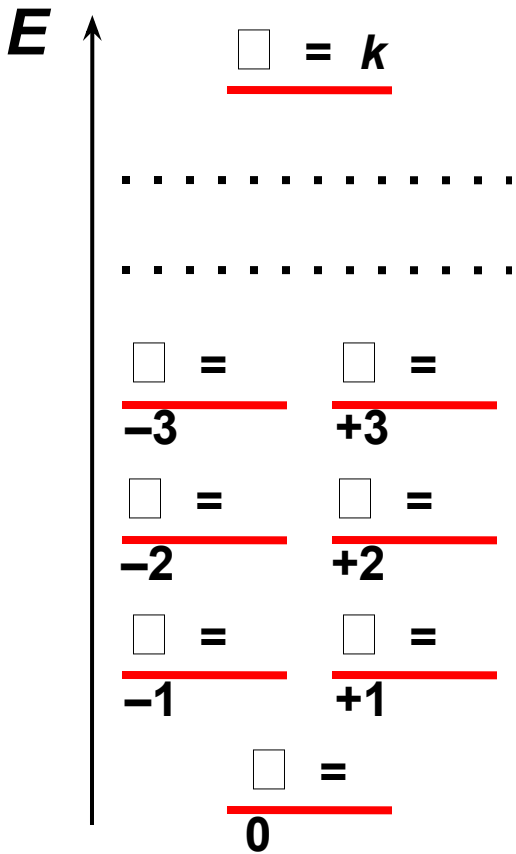
**Комплексный  
базис**

**Действительный  
базис**

**Молекулярные  
орбитали**



# Процедура преобразования к действительному базису возможна для любого аннулена



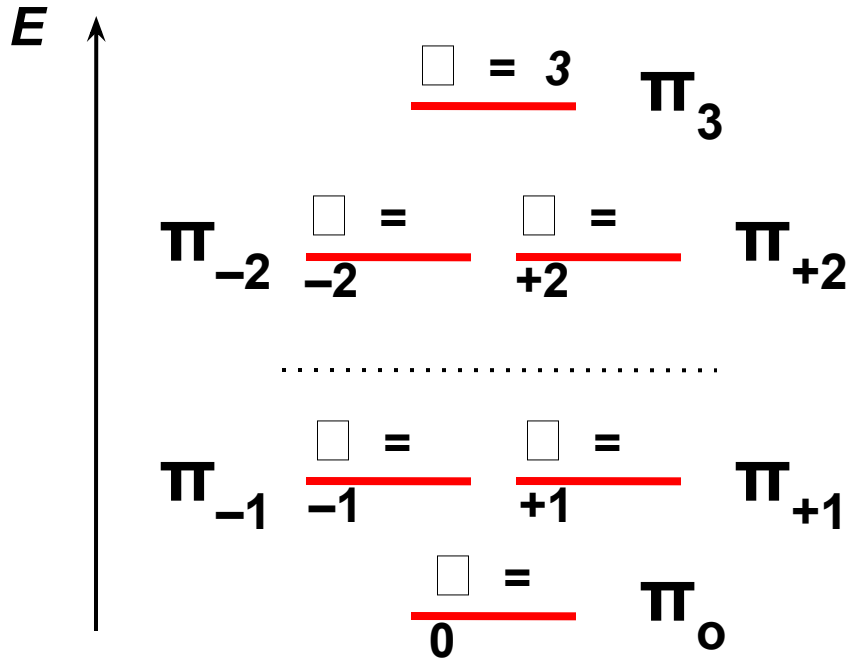
$$C_{k,v} = (-1)^{(v-1)} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

$$C_{-\square,v} = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin \left[ \frac{2\pi \square v}{N} \right]$$

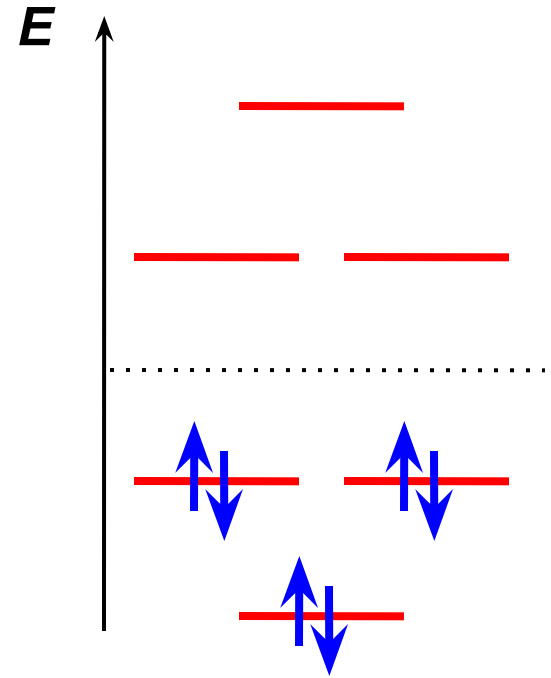
$$C_{+\square,v} = \sqrt{\frac{2}{N}} \cos \left[ \frac{2\pi \square v}{N} \right]$$

$$C_{0,v} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

# Бензол

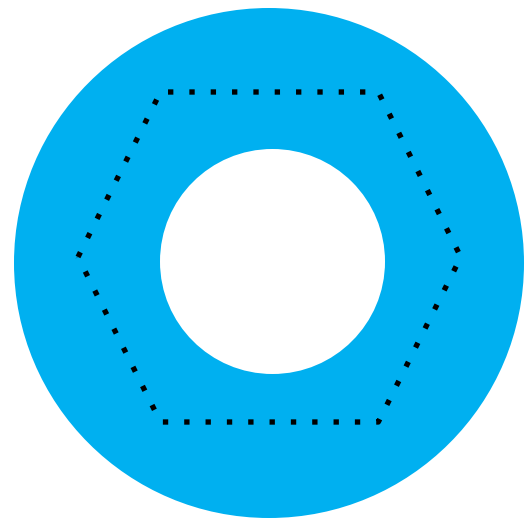
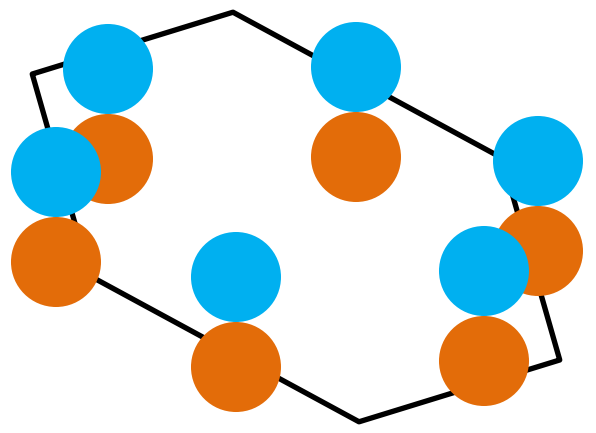


Энергетическая  
диаграмма



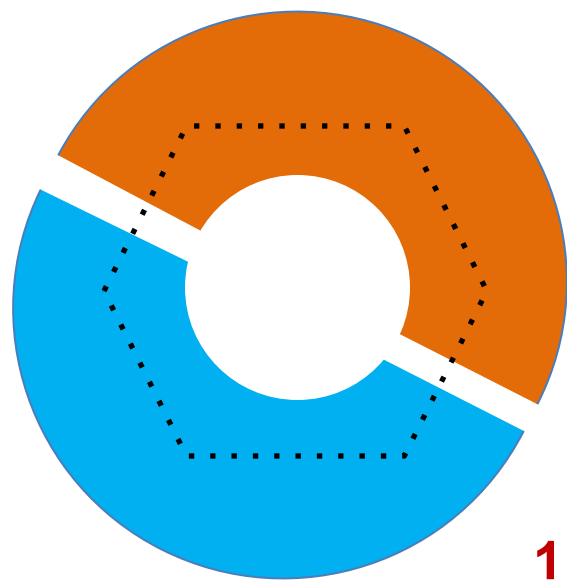
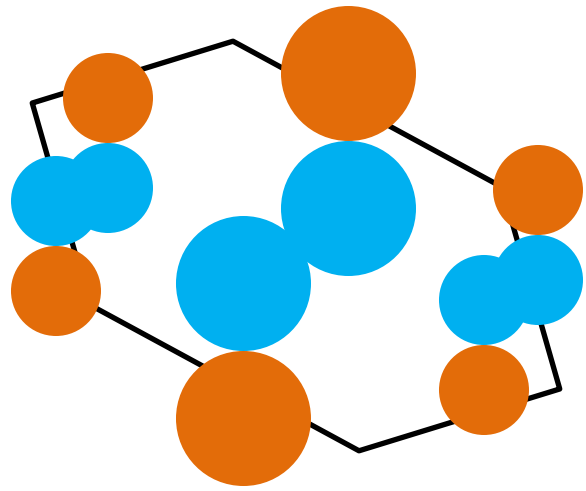
Электронная  
конфигурация

$$\begin{pmatrix} \pi_3 \\ \pi_{-2} \\ \pi_{+2} \\ \pi_{-1} \\ \pi_{+1} \\ \pi_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} .41 & -.41 & .41 & -.41 & .41 & -.41 \\ .50 & -.50 & 0 & .50 & -.50 & 0 \\ -.29 & -.29 & .58 & -.29 & -.29 & .58 \\ .50 & .50 & 0 & -.50 & -.50 & 0 \\ .29 & -.29 & .58 & .29 & -.29 & .58 \\ .41 & .41 & .41 & .41 & .41 & .41 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \\ \rho_4 \\ \rho_5 \\ \rho_6 \end{pmatrix}$$



**Нет узлов**

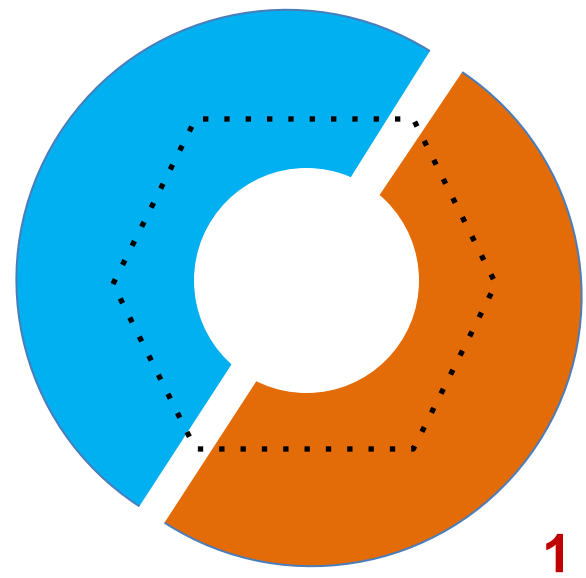
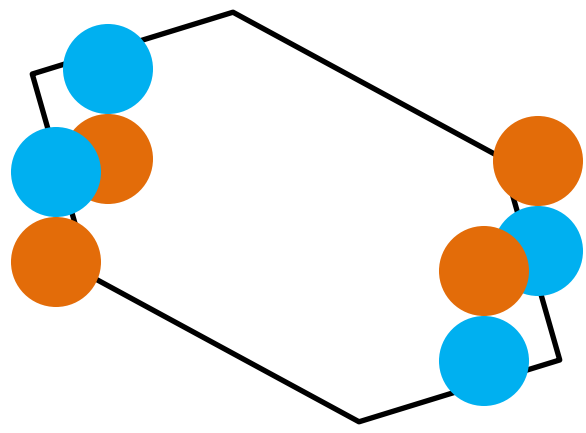
$$\begin{bmatrix} \pi_3 \\ \pi_{-2} \\ \pi_{+2} \\ \pi_{-1} \\ \pi_{+1} \\ \pi_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} .41 & -.41 & .41 & -.41 & .41 & -.41 \\ .50 & -.50 & 0 & .50 & -.50 & 0 \\ -.29 & -.29 & .58 & -.29 & -.29 & .58 \\ .50 & .50 & 0 & -.50 & -.50 & 0 \\ .29 & -.29 & -.58 & -.29 & .29 & .58 \\ .41 & .41 & .41 & .41 & .41 & .41 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \\ \rho_4 \\ \rho_5 \\ \rho_6 \end{bmatrix}$$



1 узел

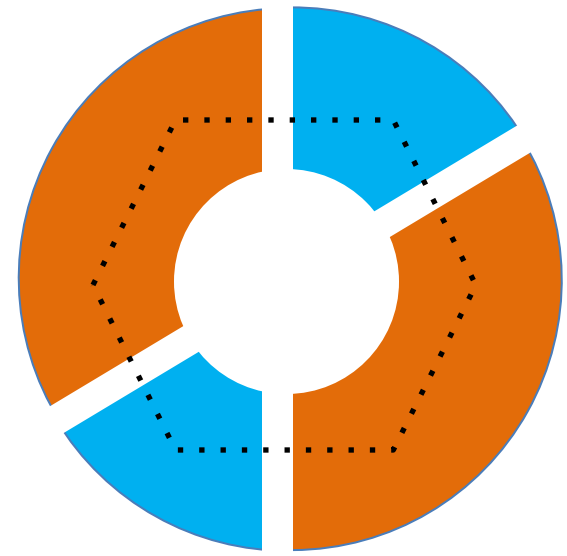
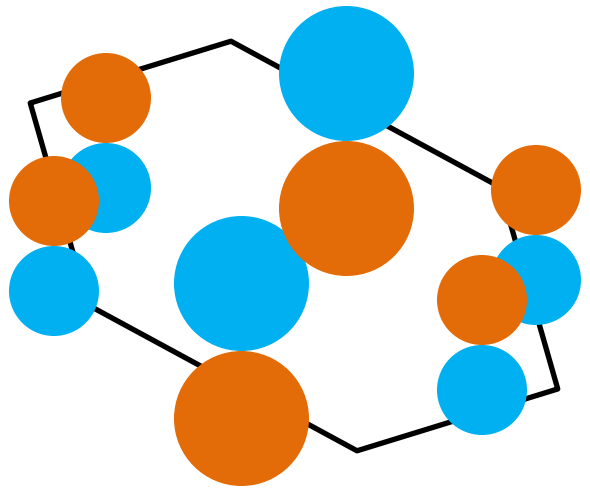


$$\begin{bmatrix} \pi_3 \\ \pi_{-2} \\ \pi_{+2} \\ \pi_{-1} \\ \pi_{+1} \\ \pi_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} .41 & -.41 & .41 & -.41 & .41 & -.41 \\ .50 & -.50 & 0 & .50 & -.50 & 0 \\ -.29 & -.29 & .58 & -.29 & -.29 & .58 \\ .50 & .50 & 0 & -.50 & -.50 & 0 \\ .29 & -.29 & -.58 & -.29 & .29 & .58 \\ .41 & .41 & .41 & .41 & .41 & .41 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \\ \rho_4 \\ \rho_5 \\ \rho_6 \end{bmatrix}$$



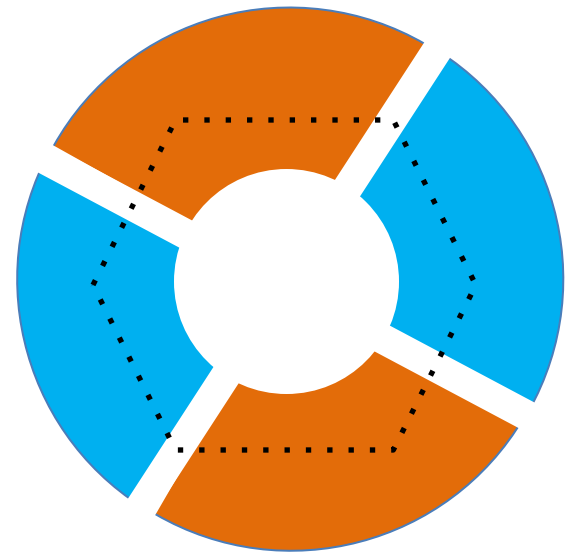
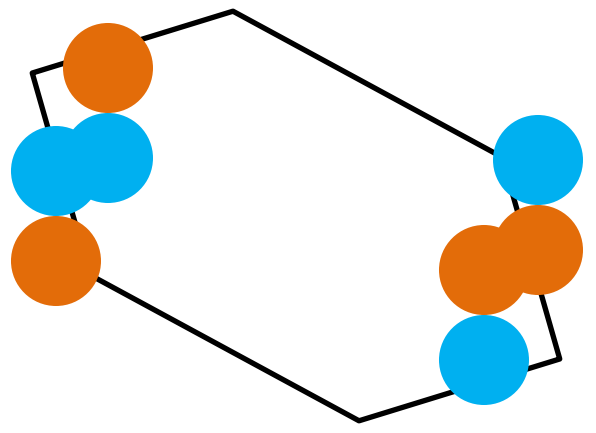
1 узел

$$\begin{pmatrix} \pi_3 \\ \pi_{-2} \\ \pi_{+2} \\ \pi_{-1} \\ \pi_{+1} \\ \pi_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} .41 & -.41 & .41 & -.41 & .41 & -.41 \\ .50 & -.50 & 0 & .50 & -.50 & 0 \\ \color{red}{-.29} & \color{red}{-.29} & \color{red}{.58} & \color{red}{-.29} & \color{red}{-.29} & \color{red}{.58} \\ .50 & .50 & 0 & -.50 & -.50 & 0 \\ .29 & -.29 & -.58 & -.29 & .29 & .58 \\ .41 & .41 & .41 & .41 & .41 & .41 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \\ \rho_4 \\ \rho_5 \\ \rho_6 \end{pmatrix}$$



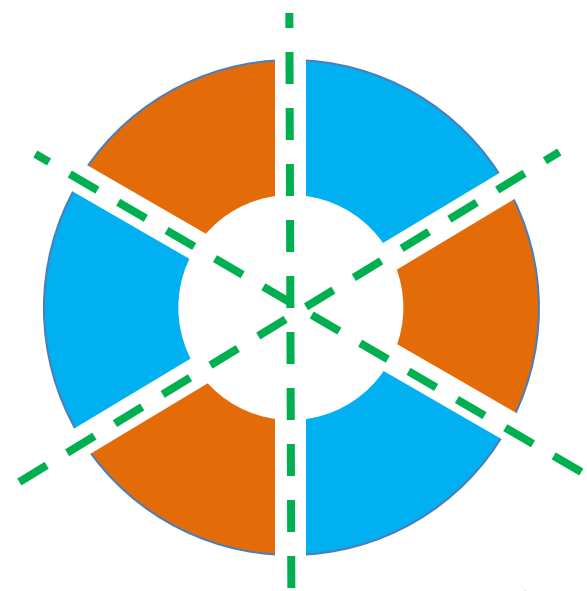
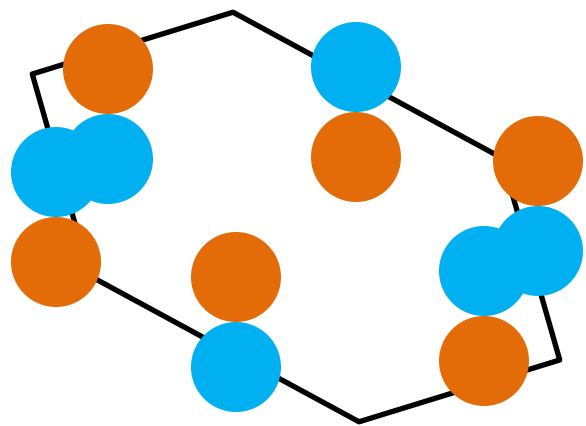
**2 узла**

$$\begin{bmatrix} \pi_3 \\ \pi_{-2} \\ \pi_{+2} \\ \pi_{-1} \\ \pi_{+1} \\ \pi_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} .41 & -.41 & .41 & -.41 & .41 & -.41 \\ .50 & -.50 & 0 & .50 & -.50 & 0 \\ -.29 & -.29 & .58 & -.29 & -.29 & .58 \\ .50 & .50 & 0 & -.50 & -.50 & 0 \\ .29 & -.29 & -.58 & -.29 & .29 & .58 \\ .41 & .41 & .41 & .41 & .41 & .41 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \\ \rho_4 \\ \rho_5 \\ \rho_6 \end{bmatrix}$$

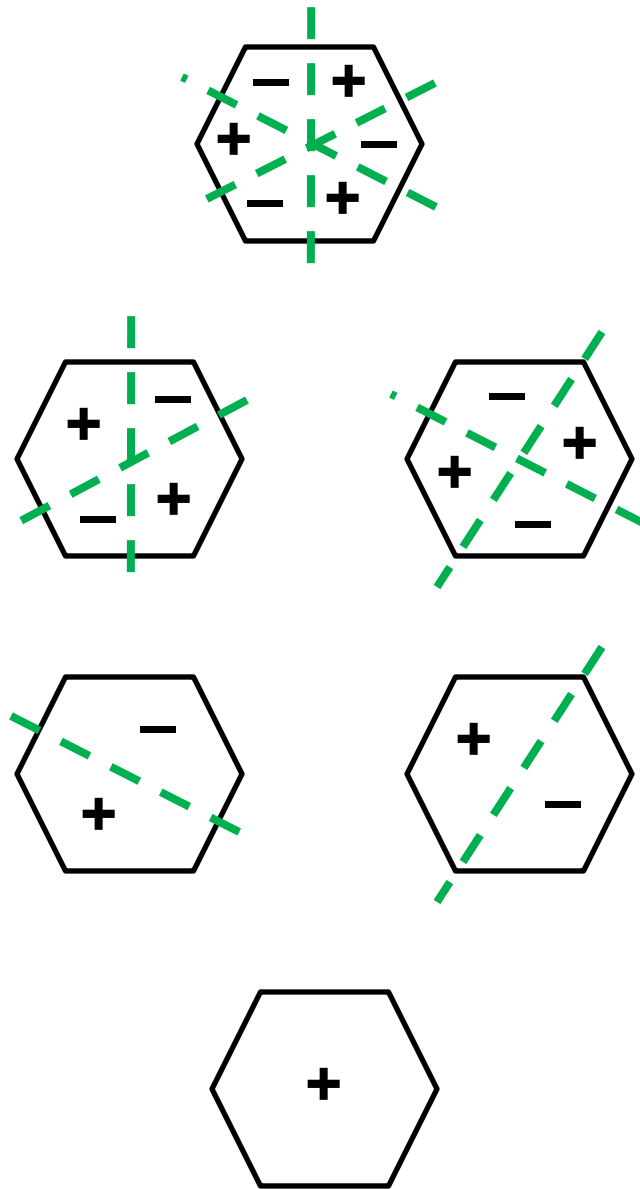
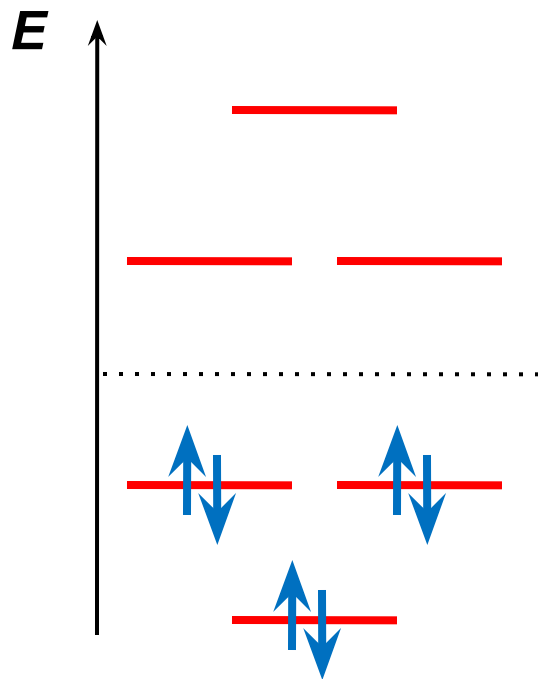


2 узла

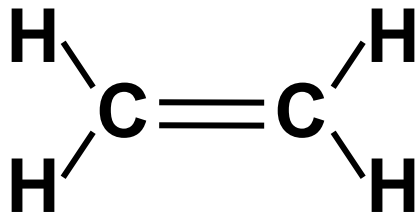
$$\begin{pmatrix} \pi_3 \\ \pi_{-2} \\ \pi_{+2} \\ \pi_{-1} \\ \pi_{+1} \\ \pi_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} .41 & -.41 & .41 & -.41 & .41 & -.41 \\ .50 & -.50 & 0 & .50 & -.50 & 0 \\ -.29 & -.29 & .58 & -.29 & -.29 & .58 \\ .50 & .50 & 0 & -.50 & -.50 & 0 \\ .29 & -.29 & -.58 & -.29 & .29 & .58 \\ .41 & .41 & .41 & .41 & .41 & .41 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \\ \rho_4 \\ \rho_5 \\ \rho_6 \end{pmatrix}$$



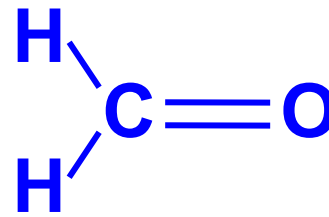
3 узла



# Гетероатомные молекулы



Этилен



Формальдегид

$$\begin{cases} \pi_1 = C_{11} p_{C1} + C_{12} p_{C2} \\ \pi_2 = C_{21} p_{C1} + C_{22} p_{C2} \end{cases}$$

Уравнение Хюккеля

$$\begin{bmatrix} X & 1 \\ 1 & X \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = 0$$

$$\begin{cases} \pi_1 = C_{11} p_C + C_{12} p_O \\ \pi_2 = C_{21} p_C + C_{22} p_O \end{cases}$$

Уравнение Хюккеля

$$\begin{bmatrix} X & 1 \\ 1 & X+1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = 0$$

## Характеристическое уравнение

$$X^2 - 1 = 0$$

$$X_1 = +1$$

$$X_2 = -1$$

---

$$\Sigma X_i = 0$$

$$X^2 + X - 1 = 0$$

$$X_1 = +0,618$$

$$X_2 = -1,618$$

---

$$\Sigma X_i = -1$$

## Орбитальные энергии

$$\epsilon_1 = \alpha - \beta$$

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

$$\epsilon_1 = \alpha - 0,618 \beta$$

$$\epsilon_2 = \alpha + 1,618 \beta$$

## Коэффициенты МО

$$\begin{bmatrix} X & 1 \\ 1 & X+1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = 0$$

$$C_1 \cdot X + C_2 = 0$$

$$C_1 + C_2 \cdot X + C_2 = 0$$

---

При  $X = +0,618$

$$0,618 C_1 + C_2 = 0$$

$$C_2 = -0,618 C_1$$

При  $X = -1,618$

$$-1,618 C_1 + C_2 = 0$$

$$C_2 = 1,618 C_1$$

---

$$\Pi_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ -0,618 \end{bmatrix}$$

$$\Pi_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1,618 \end{bmatrix}$$



## Атомно-молекулярная матрица

**этилен**

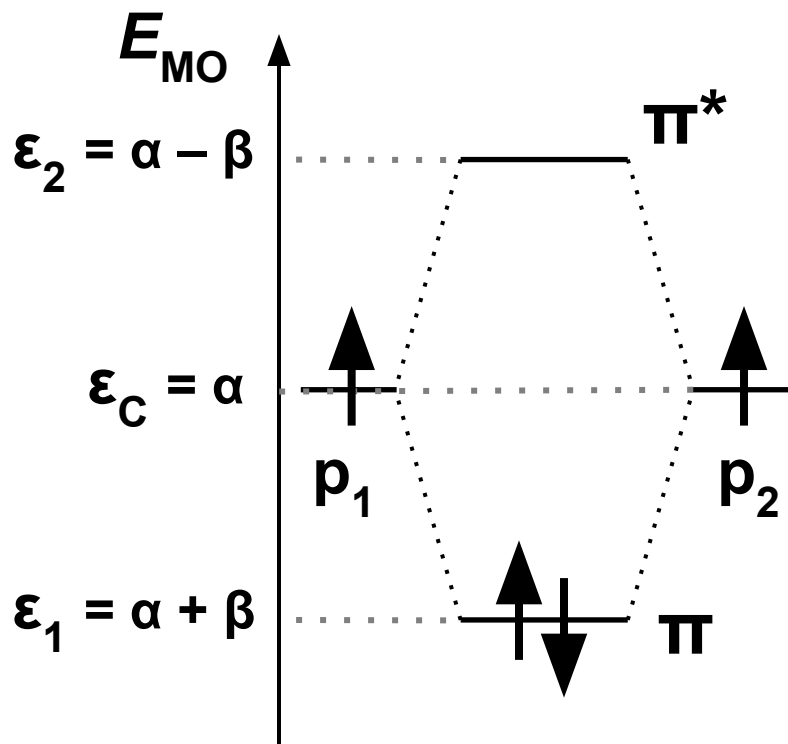
$$\begin{bmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,707 & -0,707 \\ 0,707 & 0,707 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \end{bmatrix}$$

---

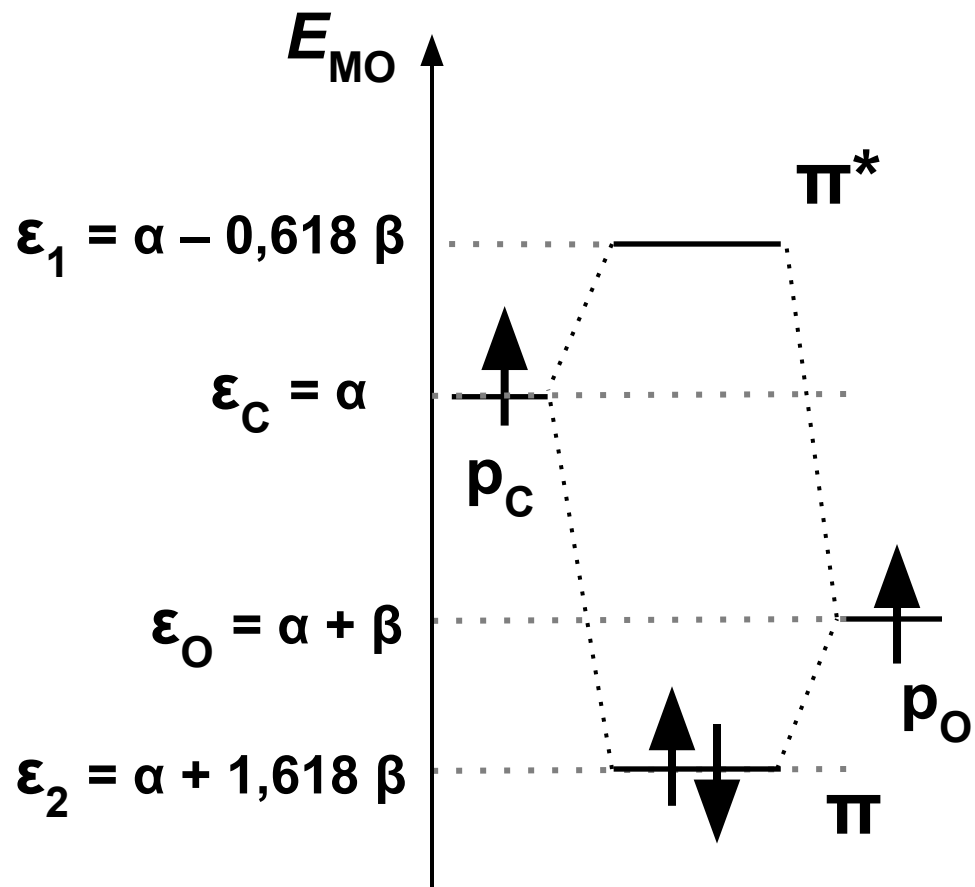
**формальдегид**

$$\begin{bmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,851 & -0,526 \\ 0,526 & 0,851 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_C \\ p_O \end{bmatrix}$$

# Корреляционная диаграмма

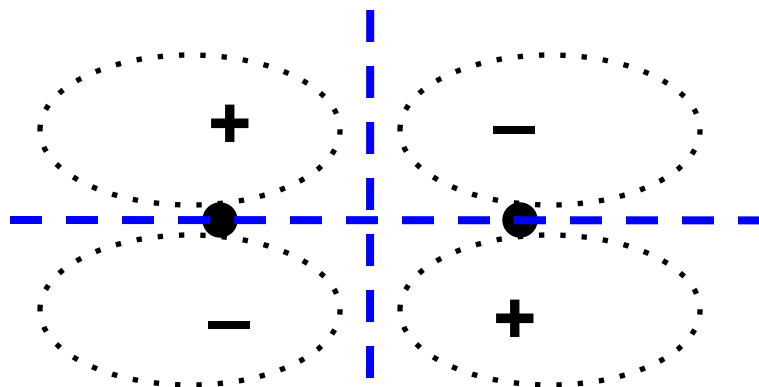


$$\Delta E = 2\beta$$

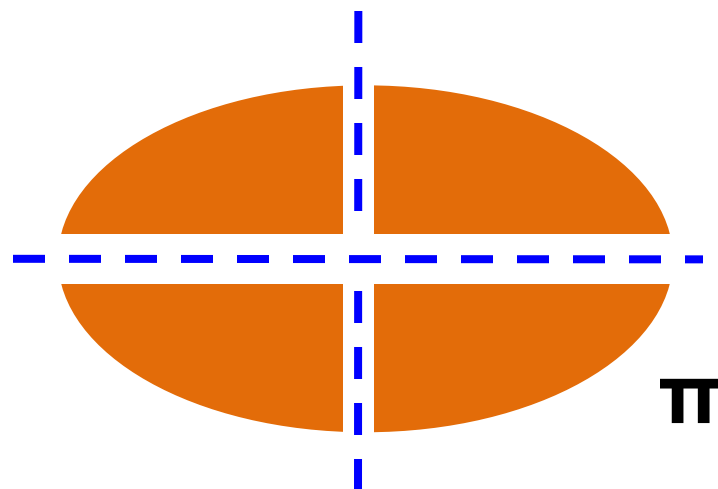


$$\Delta E = 2,336\beta$$

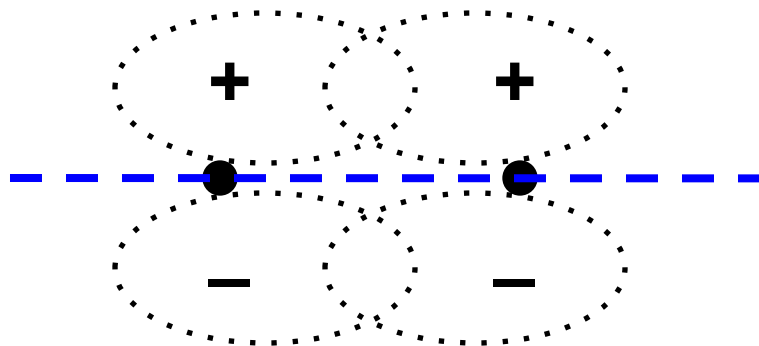
# ЭТИЛЕН



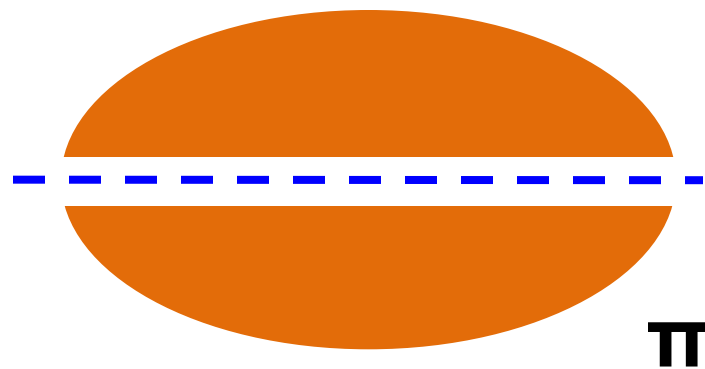
Орбиталь  $\pi^*$



Электронное облако  $\pi^*$

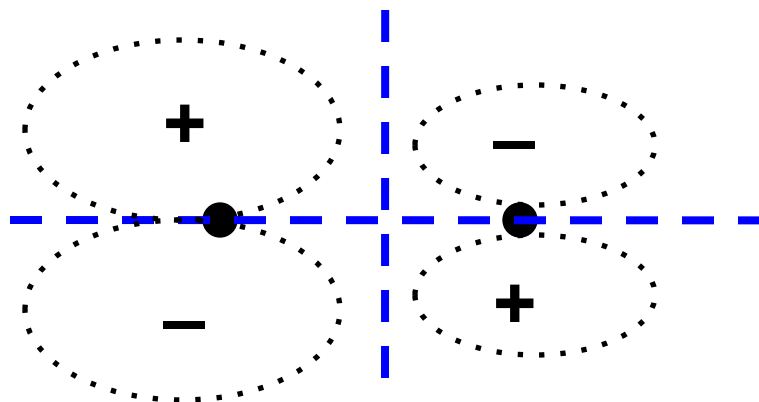


Орбиталь  $\pi$

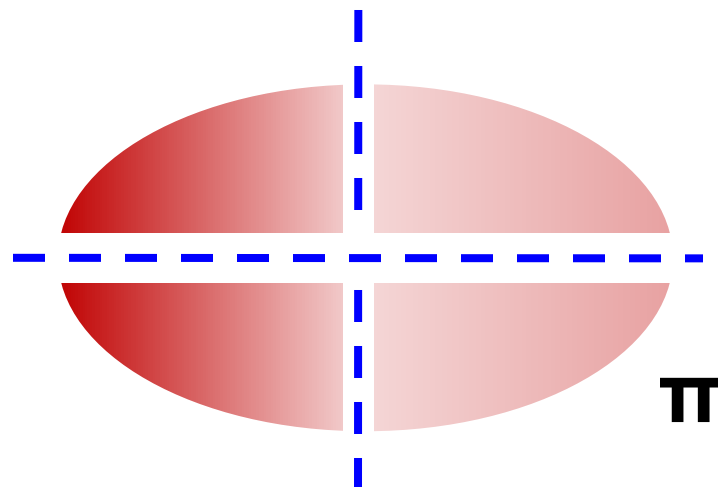


Электронное облако  $\pi_1$

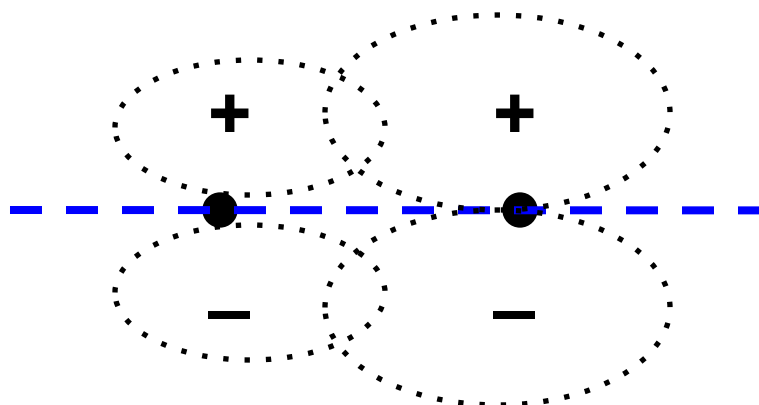
# ФОРМАЛЬДЕГИД



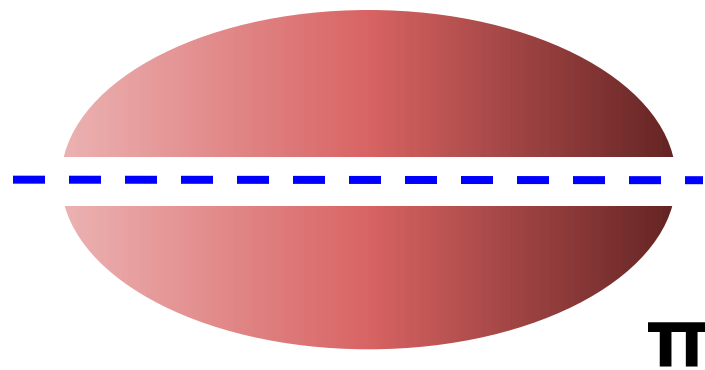
Орбиталь  $\pi^*$



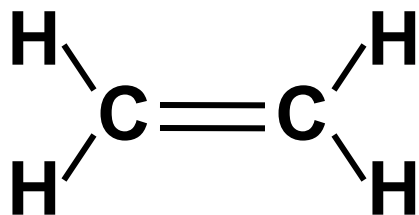
Электронное облако<sup>2</sup>



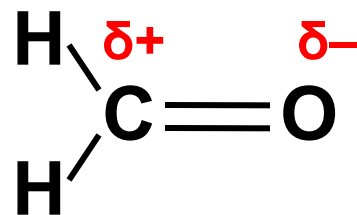
Орбиталь  $\pi$



Электронное облако<sub>1</sub>



Неполярная молекула



Полярная молекула

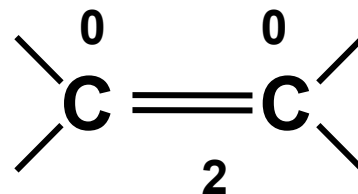
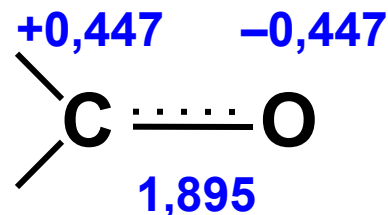
$$\begin{bmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,851 & -0,526 \\ 0,526 & 0,851 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \end{bmatrix}$$

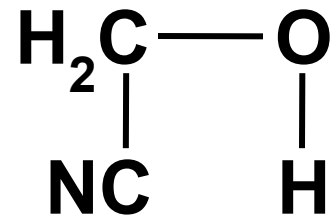
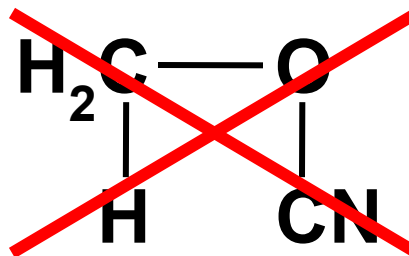
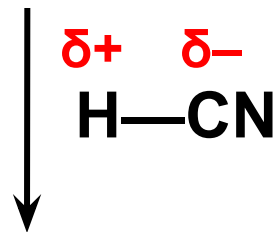
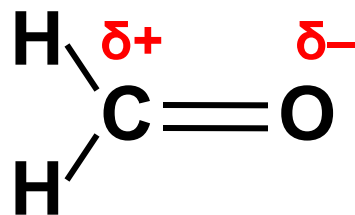
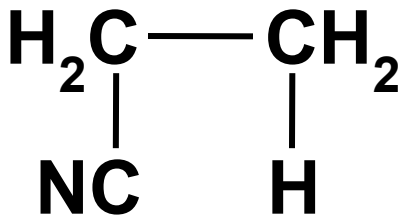
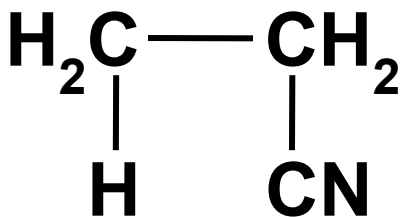
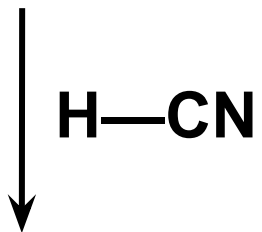
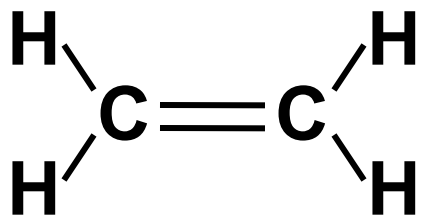
$$N_C = (0,526)^2 + (0,526)^2 = 0,553$$

$$N_O = (0,851)^2 + (0,851)^2 = 1,447$$

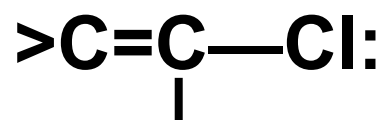
$$P_{CO} = 2 \cdot (0,526 \cdot 0,851) = 0,895$$

Молекулярная  
диаграмма

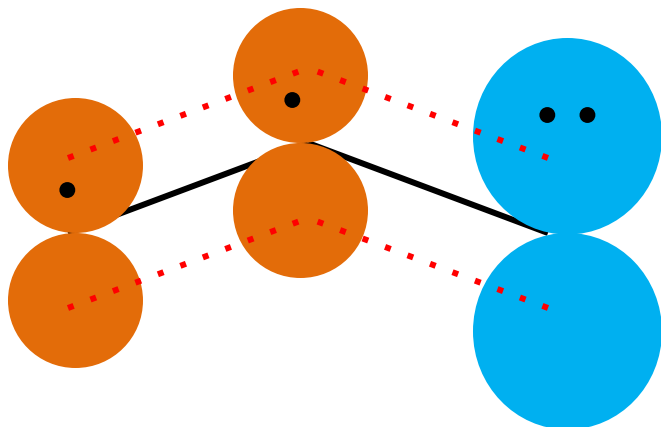




# Винилхлорид



$$h = 2,0 \quad K = 0,4$$



$$\begin{pmatrix} X & 1 & 0 \\ 1 & X & 0,4 \\ 0 & 0,4 & X+2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = 0$$

$$\text{Det} = X^3 + 2X^2 - 1,16X - 2 = 0$$

$$X = \begin{cases} 1,027 \\ -0,928 \\ -2,099 \end{cases}$$

$$\varepsilon = \begin{cases} \alpha - 1,027 \beta \\ \alpha + 0,928 \beta \\ \alpha + 2,099 \beta \end{cases}$$

$$\mathbf{\Pi} = \begin{matrix} & \mathbf{C}_1 & \mathbf{C}_2 & \mathbf{CI} & & \mathbf{v} \\ \left( \begin{array}{ccc} 0,695 & -0,713 & 0,094 \\ 0,710 & 0,659 & -0,246 \\ 0,113 & 0,238 & 0,965 \end{array} \right) & \left( \begin{array}{c} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{array} \right) & \begin{array}{c} 0 \\ 2 \\ 2 \end{array} \end{matrix}$$

$$n_{C_1} = 1,035 \quad n_o = 1 \quad Q = -0,035$$

$$n_{C_2} = 0,983 \quad n_o = 1 \quad Q = +0,017$$

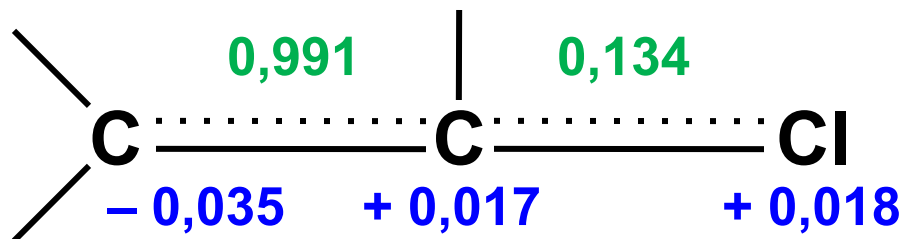
$$n_{CI} = 1,982 \quad n_o = 2 \quad Q = +0,018$$

$$P_{C-C} = 0,991$$

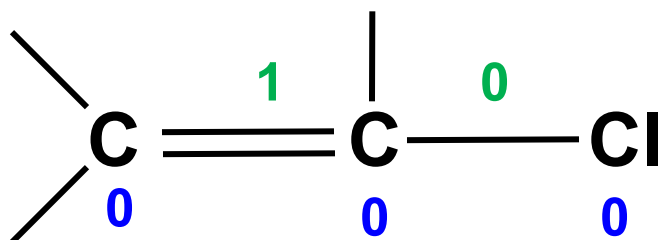
$$P_{C-CI} = 0,134$$



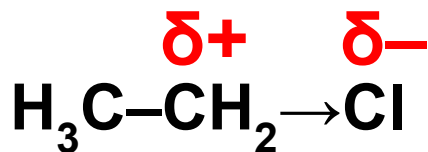
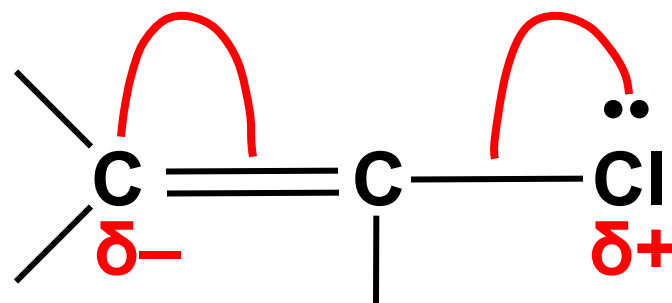
## Молекулярная диаграмма



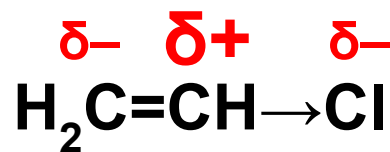
## Классическая формула



## $n, \pi$ – сопряжение



+12,3 °C

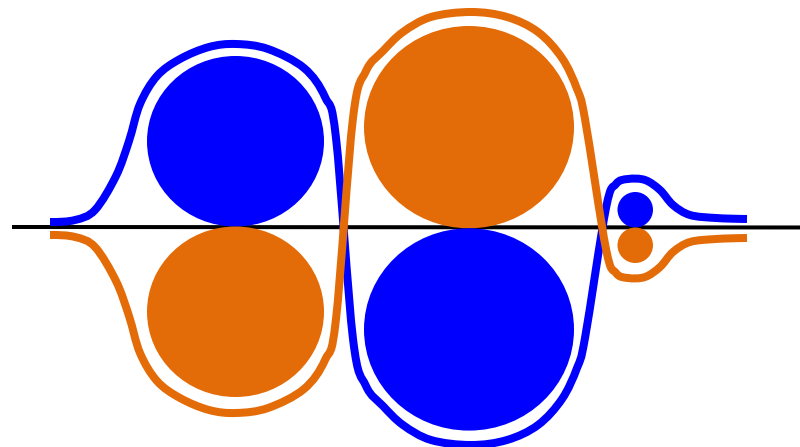
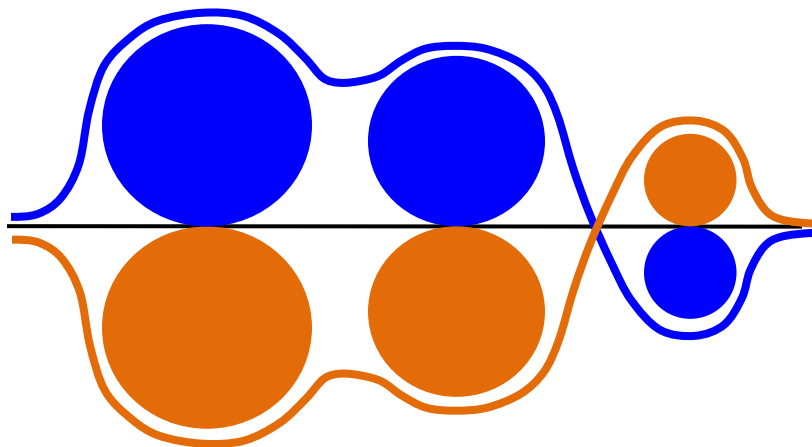
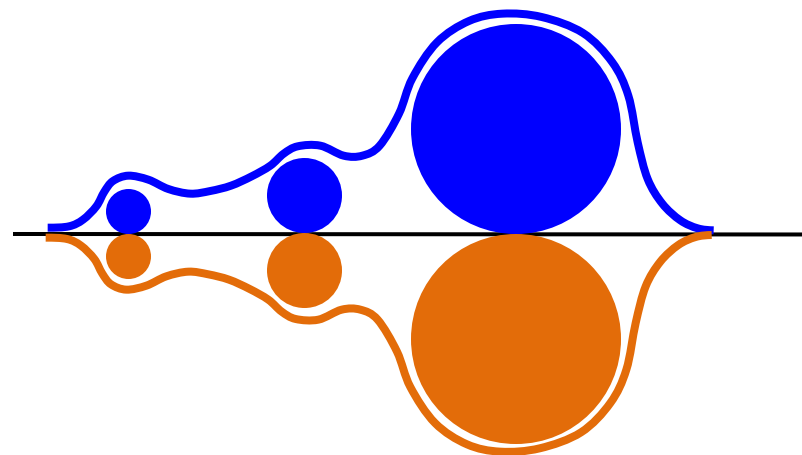


$T_{\text{кип.}}$

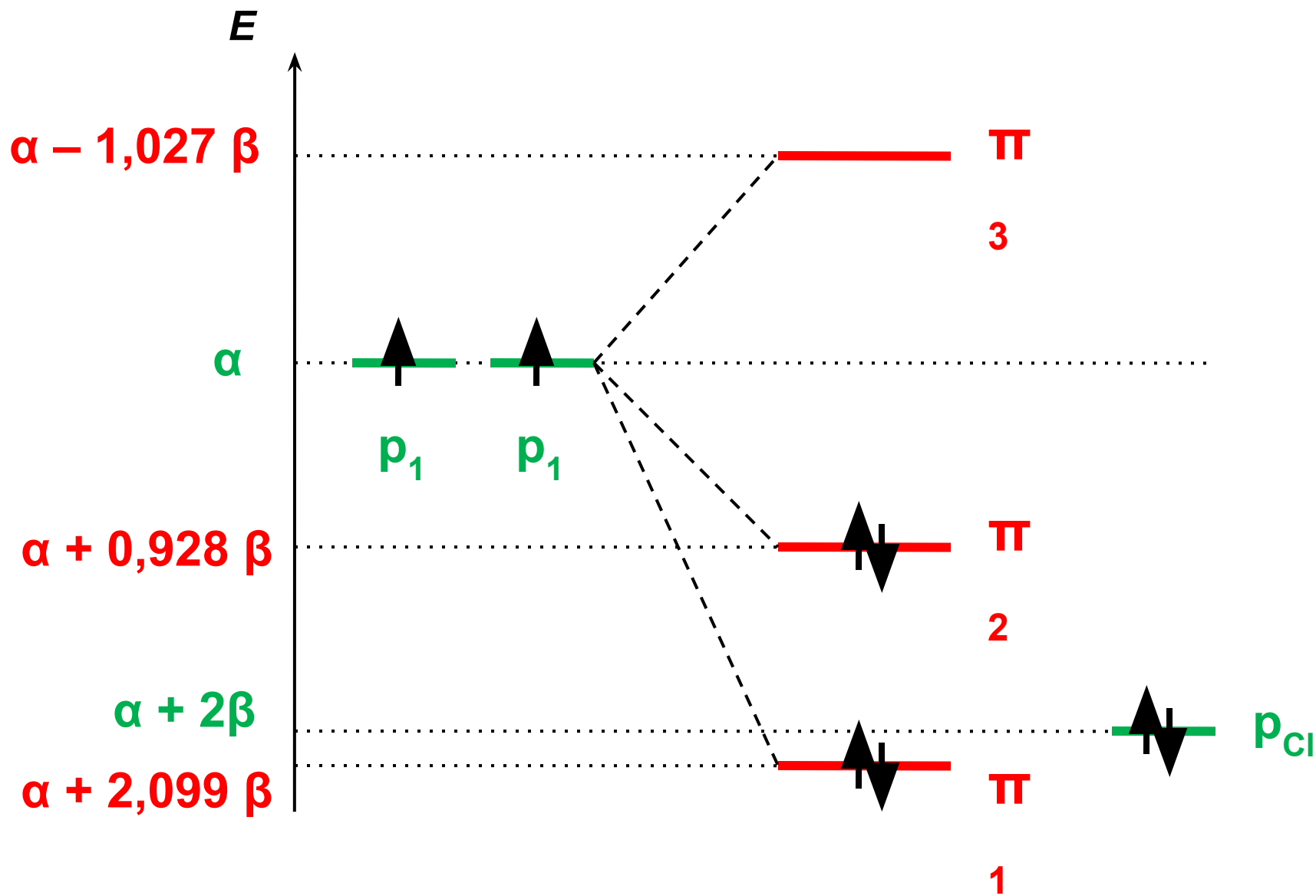
-13,7 °C

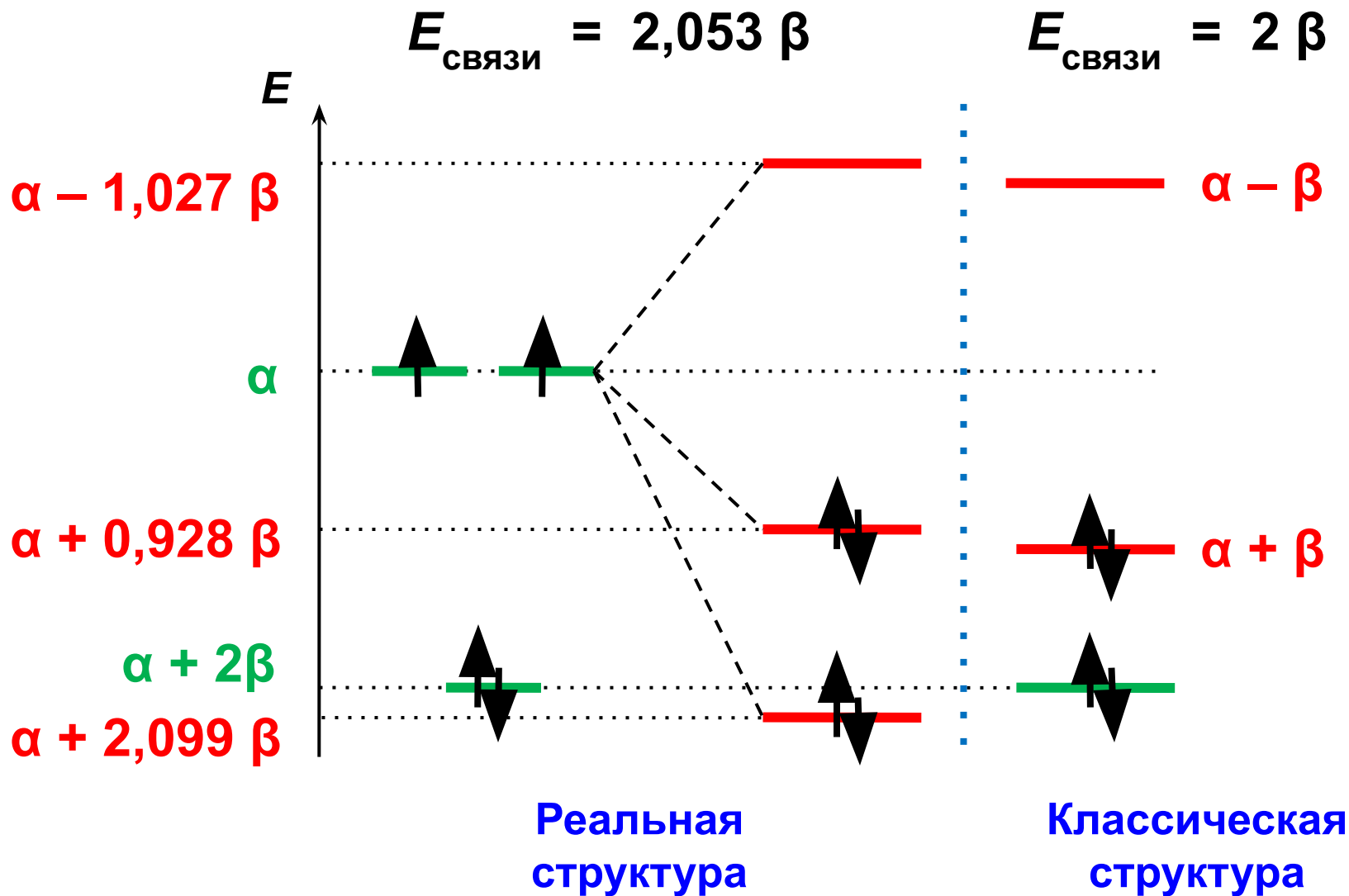
$C_1$  $C_2$  $CI$ 

$$\begin{pmatrix} 0,695 & -0,713 & 0,094 \\ 0,710 & 0,659 & -0,246 \\ 0,113 & 0,238 & 0,965 \end{pmatrix}$$

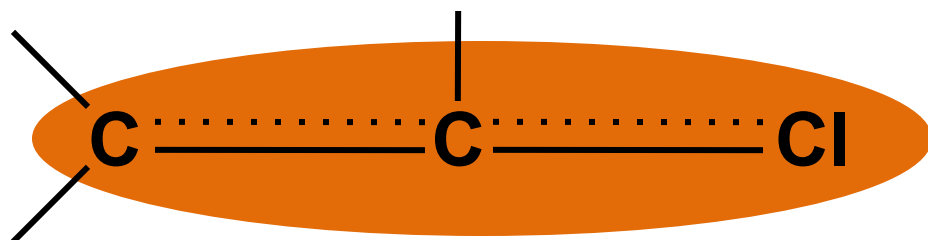
 $\pi_3$  (2 узла) $\pi_2$  (1 узел) $\pi_1$  (нет узлов)

# Корреляционная диаграмма



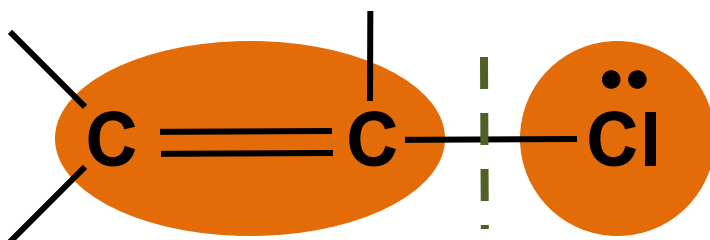


## Реальная структура



$$E_{\text{связи}} = 2,053 \beta$$

## Классическая структура







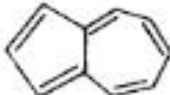
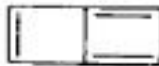
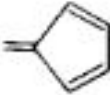

$n, \pi$  – сопряжение

$$E_{\text{связи}} = 2,000 \beta$$

$$\Delta E = 2,053 \beta - 2,000 \beta = 0,053 \beta = E_{\text{Res}}$$

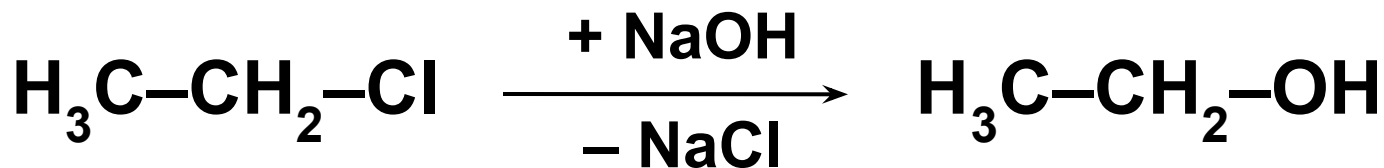
Энергия резонанса (сопряжения)

Таблица 8.5. Энергии резонанса бензольных (Б) и небензольных (НБ) углеводородов

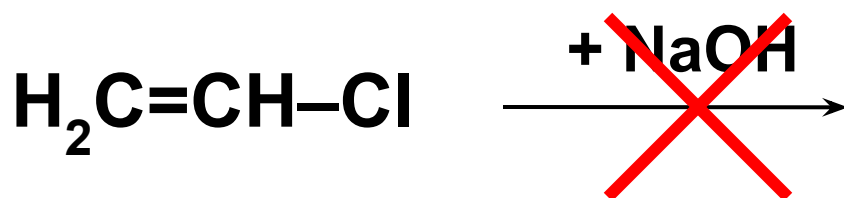
Соединение	Формула	Энергия резонанса, эВ	
		МОХ*	ППП
Бензол (Б)		0,869	0,869
Нафталин (Б)		1,599	1,323
Антрацен (Б)		2,308	1,600
Фенантрен (Б)		1,499	1,933
Азулен (НБ)		1,460	0,169
Бутален (НБ)		0,721	-0,270
Фульвен (НБ)		0,639	0,047
Фульвален (НБ)		1,217	0,109

Величина  $E_{Res}$  показывает, насколько велики отклонения от предсказаний классической теории строения молекул

---

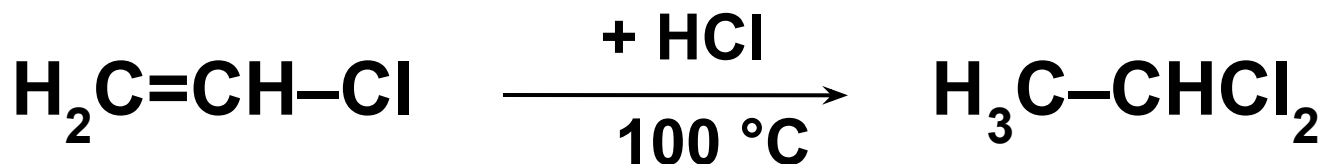
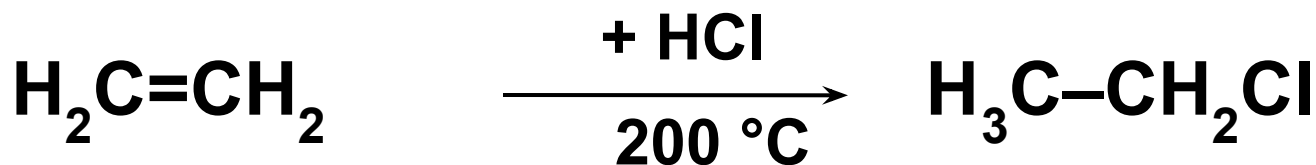


$$\Delta H_{\text{C-Cl}} = 336 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_{\text{C-Cl}} = 392 \text{ кДж/моль}$$

---



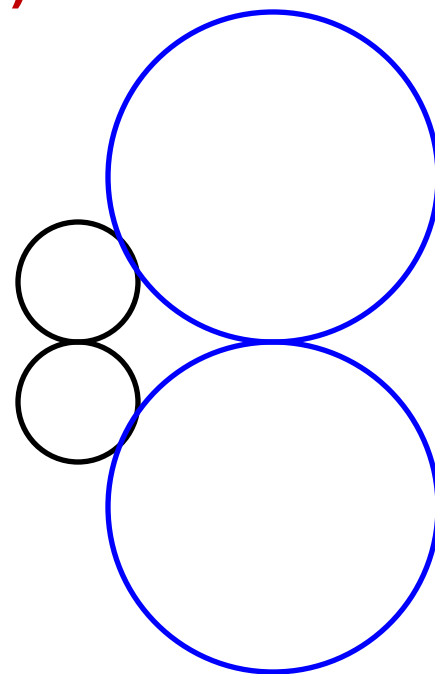
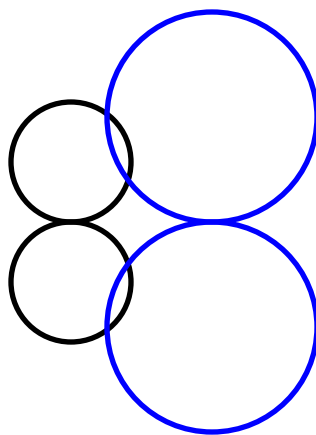
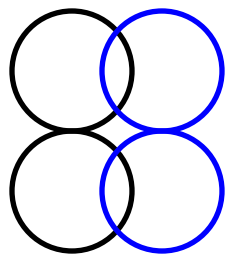


<b>X</b>	$Q_1$	$Q_2$	$Q_X$	$P_{12}$	$P_{23}$	$E_{\text{Rez}}$
<b>F</b>	-0,075	0,044	0,031	0,983	0,180	0,126
<b>Cl</b>	-0,035	0,017	0,018	0,991	0,134	0,053
<b>Br</b>	-0,025	0,011	0,014	0,993	0,120	0,036
<b>I</b>	-0,019	0,008	0,011	0,994	0,109	0,028



Значения параметров  $h$  связаны с электроотрицательностями атомов (способностью захватывать и удерживать электроны)

Значения параметров  $K$  связаны с разницей в размерах гетероатома и атома углерода (с эффективностью перекрывания АО).

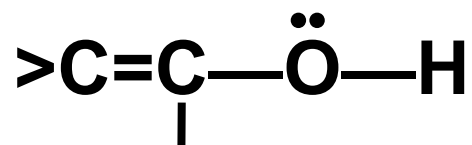




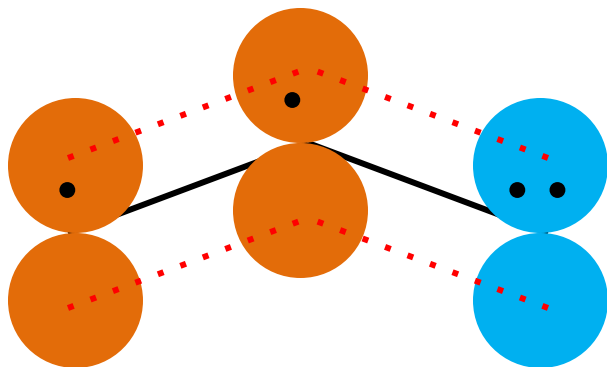
$E_{\text{Rez}}$  (энергия сопряжения, в единицах  $\beta$ )



# Виниловый спирт



$$h = 2,0 \quad K = 0,8$$



$$\begin{pmatrix} X & 1 & 0 \\ 1 & X & 0,8 \\ 0 & 0,8 & X+2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = 0$$

$$\text{Det} = X^3 + 2X^2 - 1,64X - 2 = 0$$

$$X = \begin{cases} 1,108 \\ -0,773 \\ -2,336 \end{cases}$$

$$\varepsilon = \begin{cases} \alpha - 1,108 \beta \\ \alpha + 0,773 \beta \\ \alpha + 2,336 \beta \end{cases}$$

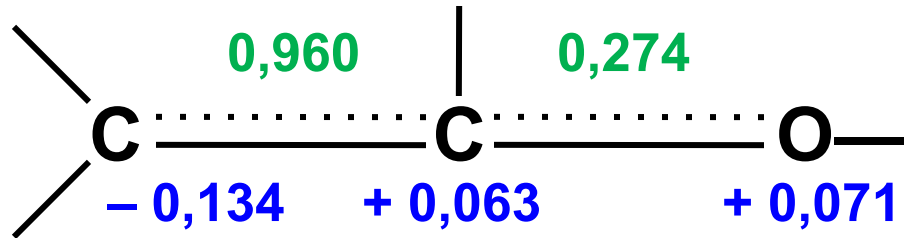
$$\mathbf{\Pi} = \begin{matrix} & \mathbf{C}_1 & \mathbf{C}_2 & \mathbf{O} & & \mathbf{v} \\ \left( \begin{array}{ccc} 0,658 & -0,729 & 0,188 \\ 0,735 & 0,568 & -0,370 \\ 0,163 & 0,382 & 0,910 \end{array} \right) & \left( \begin{array}{c} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{array} \right) & \begin{array}{c} 0 \\ 2 \\ 2 \end{array} \end{matrix}$$

$n_{C_1} = 1,134$	$n_o = 1$	$Q = - 0,134$
$n_{C_2} = 0,937$	$n_o = 1$	$Q = + 0,063$
$n_o = 1,929$	$n_o = 2$	$Q = + 0,071$

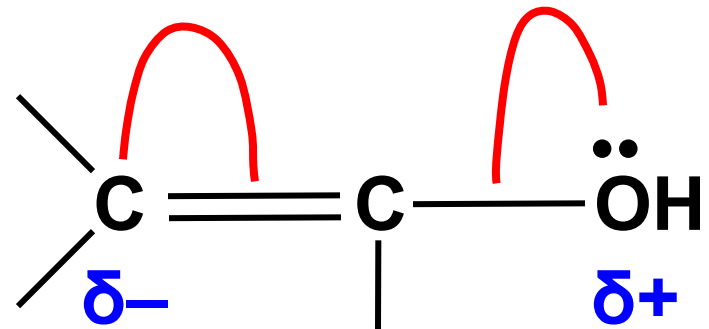
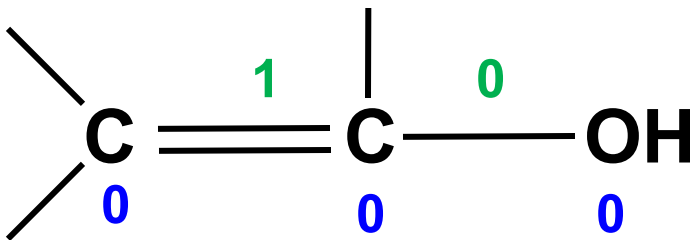
$$P_{C-C} = 0,960$$

$$P_{C-O} = 0,274$$

## Молекулярная диаграмма



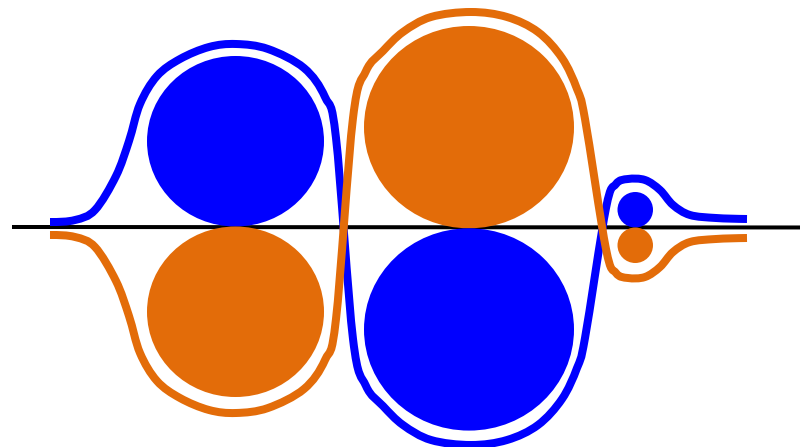
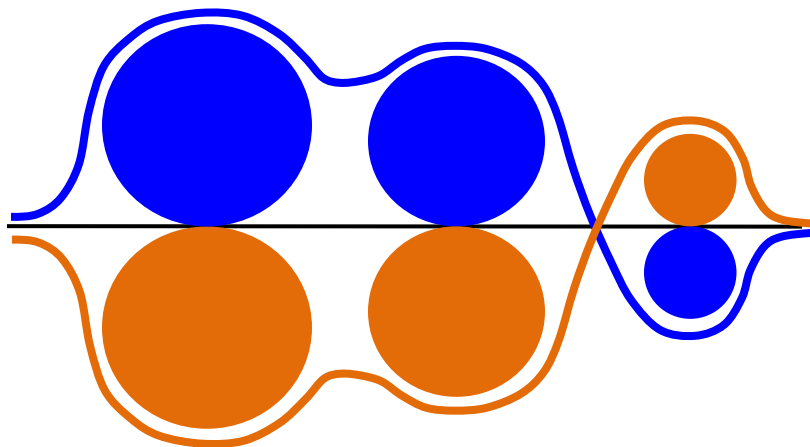
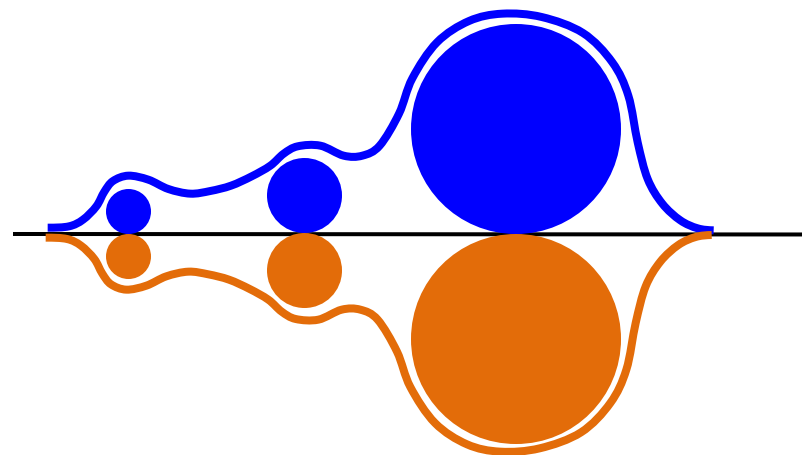
## Классическая формула



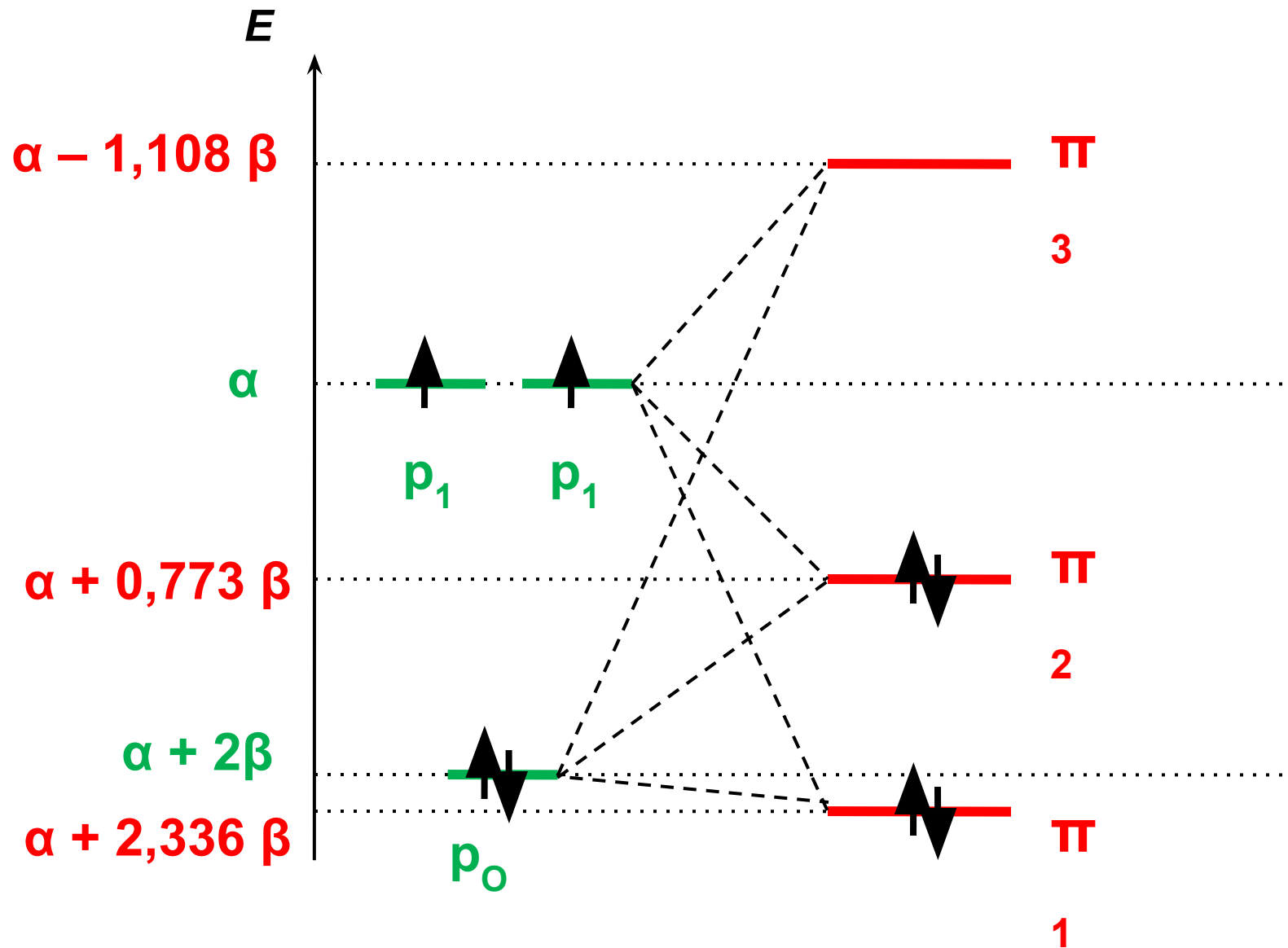
$n, \pi$  – сопряжение

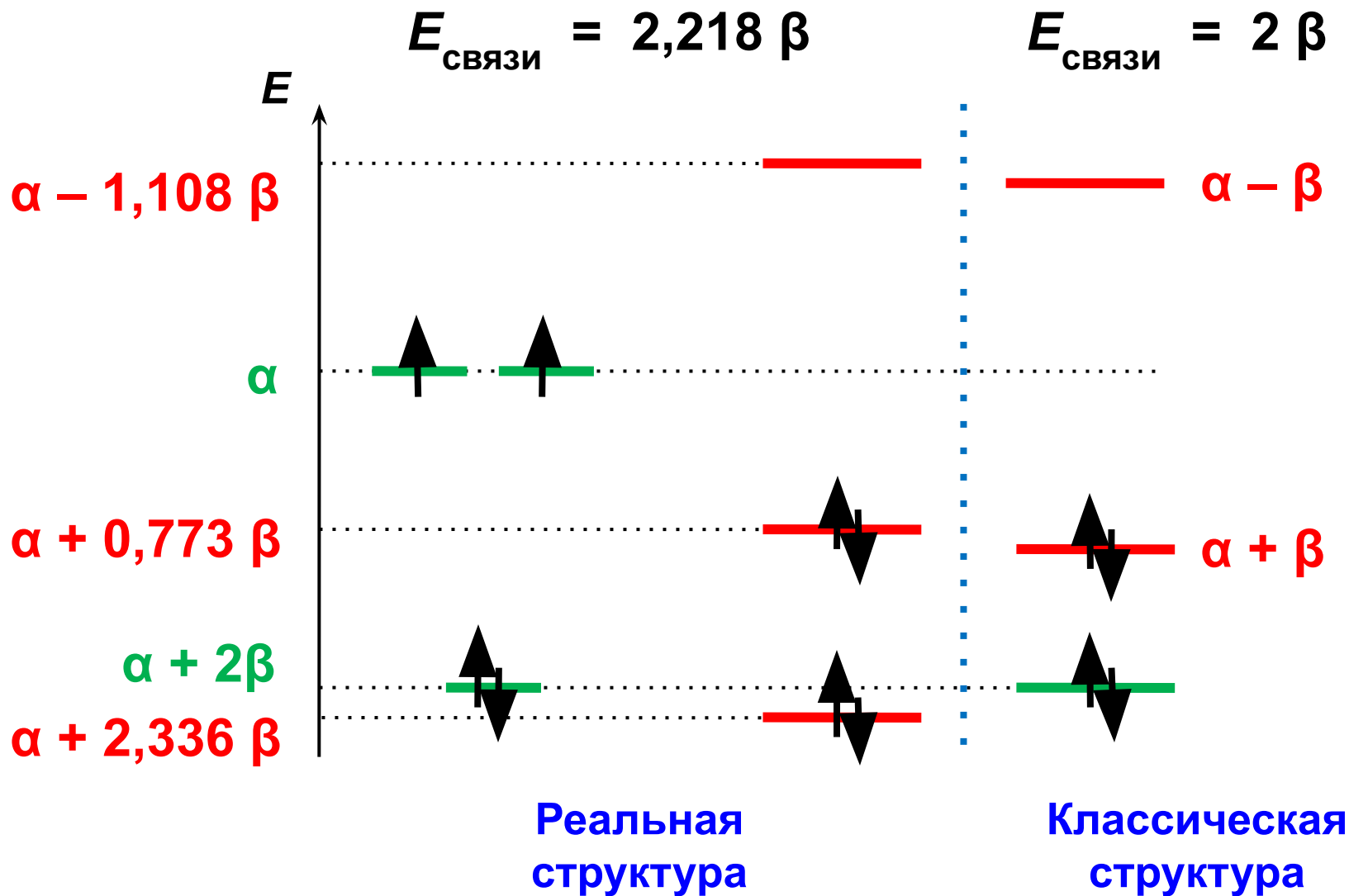
$C_1$  $C_2$  $O$ 

$$\begin{pmatrix} 0,658 & -0,729 & 0,188 \\ 0,735 & 0,568 & -0,370 \\ 0,163 & 0,382 & 0,910 \end{pmatrix}$$

 $\pi_3$  (2 узла) $\pi_2$  (1 узел) $\pi_1$  (нет узлов)

# Корреляционная диаграмма

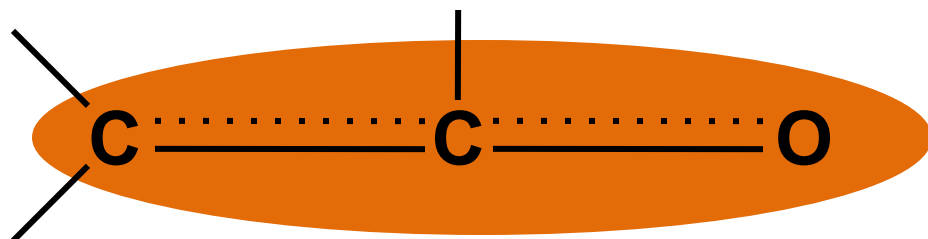




$$E_{\text{Res}} = 0,218 \beta$$



## Реальная структура



$$E_{\text{связи}} = 2,218 \beta$$

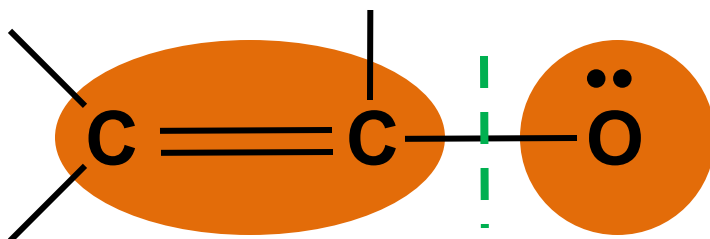


$n, \pi$  – сопряжение



$$E_{\text{связи}} = 2,000 \beta$$

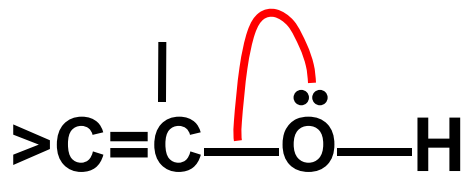
## Классическая структура



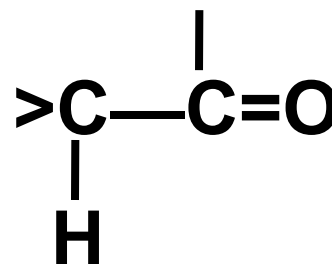
$$\Delta E = 2,218 \beta - 2,000 \beta = 0,218 \beta = E_{\text{Res}}$$

Энергия резонанса (сопряжения)

## Виниловый спирт



## Ацетальдегид



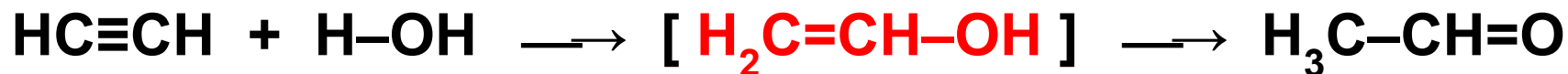
$$\Delta E_{\pi} = 2,218 \text{ β}$$

$$\Delta E_{\pi} = 2,336 \text{ β}$$

---

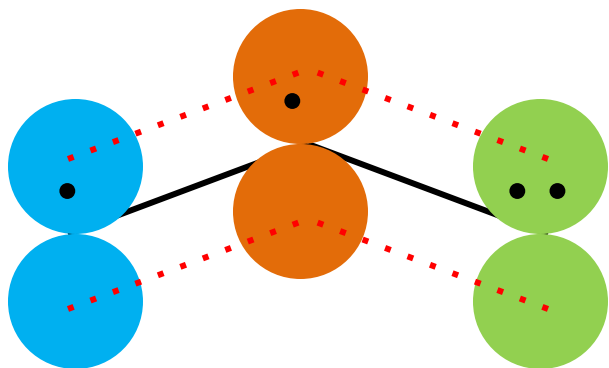
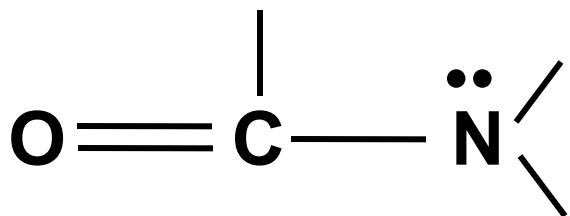
Виниловые спирты быстро перегруппировываются в соответствующие карбонильные соединения

---



Реакция Кучерова

# Амидная группа



$$h_{\text{O}} = 1,0 \quad K_{\text{O}} = 1,0$$

$$h_{\text{N}} = 1,5 \quad K_{\text{N}} = 0,8$$

$$\begin{pmatrix} X+1 & 1 & 0 \\ 1 & X & 0,8 \\ 0 & 0,8 & X+1,5 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = 0$$

$$\text{Det} = X^3 + 2,5X^2 - 0,14X - 2,14 = 0$$

$$X = \begin{cases} 0,824 \\ -1,257 \\ -2,067 \end{cases} \quad \varepsilon = \begin{cases} \alpha - 0,824 \beta \\ \alpha + 1,257 \beta \\ \alpha + 2,067 \beta \end{cases}$$

$$\mathbf{\Pi} = \begin{matrix} & \mathbf{O} & \mathbf{C} & \mathbf{N} & & \mathbf{v} \\ \begin{pmatrix} -0,460 \\ 0,749 \\ 0,476 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0,840 \\ 0,193 \\ 0,508 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -0,289 \\ -0,634 \\ 0,717 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} & & \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$n_{\text{O}} = 1,575$$

$$n_{\text{o}} = 1$$

$$Q = -0,575$$

$$n_{\text{C}} = 0,592$$

$$n_{\text{o}} = 1$$

$$Q = +0,408$$

$$n_{\text{N}} = 1,833$$

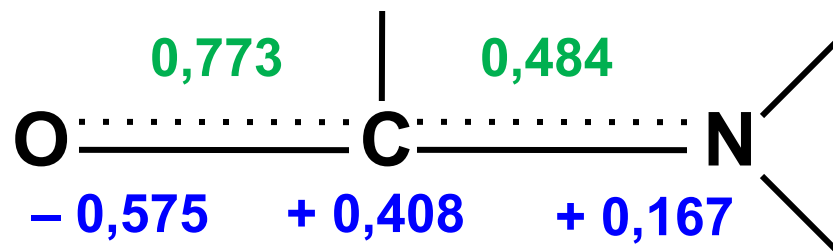
$$n_{\text{o}} = 2$$

$$Q = +0,167$$

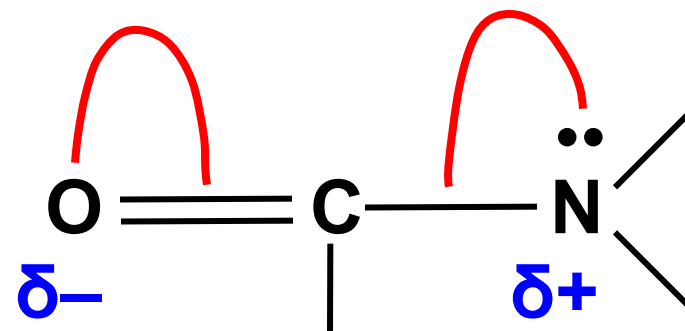
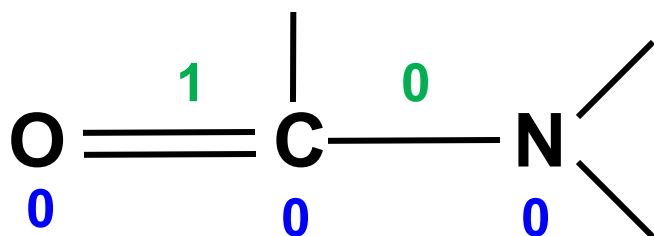
$$P_{\text{O-C}} = 0,773$$

$$P_{\text{C-N}} = 0,484$$

## Молекулярная диаграмма (реальная структура)



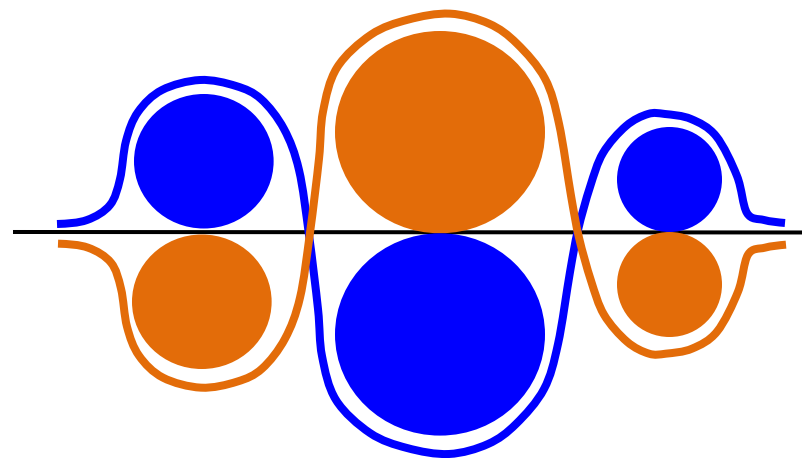
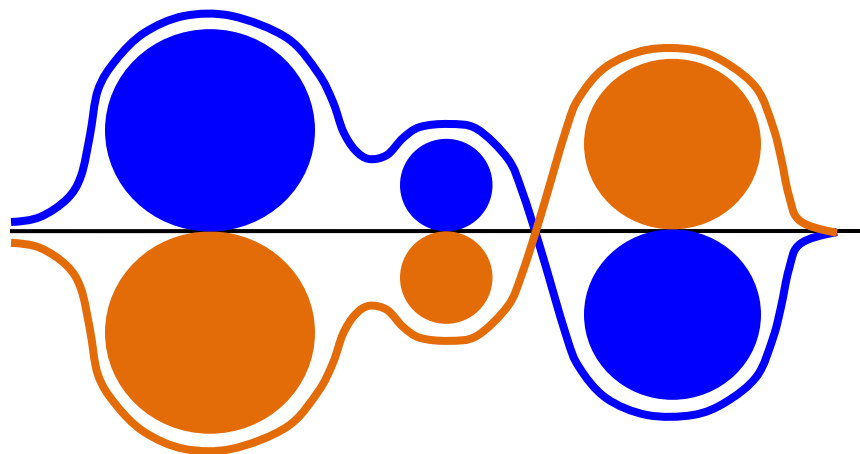
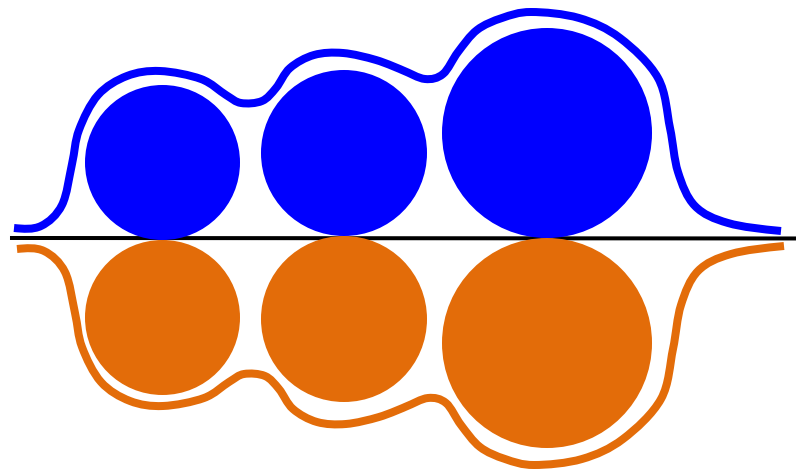
## Классическая формула



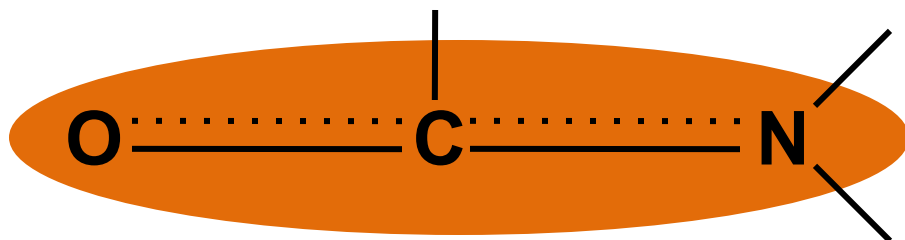
***n,π* – сопряжение**

**O****C****N**

$$\begin{pmatrix} 0,460 & -0,840 & 0,289 \\ 0,749 & 0,193 & -0,634 \\ 0,476 & 0,508 & 0,717 \end{pmatrix}$$

 $\pi_3$  (2 узла) $\pi_2$  (1 узел) $\pi_1$  (нет узлов)

## Реальная структура

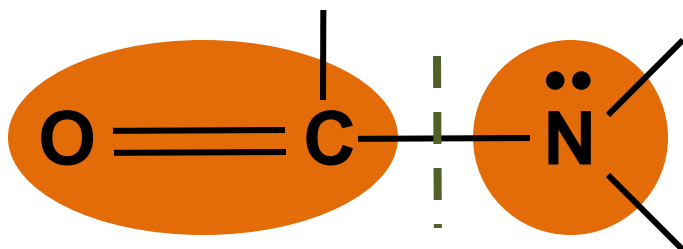


$$E_{\text{свЯЗИ}} = 2,642 \beta$$

$n, \pi$  – сопряжение

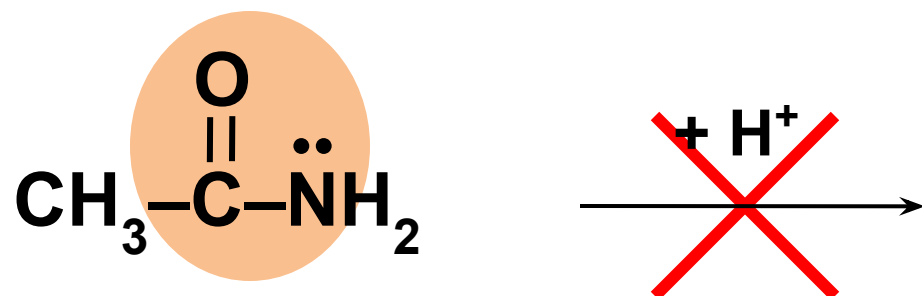
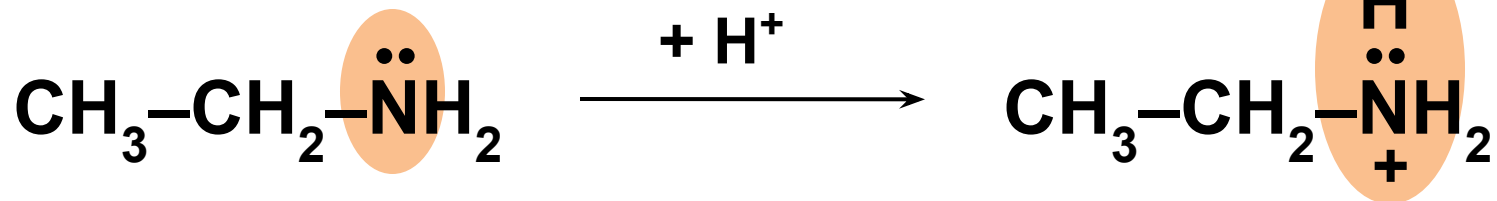
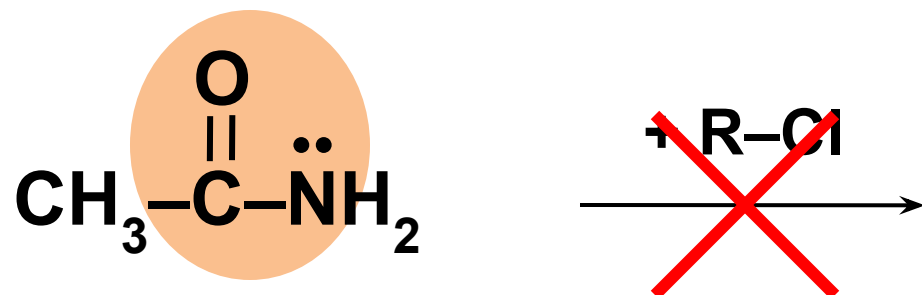
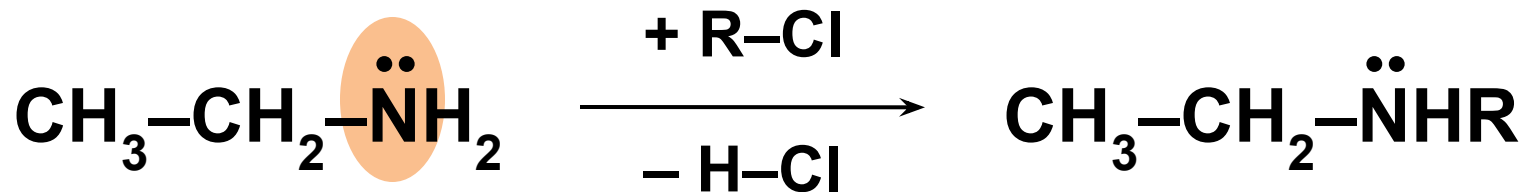
$$E_{\text{свЯЗИ}} = 2,236 \beta$$

## Классическая структура



$$\Delta E = 2,642 \beta - 2,236 \beta = 0,306 \beta = E_{\text{Res}}$$

(для винилхлорида  $E_{\text{Res}} = 0,053 \beta$ )

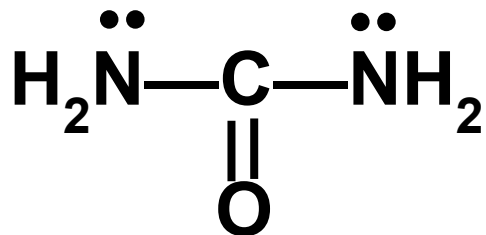


$$K_b = 4,7 \cdot 10^{-4}$$

$$K_b = 3,0 \cdot 10^{-14}$$



# Мочевина



$$h_{\text{N}} = 1,5 \quad K_{\text{N}} = 0,8$$

$$h_{\text{O}} = 1,0 \quad K_{\text{O}} = 1,0$$

$$\begin{pmatrix} X + 1,5 & 0,8 & 0 & 0 \\ 0,8 & X & 0,8 & 1 \\ 0 & 0,8 & X + 1,5 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & X + 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0$$

$$X = ( 2,320; 1,500; 1,189; -1,008 )$$

$$\boldsymbol{\pi} = \begin{matrix} & \mathbf{N}_1 & \mathbf{C} & \mathbf{N}_2 & \mathbf{O} & & \mathbf{v} \\ \left( \begin{array}{cccc} 0,265 & -0,830 & 0,265 & -0,413 \\ 0,395 & -0,154 & 0,395 & -0,815 \\ 0,707 & 0 & -0,707 & 0 \\ 0,523 & 0,536 & 0,523 & 0,406 \end{array} \right) & \left( \begin{array}{c} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{array} \right) & \begin{array}{c} 0 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \end{array} \end{matrix}$$

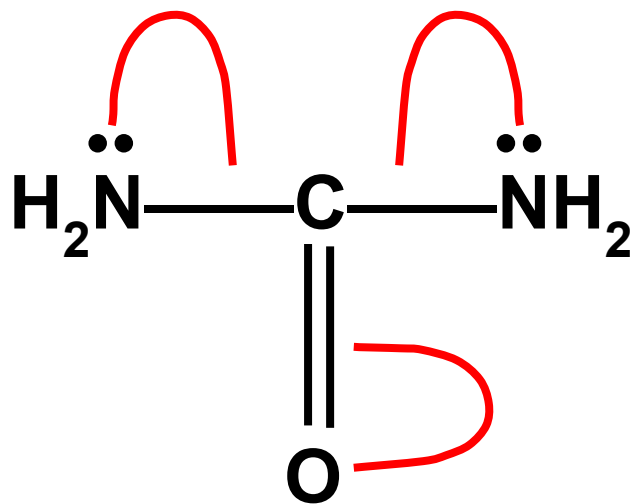
$$n_{N1} = 1,860 \quad n_o = 2 \quad Q = + 0,140$$

$$n_C = 0,622 \quad n_o = 1 \quad Q = + 0,378$$

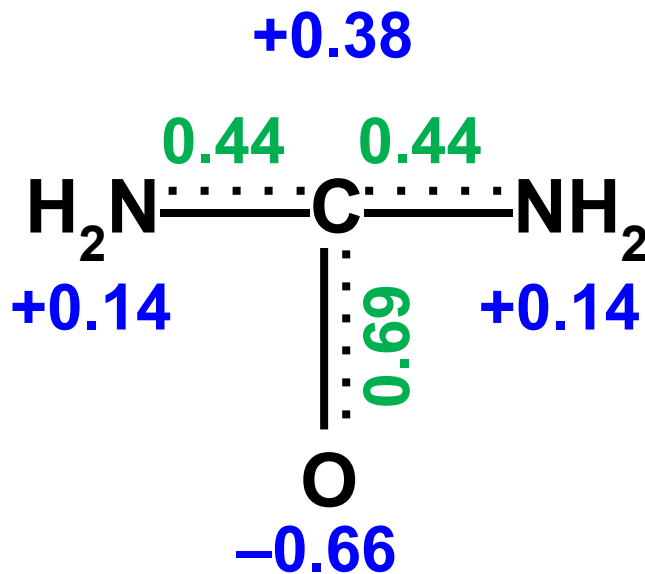
$$n_{N2} = 1,860 \quad n_o = 2 \quad Q = + 0,140$$

$$n_O = 1,658 \quad n_o = 1 \quad Q = - 0,658$$

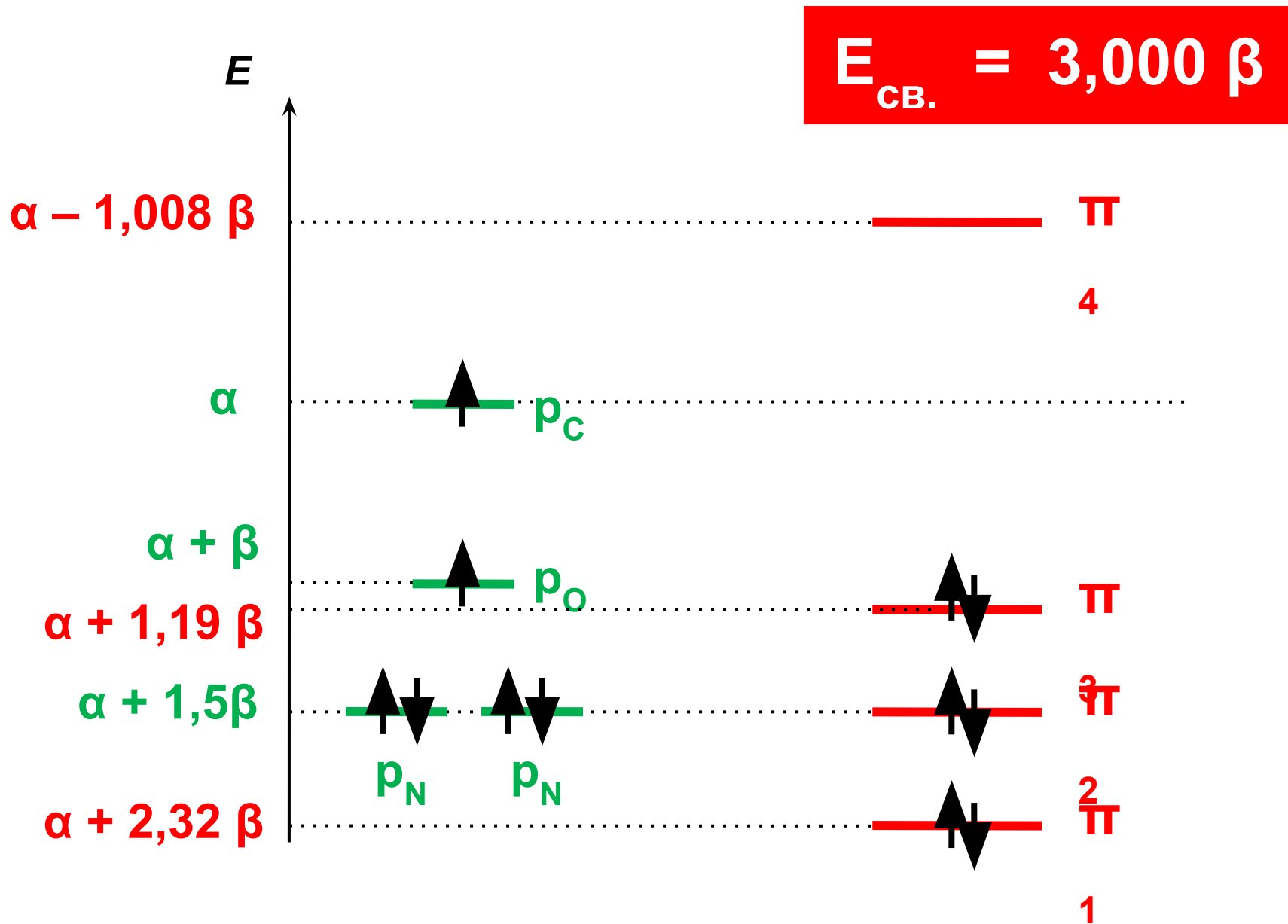
$$P_{N-C} = 0,439 \quad P_{C-O} = 0,686$$



**n-π-сопряжение**

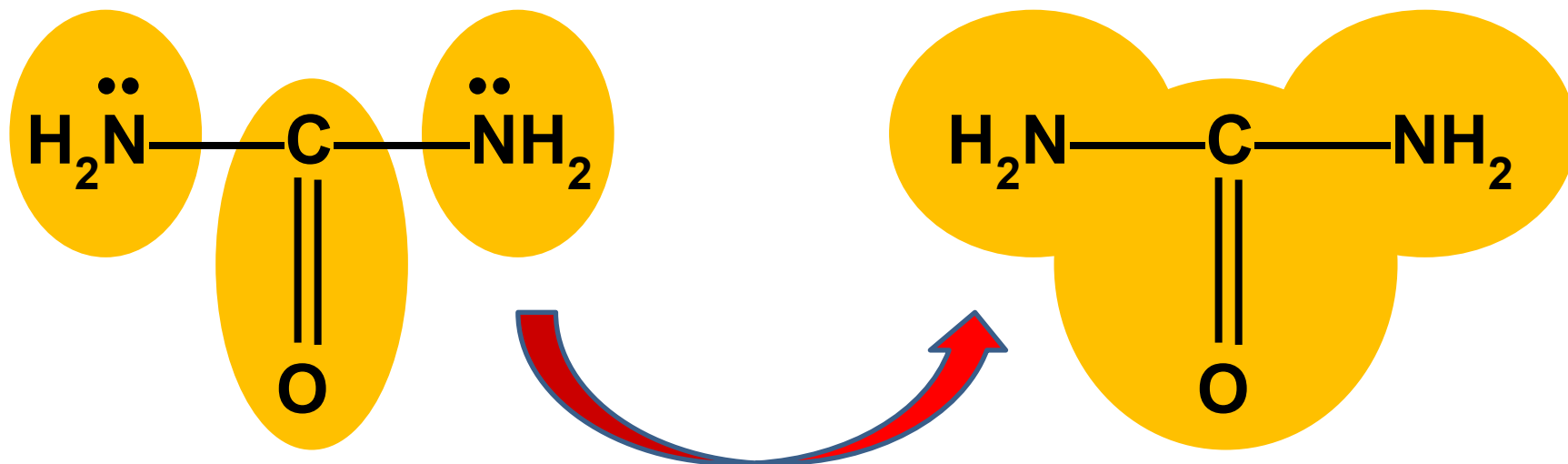


# Корреляционная диаграмма



Классическая структура

Реальная структура



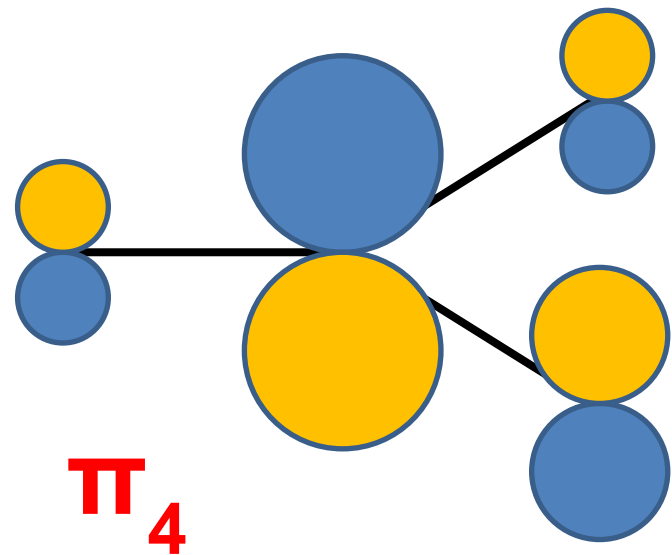
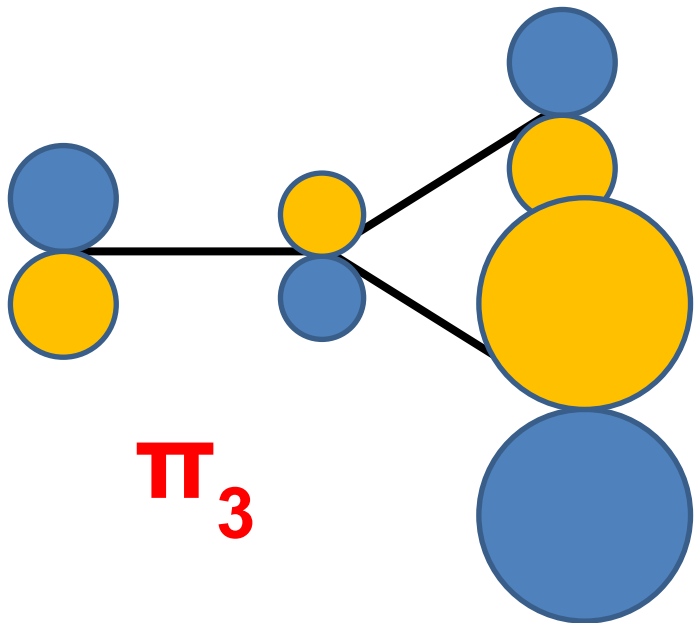
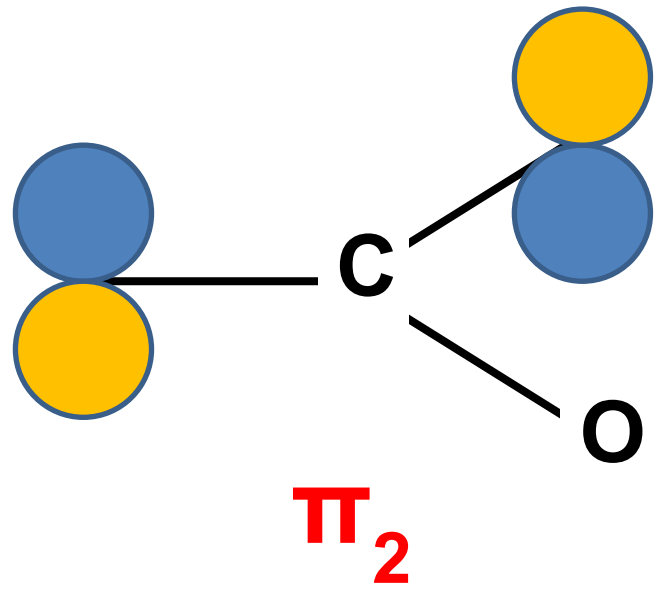
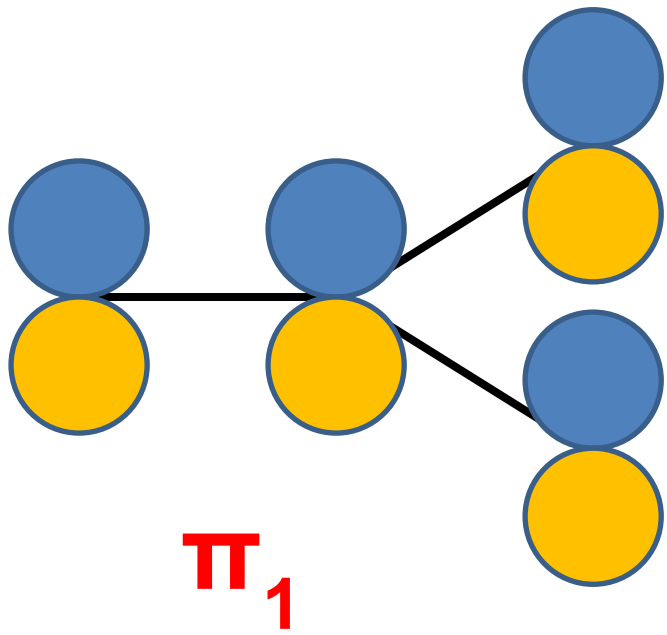
**$\pi$ - $\Pi$ -сопряжение**

$$E_{\text{св.}} = 2,236 \beta$$

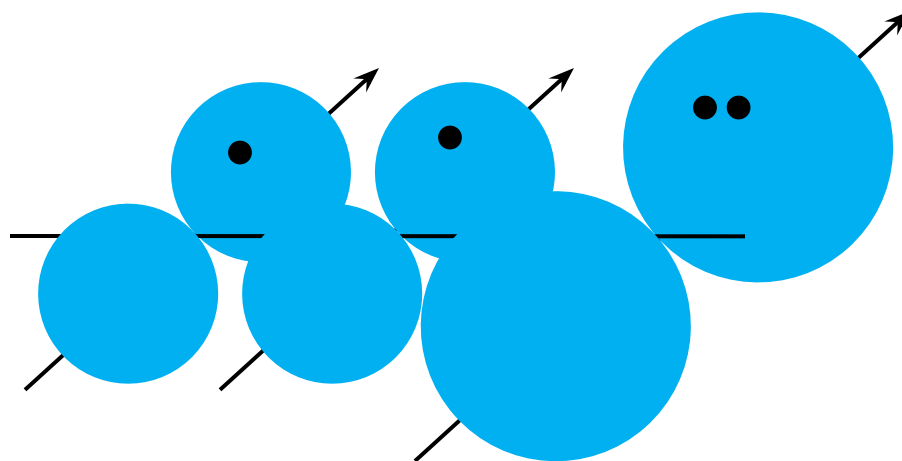
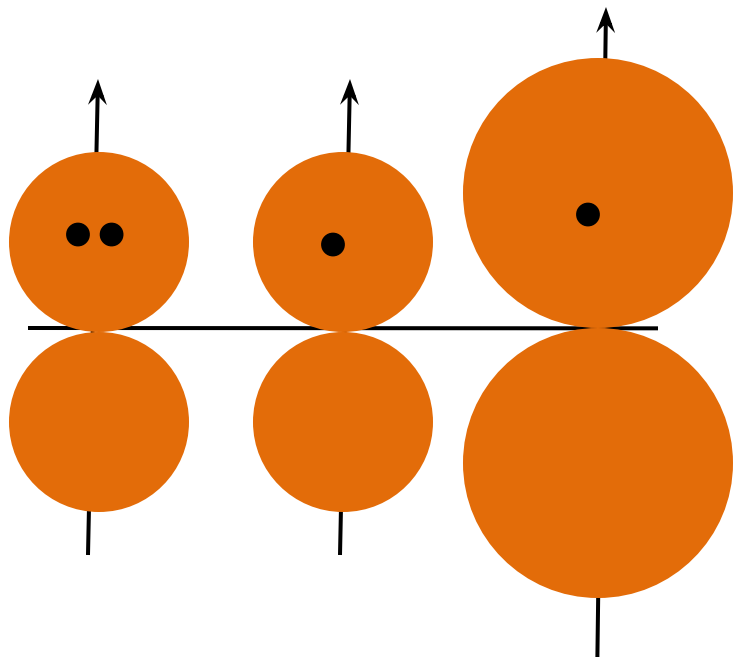
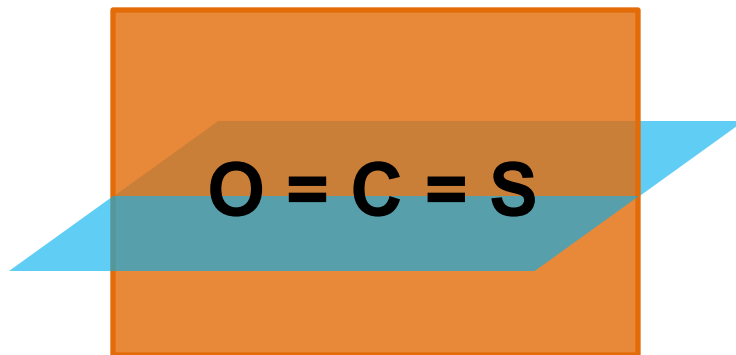
$$E_{\text{св.}} = 3,000 \beta$$

$$E_{\text{Rez}} = 0,764 \beta$$

( для амидной группы  $0,306 \beta$  )



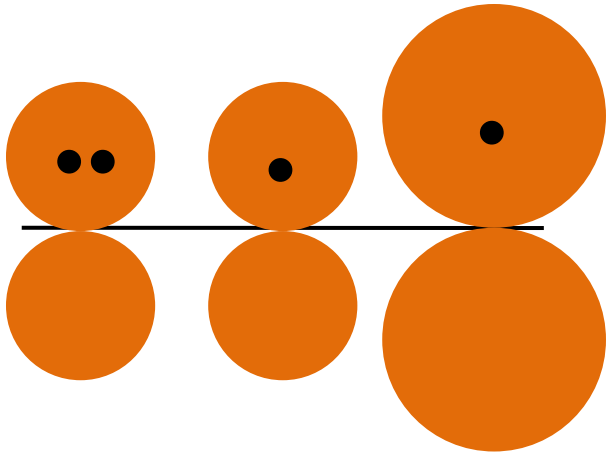
# Сероводород



**Ö - C = S**

$$h_O = 2,0 \quad K_O = 0,8$$

$$h_S = 0,4 \quad K_S = 1,0$$



$$\begin{pmatrix} X + 2 & 0,8 & 0 \\ 0,8 & X & 1,0 \\ 0 & 1,0 & X + 0,4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = 0$$

$$\text{Det} = X^3 + 2,4X^2 - 0,84X - 2,256 = 0$$

$$X = \begin{cases} 0,955 \\ -1,006 \\ -2,349 \end{cases}$$

$$\varepsilon = \begin{cases} \alpha - 0,955 \beta \\ \alpha + 1,006 \beta \\ \alpha + 2,349 \beta \end{cases}$$



$$\mathbf{\Pi} = \begin{matrix} & \mathbf{O} & \mathbf{C} & \mathbf{S} & & \mathbf{v} \\ \left( \begin{array}{ccc} 0,213 & -0,786 & 0,580 \\ -0,385 & 0,478 & 0,789 \\ 0,898 & 0,391 & 0,201 \end{array} \right) & \left( \begin{array}{c} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{array} \right) & & & \begin{array}{c} 0 \\ 2 \\ 2 \end{array} \end{matrix}$$

$$n_{\mathbf{O}} = 1,909$$

$$n_{\mathbf{o}} = 2$$

$$Q = + 0,091$$

$$n_{\mathbf{C}} = 0,765$$

$$n_{\mathbf{o}} = 1$$

$$Q = + 0,235$$

$$n_{\mathbf{S}} = 1,326$$

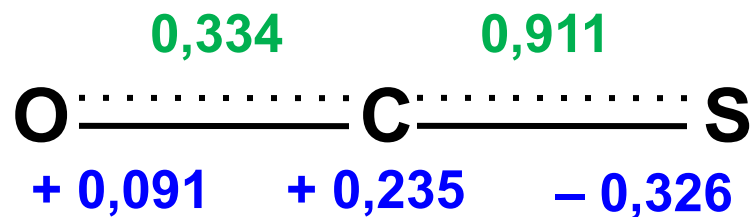
$$n_{\mathbf{o}} = 1$$

$$Q = - 0,326$$

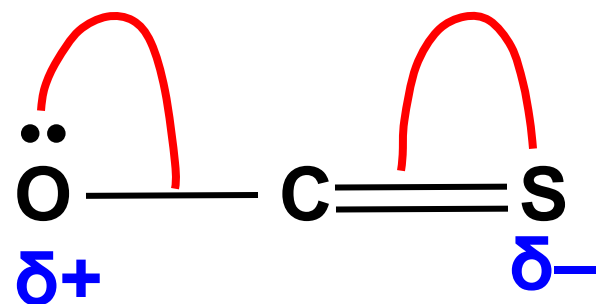
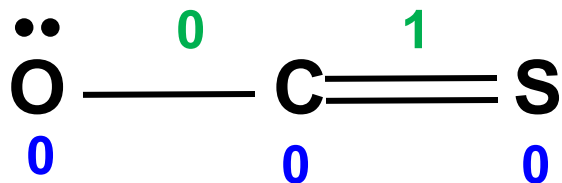
$$P_{\mathbf{O-C}} = 0,334$$

$$P_{\mathbf{C-S}} = 0,911$$

## Молекулярная диаграмма (реальная структура)



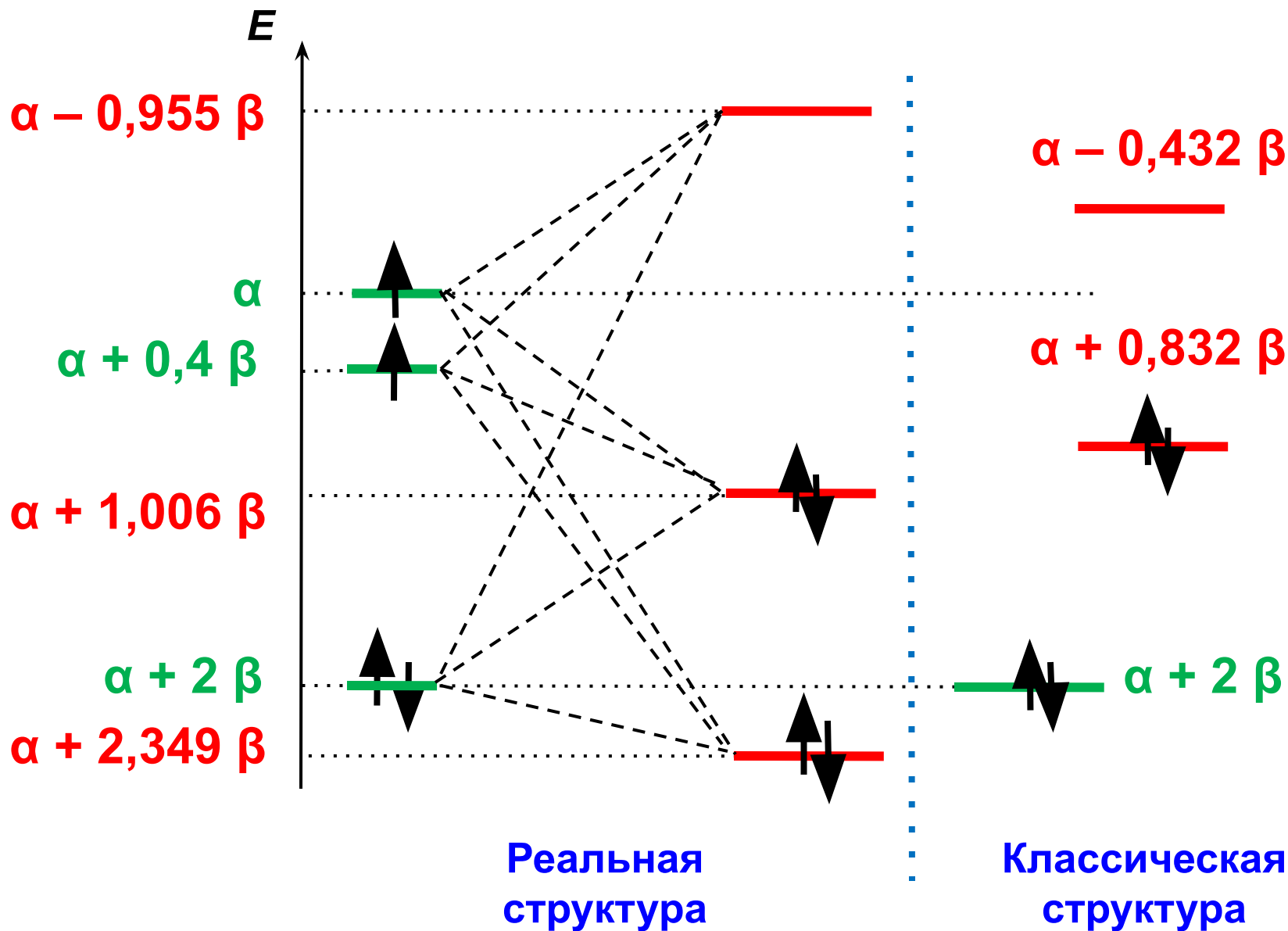
## Классическая формула



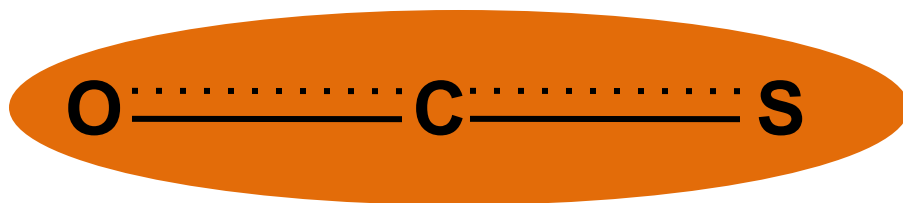
$n, \pi$  – сопряжение

$$E_{\text{связи}} = 2,298 \beta$$

$$E_{\text{связи}} = 1,264 \beta$$



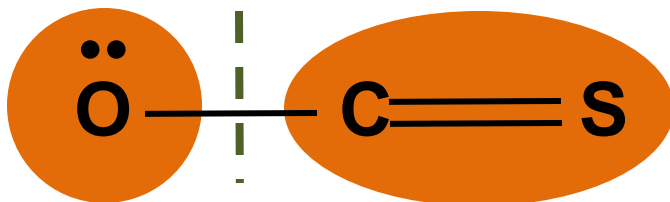
## Реальная структура



$$E_{\text{связи}} = 2,298 \beta$$

$n, \pi$  – сопряжение

## Классическая структура



$$E_{\text{связи}} = 1,264 \beta$$

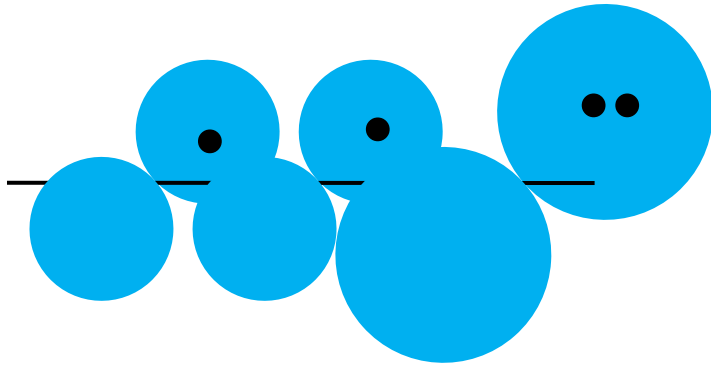
$$\Delta E = 2,298 \beta - 1,264 \beta = 1,034 \beta = E_{\text{Res}}$$

(для винилхлорида  $E_{\text{Res}} = 0,053 \beta$ )

$$O = C - \ddot{S}$$

$$h_O = 1,0 \quad K_O = 1,0$$

$$h_S = 1,3 \quad K_S = 0,6$$



$$\begin{pmatrix} X+1 & 1,0 & 0 \\ 1,0 & X & 0,6 \\ 0 & 0,6 & X+1,3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = 0$$

$$\text{Det} = X^3 + 2,3X^2 - 0,06X - 1,66 = 0$$

$$X = \begin{cases} 0,748 \\ -1,203 \\ -1,845 \end{cases}$$

$$\varepsilon = \begin{cases} \alpha - 0,748 \beta \\ \alpha + 1,203 \beta \\ \alpha + 1,845 \beta \end{cases}$$

$$\mathbf{\pi} = \begin{matrix} & \mathbf{O} & \mathbf{C} & \mathbf{S} & & \mathbf{v} \\ \left( \begin{array}{ccc} 0,481 & -0,841 & 0,246 \\ 0,612 & 0,125 & -0,781 \\ 0,623 & 0,526 & 0,579 \end{array} \right) & \left( \begin{array}{c} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{array} \right) & \begin{array}{c} 0 \\ 2 \\ 2 \end{array} \end{matrix}$$

$$n_{\mathbf{O}} = 1,525$$

$$n_{\mathbf{O}} = 1$$

$$Q = -0,525$$

$$n_{\mathbf{C}} = 0,585$$

$$n_{\mathbf{O}} = 1$$

$$Q = +0,415$$

$$n_{\mathbf{S}} = 1,890$$

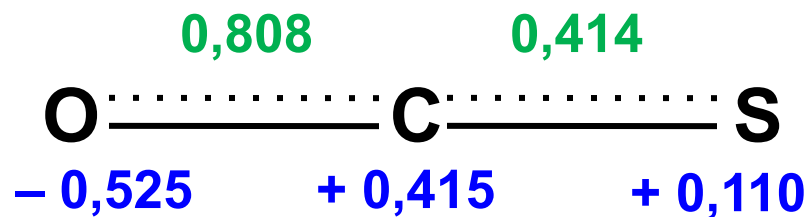
$$n_{\mathbf{O}} = 2$$

$$Q = +0,110$$

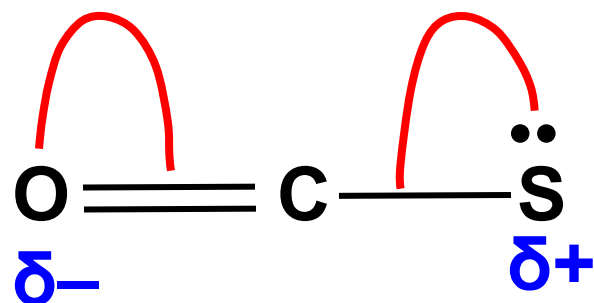
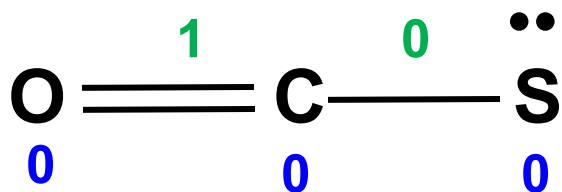
$$P_{\mathbf{O-C}} = 0,808$$

$$P_{\mathbf{C-S}} = 0,414$$

## Молекулярная диаграмма (реальная структура)



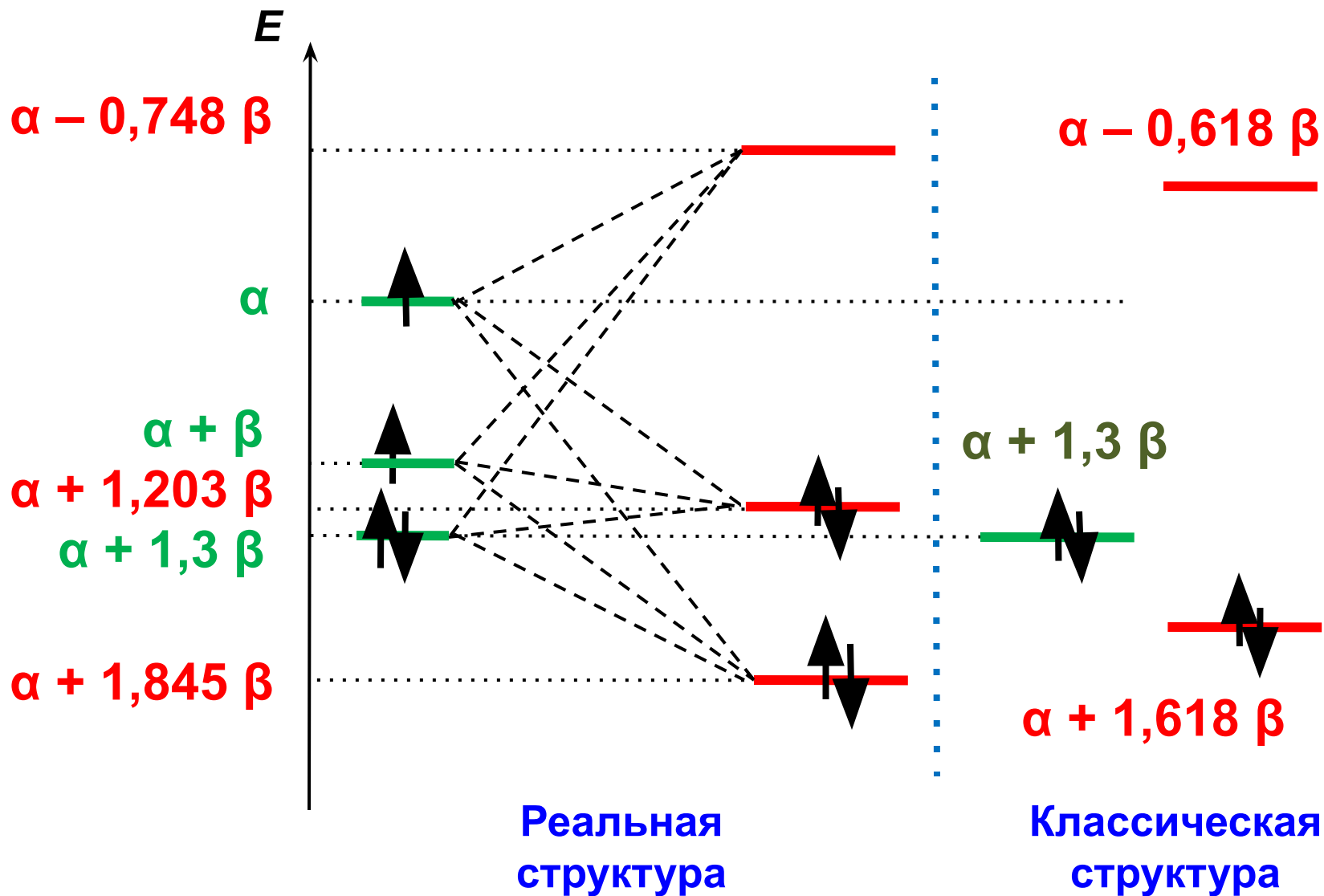
## Классическая формула



**n,π – сопряжение**

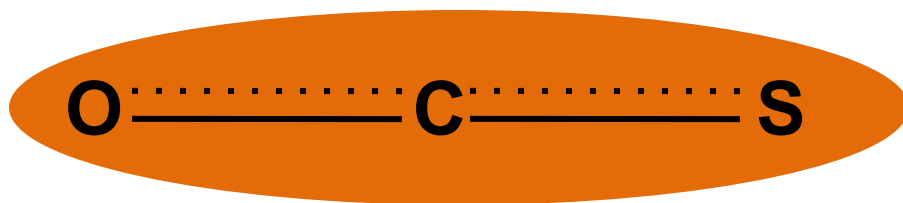
$$E_{\text{связи}} = 2,496 \beta$$

$$E_{\text{связи}} = 2,236 \beta$$





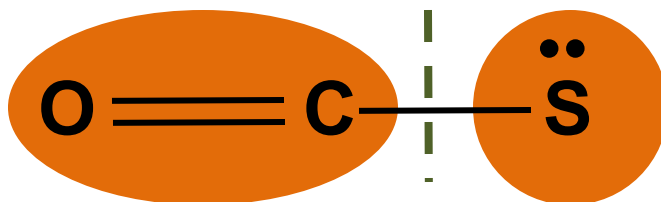
## Реальная структура



$$E_{\text{свЯЗИ}} = 2,496 \beta$$

$n, \pi$  – сопряжение

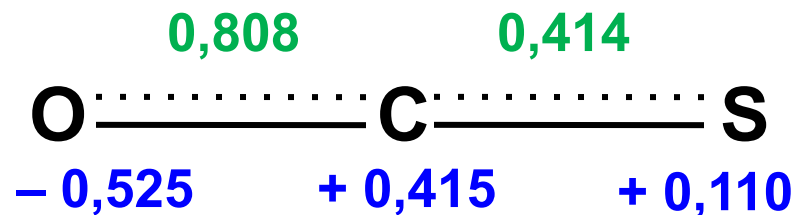
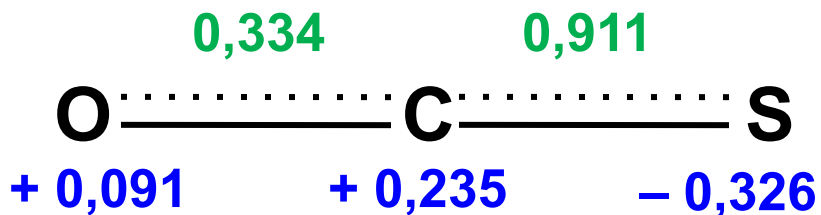
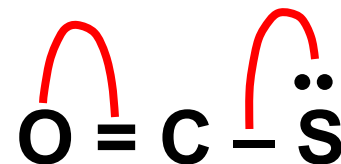
## Классическая структура



$$E_{\text{свЯЗИ}} = 2,236 \beta$$

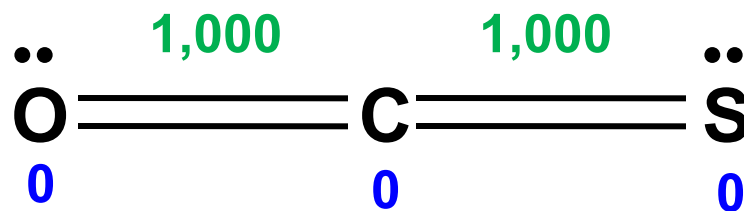
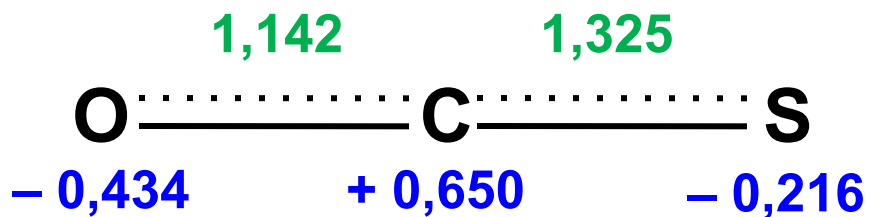
$$\Delta E = 2,496 \beta - 2,236 \beta = 0,260 \beta = E_{\text{Res}}$$

(для винилхлорида  $E_{\text{Res}} = 0,053 \beta$ )



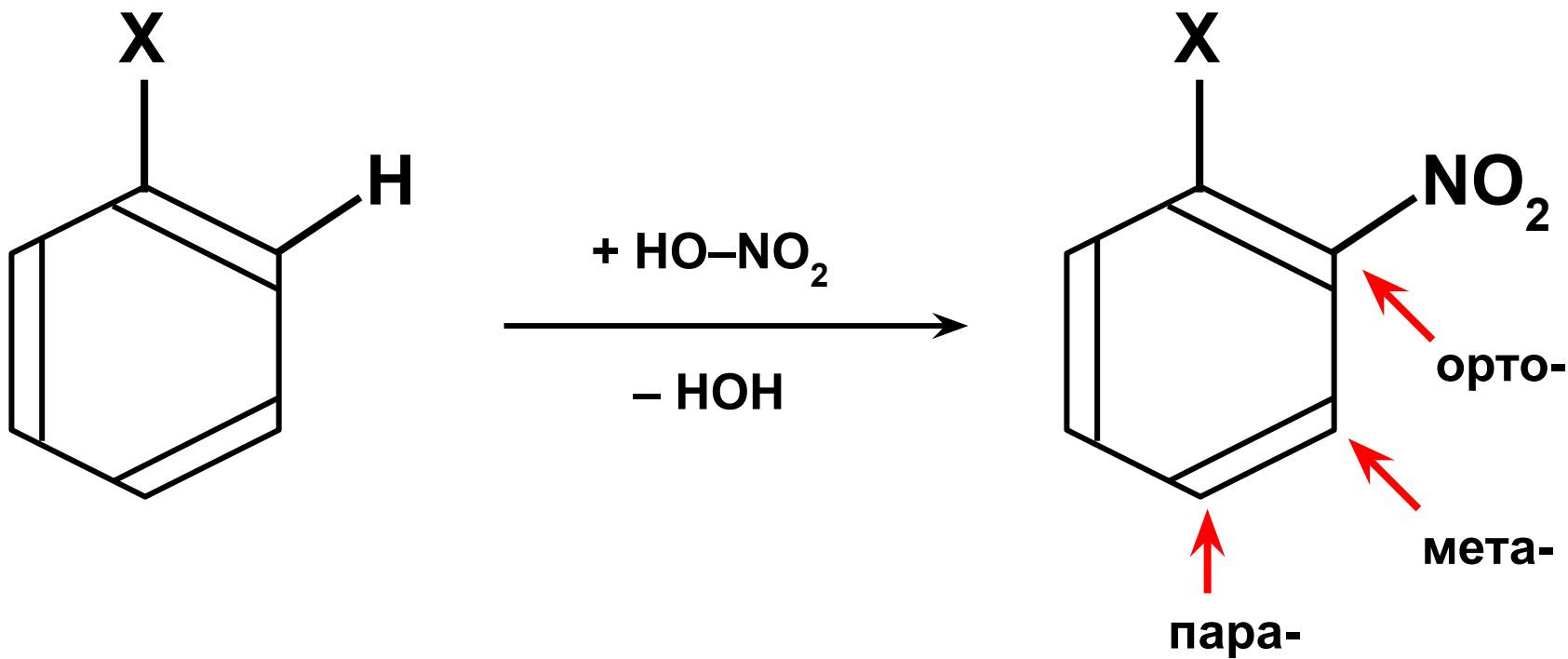
Реальная структура

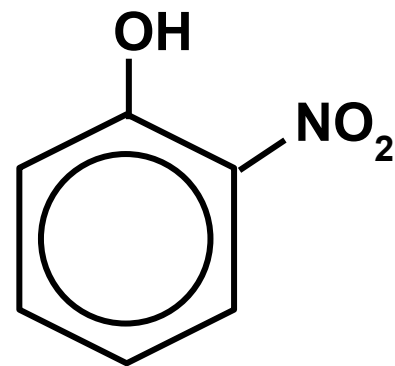
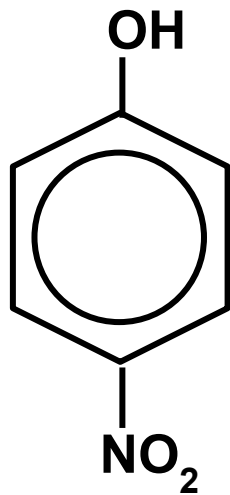
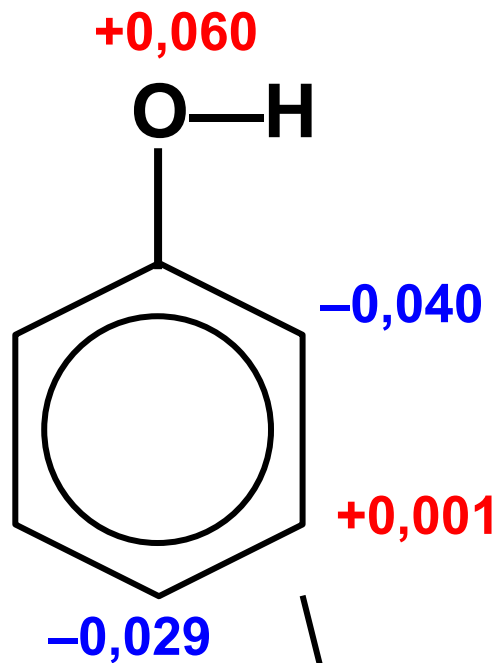
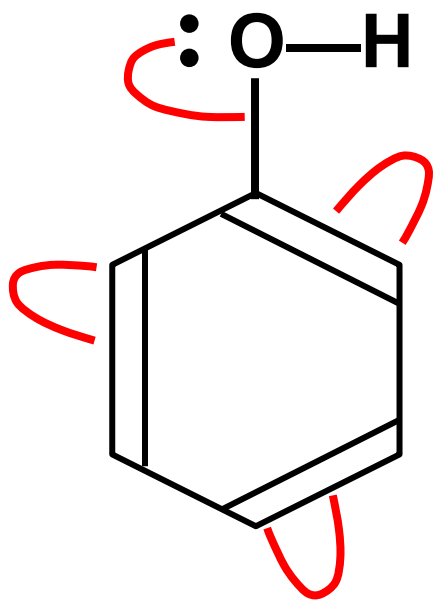
Классическая структура

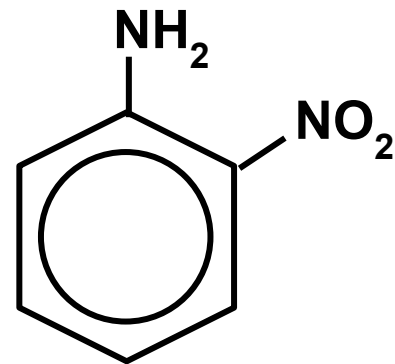
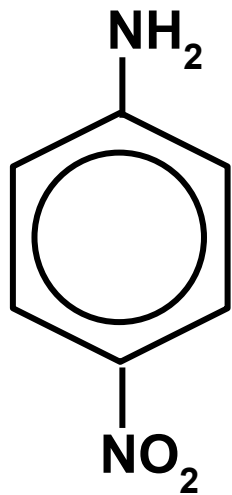
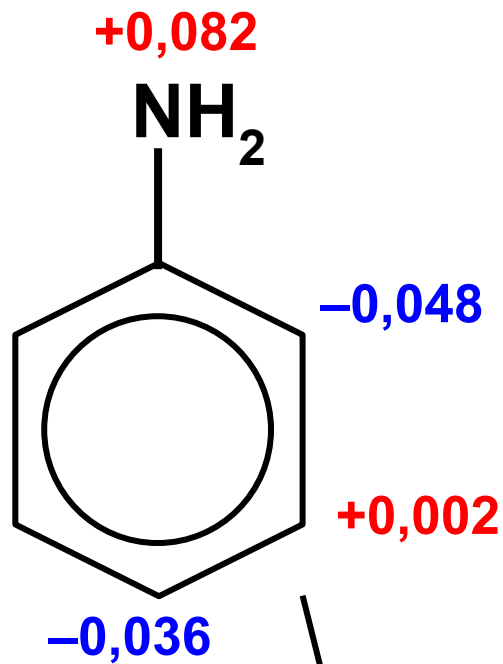
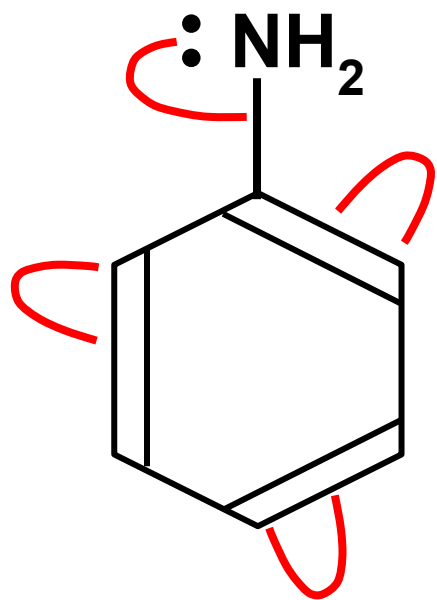


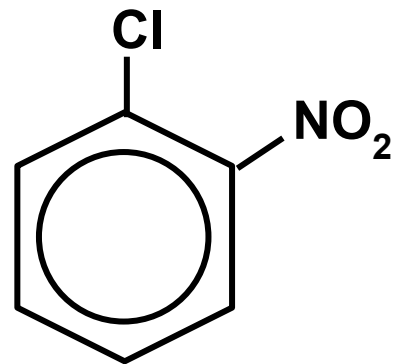
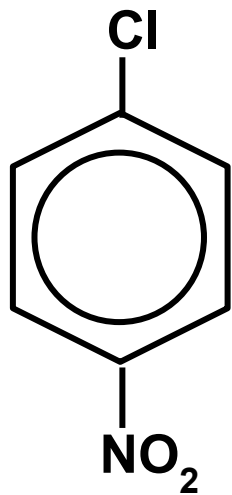
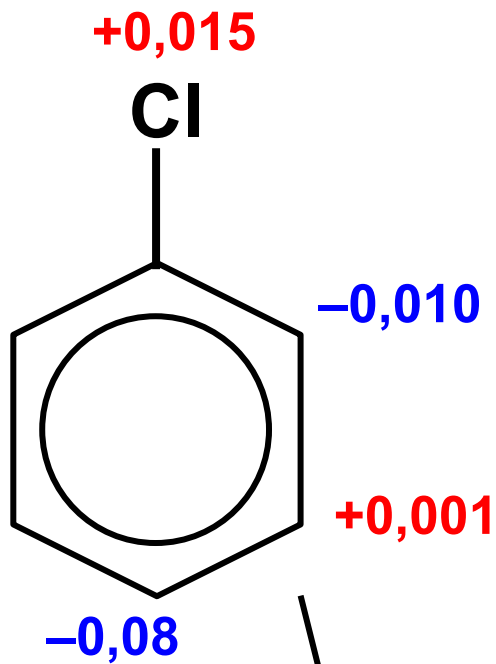
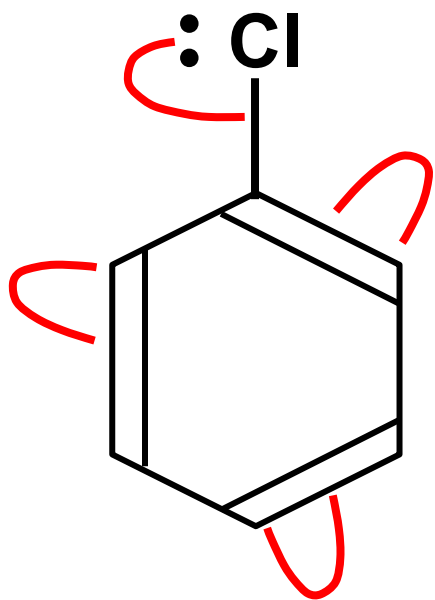
$$E_{\text{Res}} = 1,034 \beta + 0,260 \beta = 1,294 \beta \quad (\approx 84 \text{ кДж/моль})$$

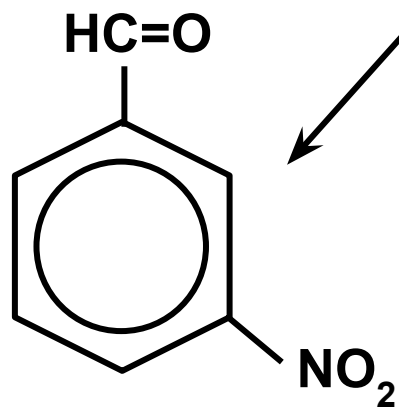
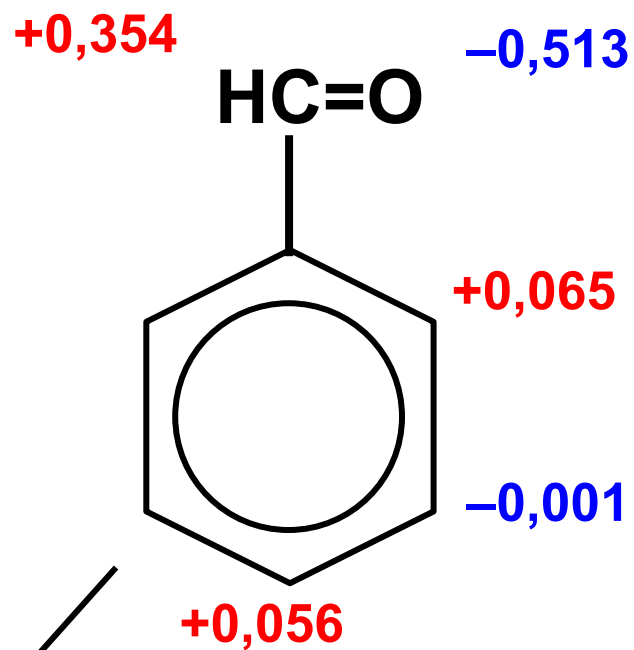
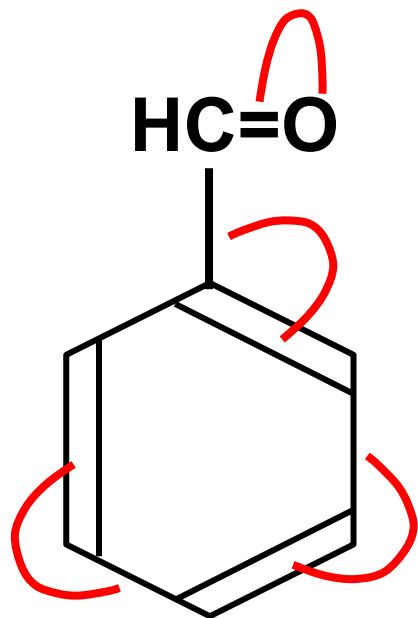
# Правила ориентации в реакциях электрофильного замещения

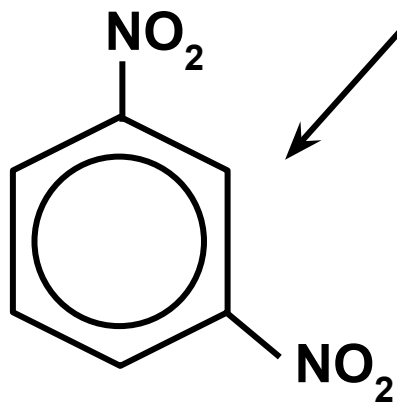
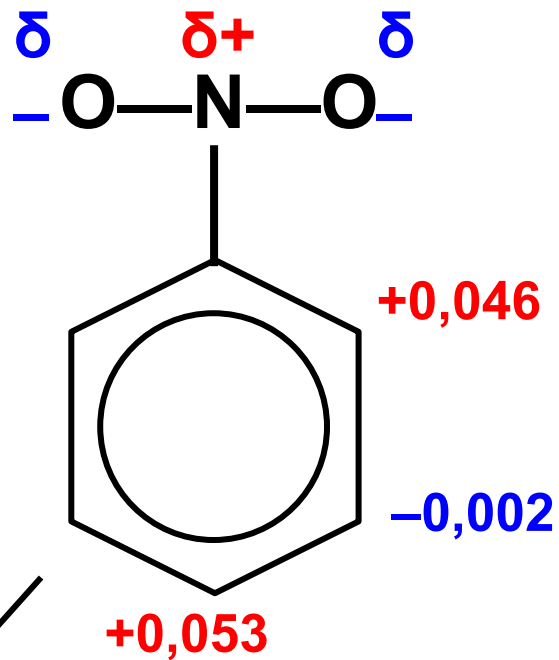
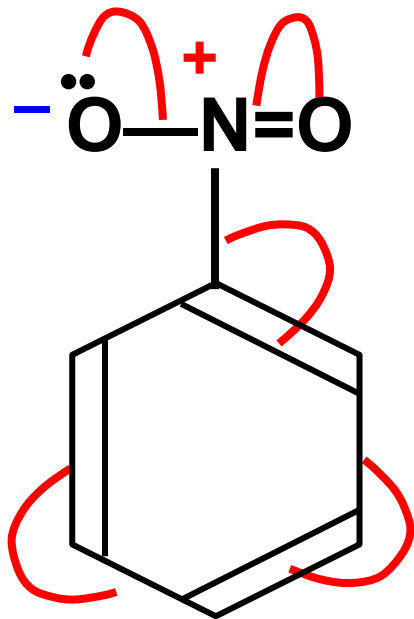












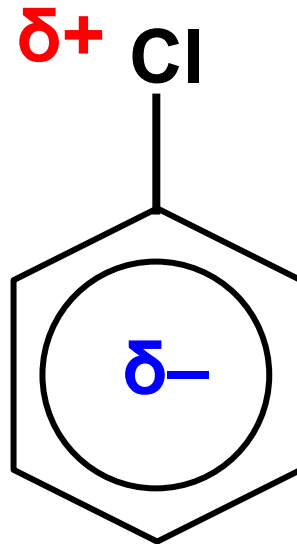
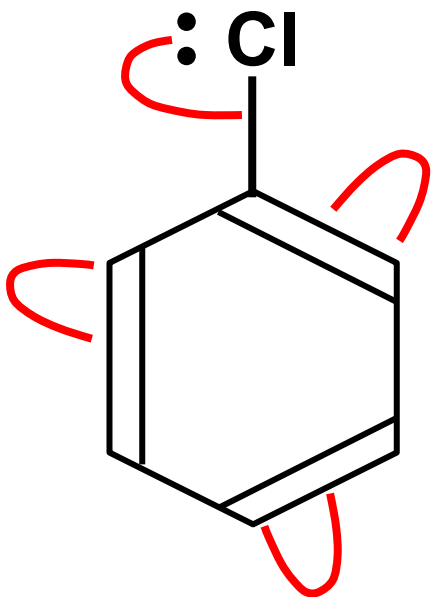


## Заместители I-го рода (орто-, пара-ориентанты)

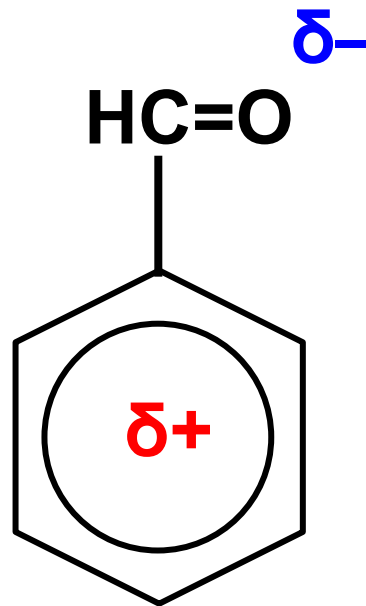
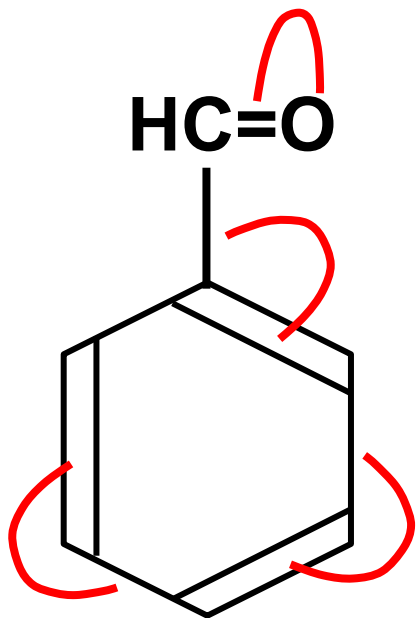
Группа	орто-	мета-	пара-
-ОН	-0,040	+0,001	-0,029
-NH <sub>2</sub>	-0,048	+0,002	-0,036
-Cl	-0,010	+0,001	-0,008

## Заместители II-го рода (мета-ориентанты)

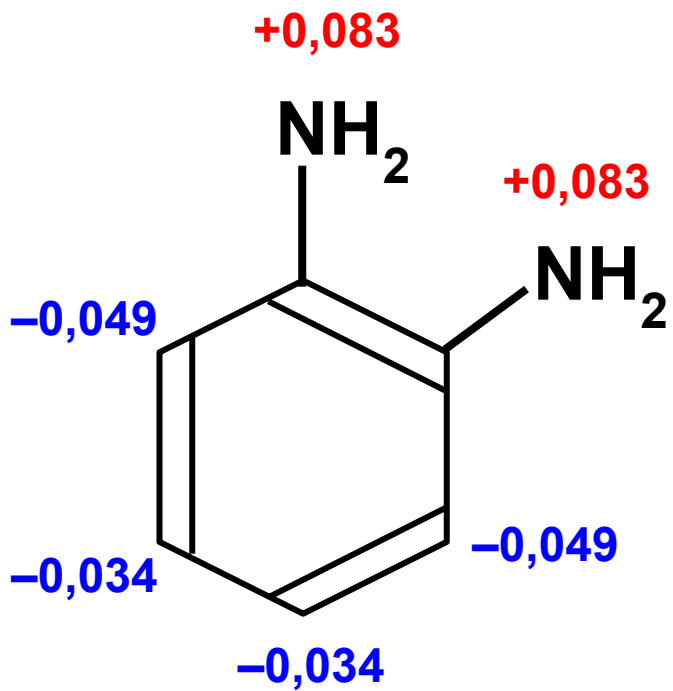
Группа	орто-	мета-	пара-
-CH=O	+0,065	-0,001	+0,056
-NO <sub>2</sub>	+0,046	-0,001	+0,053



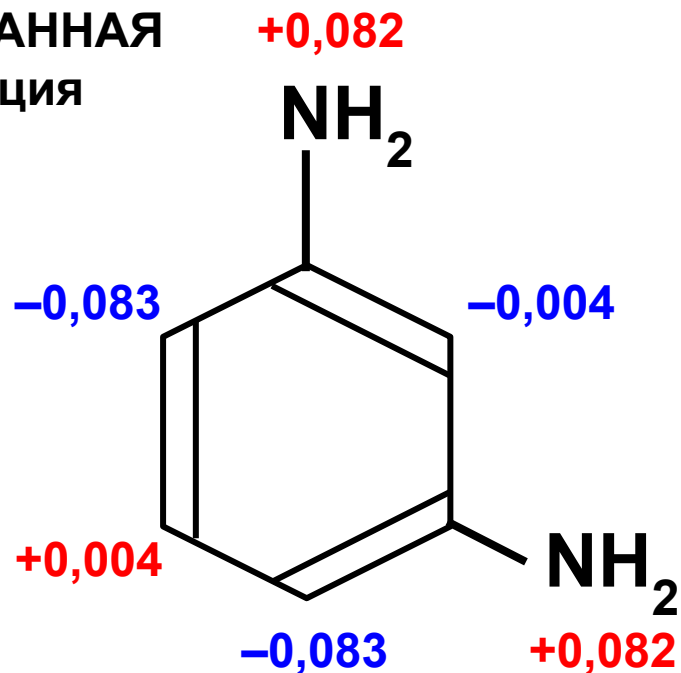
Заместители I рода (орто-, пара-ориентанты)  
**активируют** бензольное кольцо по отношению к  
электрофильным частицам



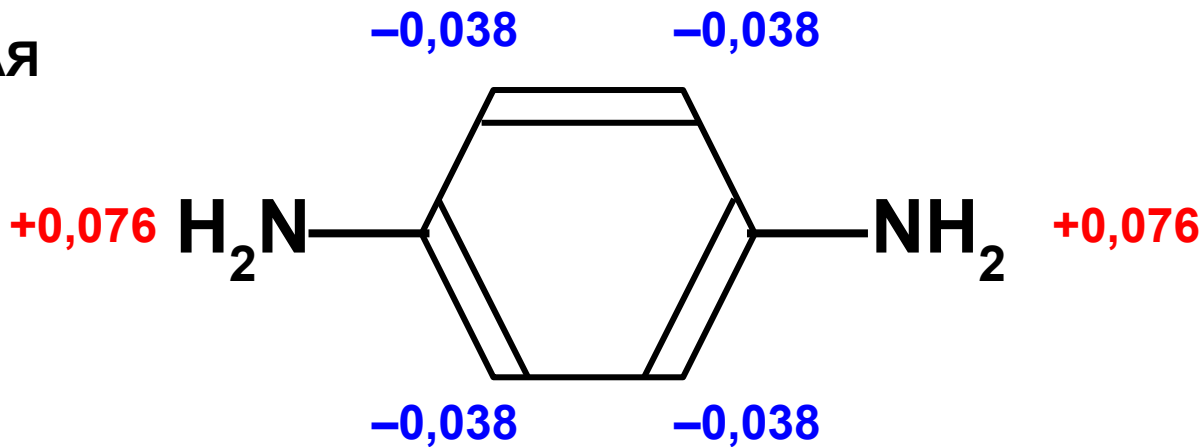
Заместители II рода (мета-ориентанты)  
**дезактивируют** бензольное кольцо по  
отношению к электрофильным частицам

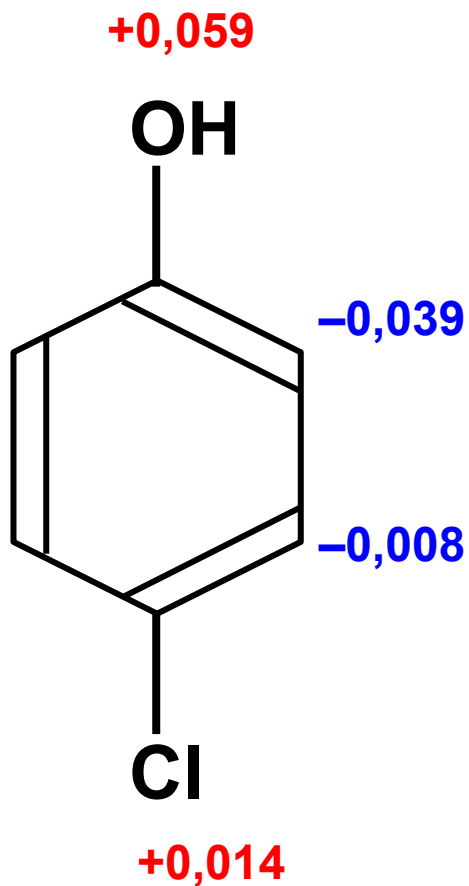


СОГЛАСОВАННАЯ  
ориентация



НЕСОГЛАСОВАННАЯ  
ориентация



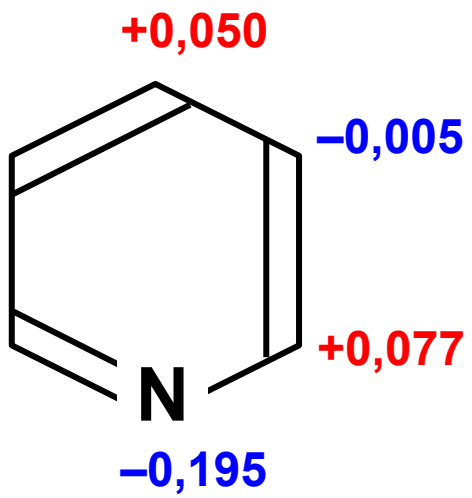


НО- группа — сильный ориентант I-го рода

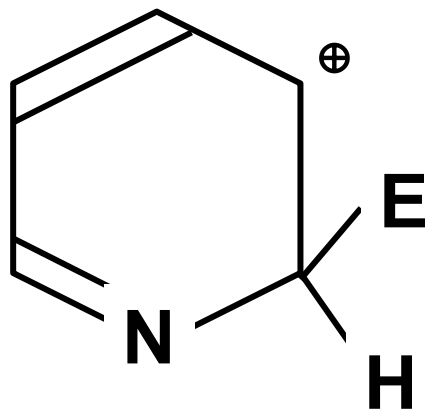
атом Cl — слабый ориентант I-го рода

Замещение идет в орто-положение (относительно НО-группы)

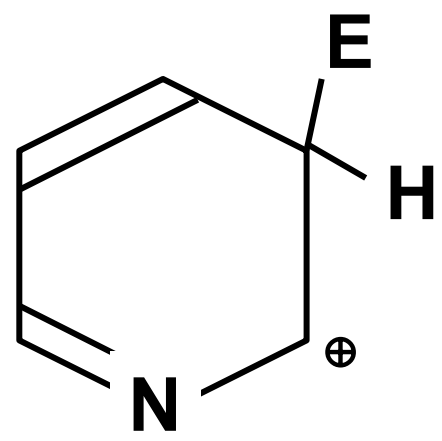
НЕСОГЛАСОВАННАЯ ориентация



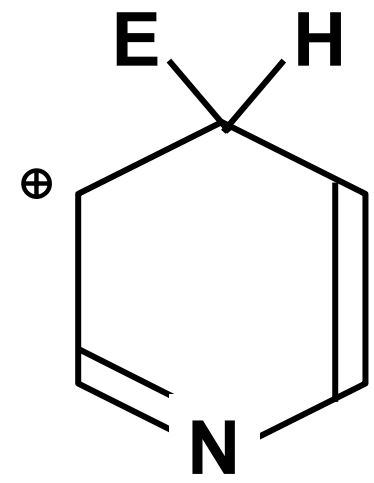
Электрофильное замещение  
 идет в положение 3  
 (относительно атома азота)



$E_{CB.} = 5,378 \beta$

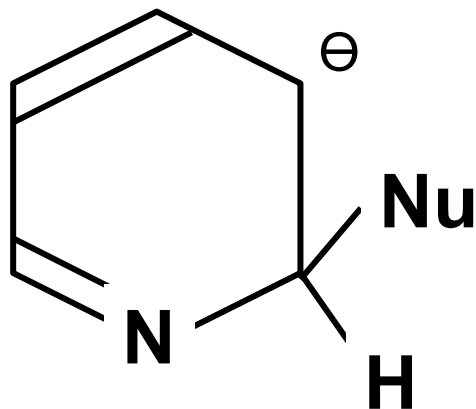
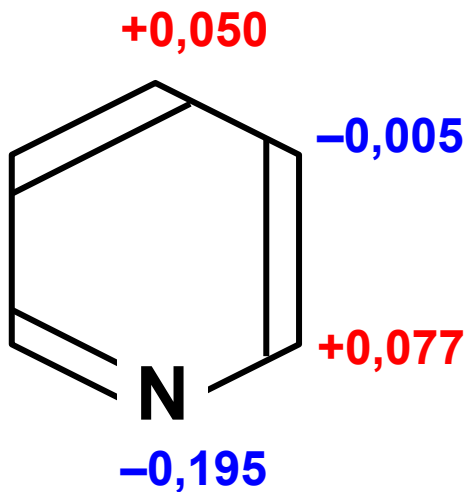


$E_{CB.} = 5,512 \beta$

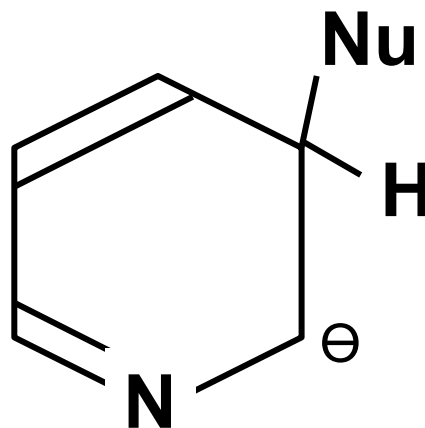


$E_{CB.} = 5,348 \beta$

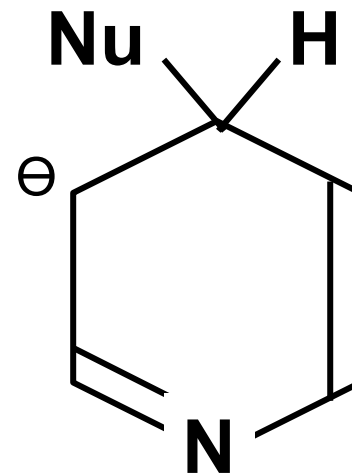
Нуклеофильное замещение идет в положения 2 и 4 (относительно атома азота)



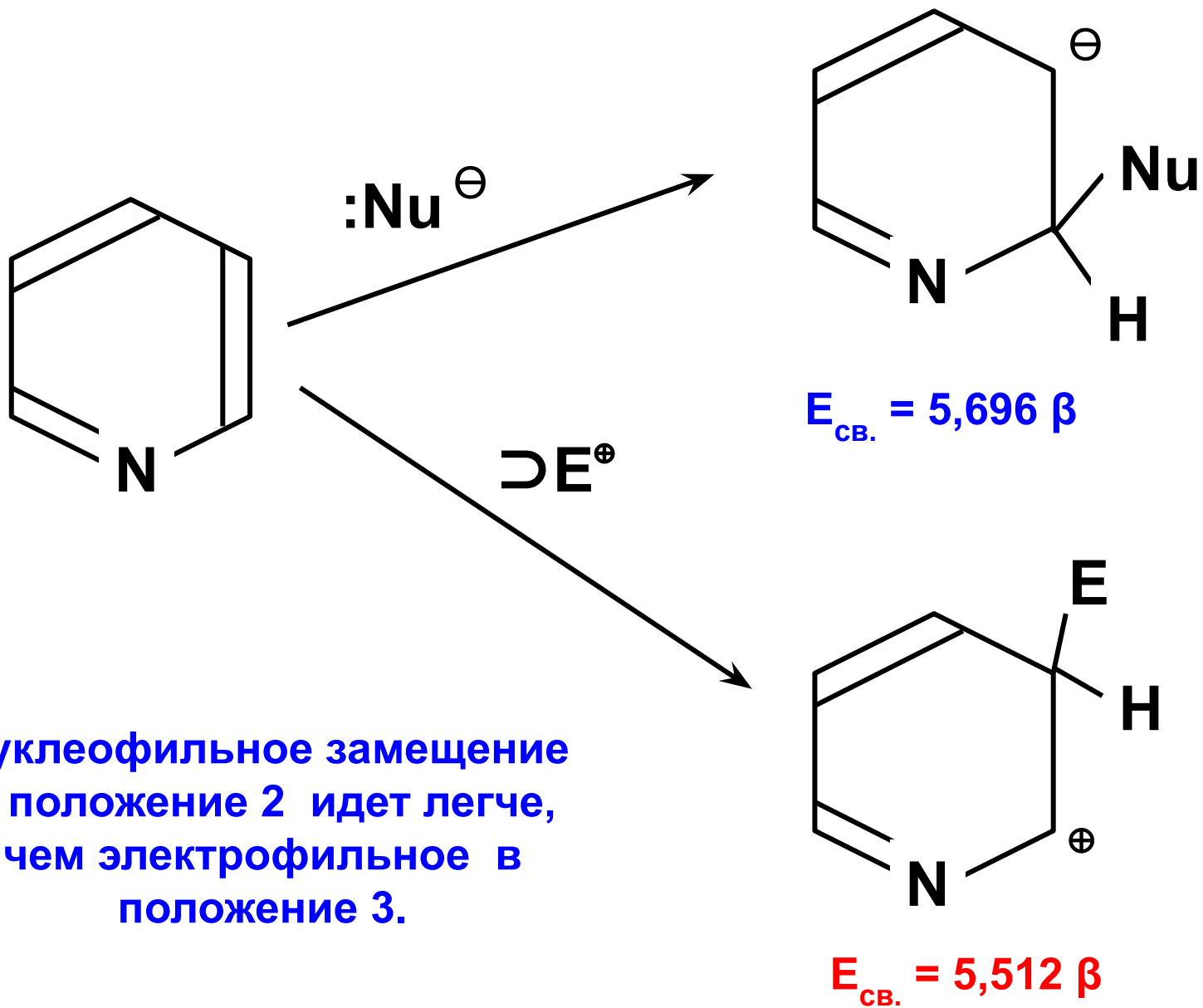
$$E_{\text{CB.}} = 5,696 \beta$$



$$E_{\text{CB.}} = 5,512 \beta$$

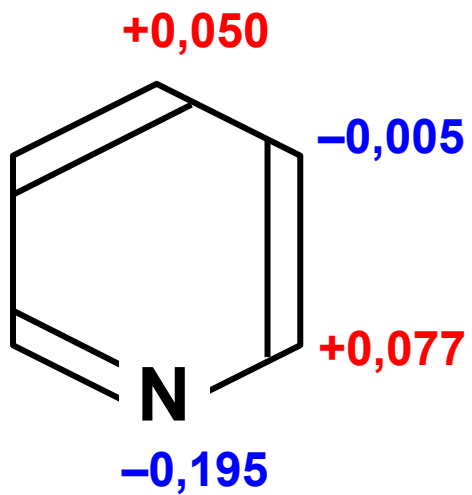
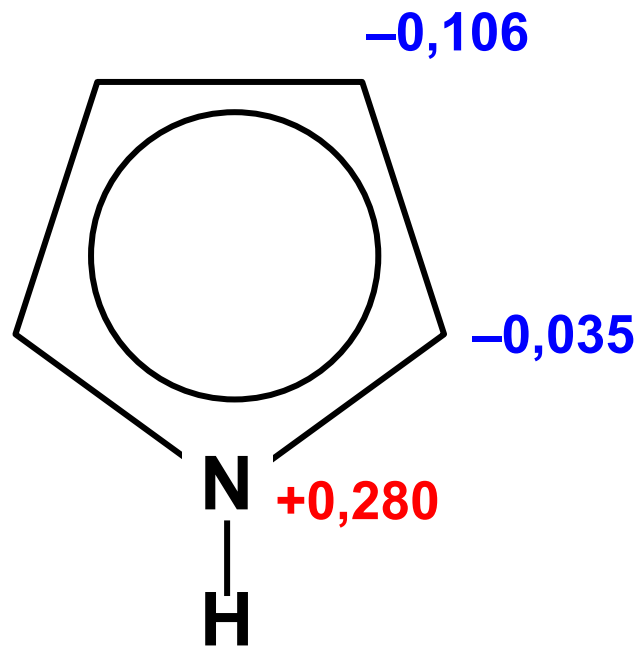
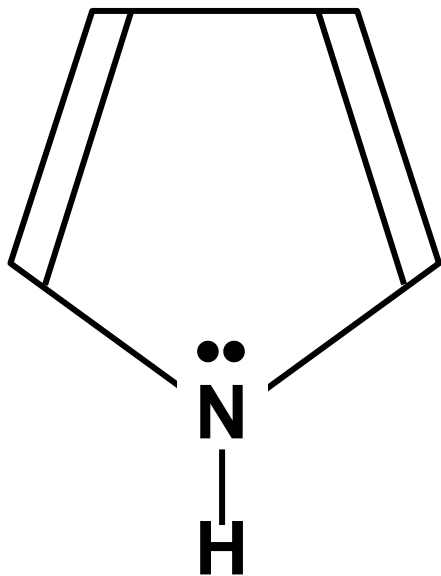


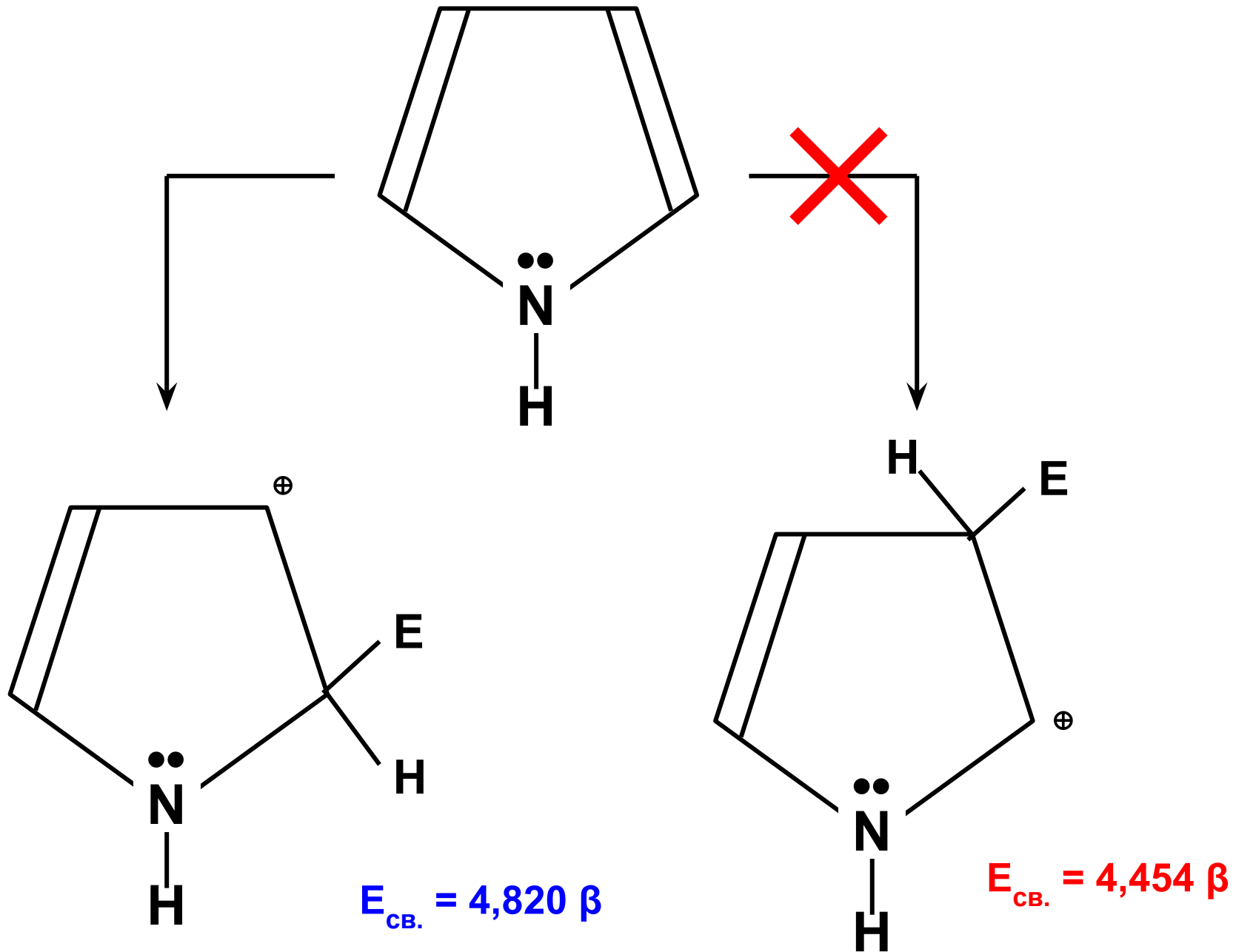
$$E_{\text{CB.}} = 5,676 \beta$$

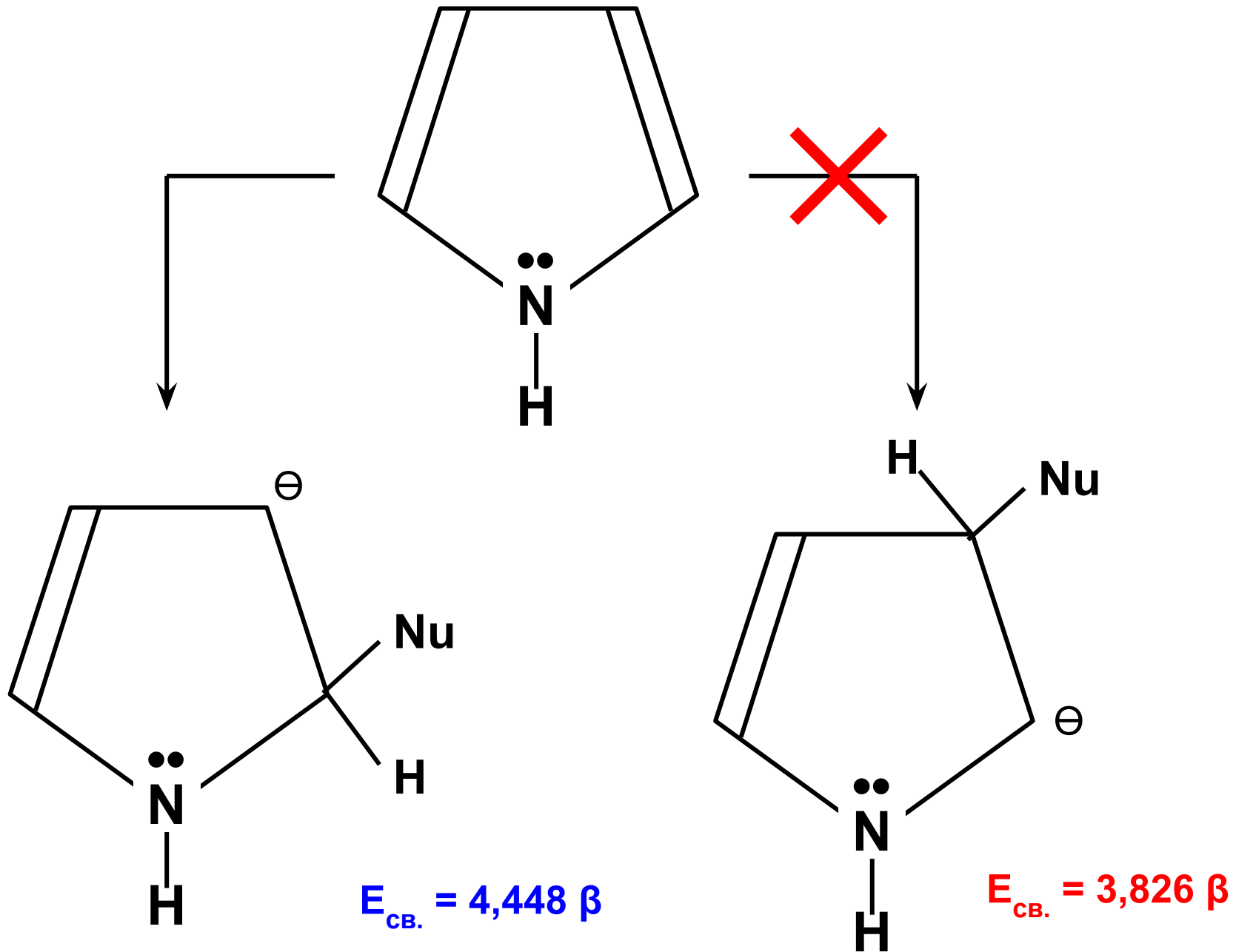


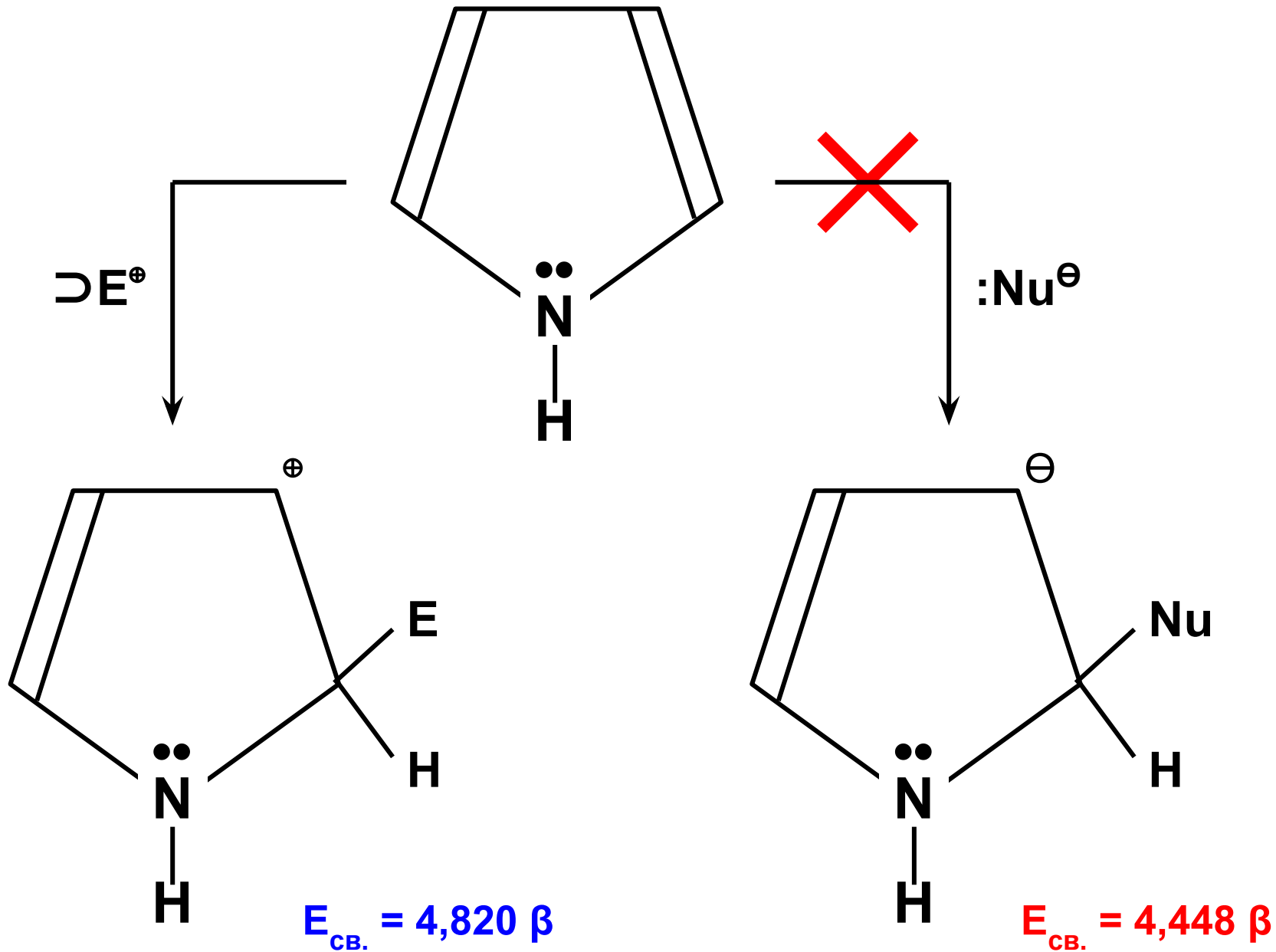
Нуклеофильное замещение  
 в положение 2 идет легче,  
 чем электрофильное в  
 положение 3.





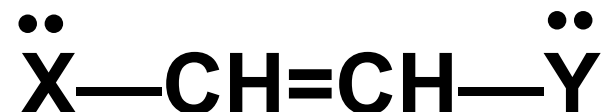






## Задача 8.3.

Для гетероатомной молекулы типа



по заданным величинам поправок  $h$  и  $K$  и корням характеристического уравнения вычислить:

- 1) матрицу коэффициентов МО ( $C_{ij}$ ) в нормированном виде
- 2) электрические заряды атомов X, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, Y
- 3) порядки π-связей X-C<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>-Y
- 4) энергию сопряжения ( $E_{\text{Res}}$ ) в единицах β

**1. Составить уравнение Хюккеля с учетом поправок на гетероатомы**

$$\begin{pmatrix} X + h_x & K_{CX} & 0 & 0 \\ K_{CX} & X & 1 & 0 \\ 0 & 1 & X & K_{CY} \\ 0 & 0 & K_{CY} & X + h_y \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0$$

**2. По очереди подставить в это уравнение корни характеристического уравнения:**

$$X = (X_1; X_2; X_3; X_4)$$

3. Решить полученные 4 экземпляра уравнения Хюккеля и из решений (**предварительно пронормированных**) составить атомно-молекулярную матрицу:

$$\Pi = \begin{matrix} & \begin{matrix} X & C_1 & C_2 & Y \end{matrix} & & & & & & \\ \begin{matrix} C_{11} \\ C_{21} \\ C_{31} \\ C_{41} \end{matrix} & \begin{matrix} C_{12} \\ C_{22} \\ C_{32} \\ C_{42} \end{matrix} & \begin{matrix} C_{13} \\ C_{23} \\ C_{33} \\ C_{43} \end{matrix} & \begin{matrix} C_{14} \\ C_{24} \\ C_{34} \\ C_{44} \end{matrix} & & & & & \\ & & & & \begin{matrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{matrix} & & & & \\ & & & & & & & & \begin{matrix} v \\ 0 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \end{matrix} \end{matrix}$$

4. Вычислить средние электронные плотности (N) и локальные заряды атомов (Q)

$$N_X = \dots \quad n_o = 2 \quad Q = \dots$$

$$N_{C1} = \dots \quad n_o = 1 \quad Q = \dots$$

$$N_{C2} = \dots \quad n_o = 1 \quad Q = \dots$$

$$n_Y = \dots \quad n_o = 2 \quad Q = \dots$$

5. Вычислить порядки связей (P)

$$P_{X-C1} = \dots \quad P_{C1-C2} = \dots \quad P_{C2-Y} = \dots$$



6. Вычислить орбитальные энергии по формуле:

$$\varepsilon_i = \alpha - \beta \cdot X_i$$

7. Построить энергетические диаграммы:

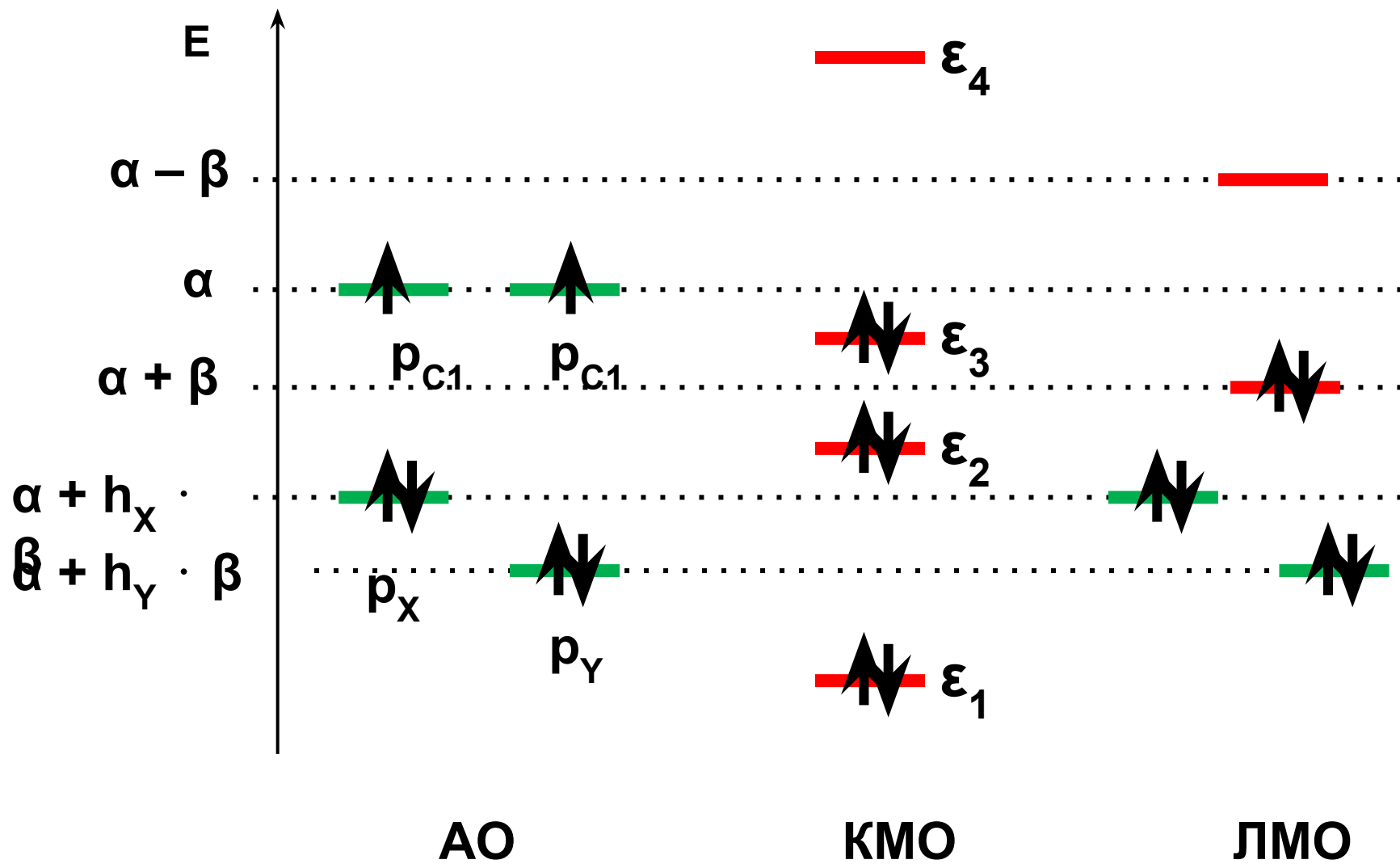
а) для исходных атомных орбиталей

б) для КМО

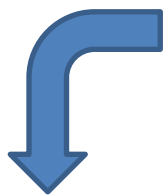
в) для ЛМО

8. Вычислить энергии связи для КМО и ЛМО

9. Вычислить энергию резонанса:  $E_{Res} = E_{КМО} - E_{ЛМО}$

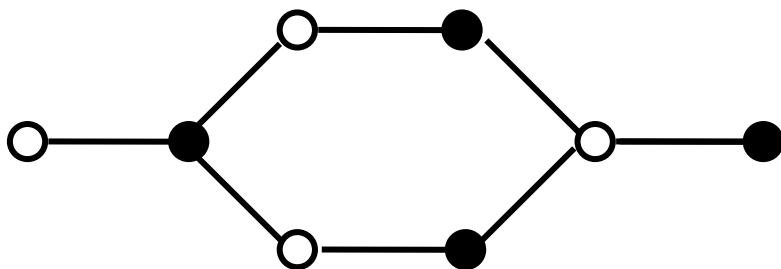


# Циклические молекулы



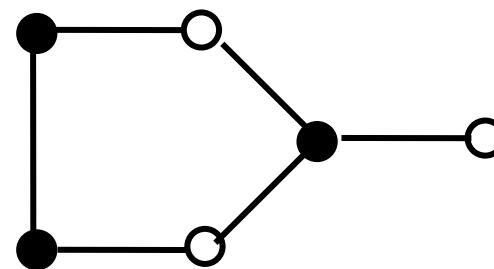
## АЛЬТЕРНАНТНЫЕ

топологический граф  
может быть раскрашен  
в два цвета



## НЕАЛЬТЕРНАНТНЫЕ

топологический граф не  
может быть раскрашен в  
два цвета



**Для альтернантных молекул всегда имеются дважды вырожденные уровни, которые располагаются симметрично, относительно нулевого уровня с  $\epsilon = \alpha$**

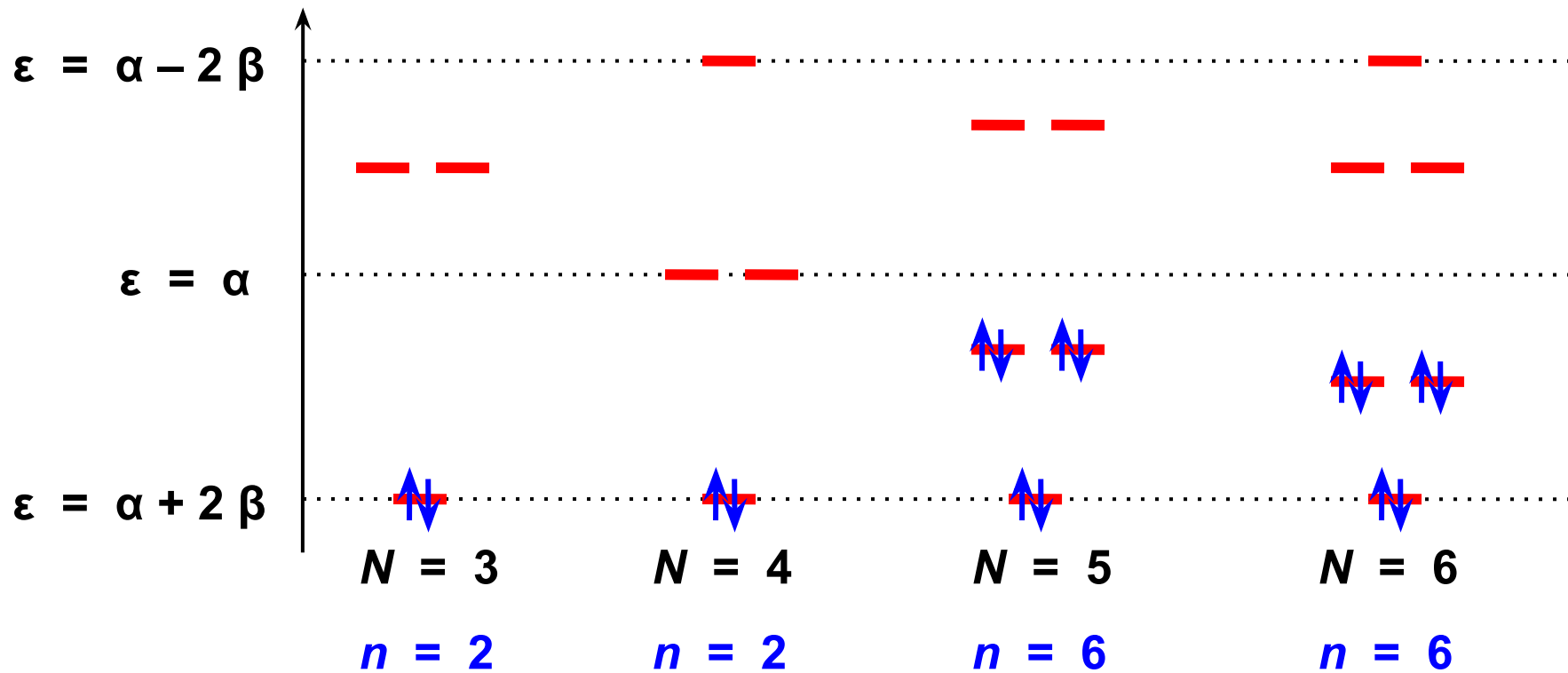
**Для неальтернантных молекул дважды вырожденные уровни располагаются несимметрично, относительно нулевого уровня и среди них нет уровня с  $\epsilon = \alpha$  (несвязывающей МО)**

He-A

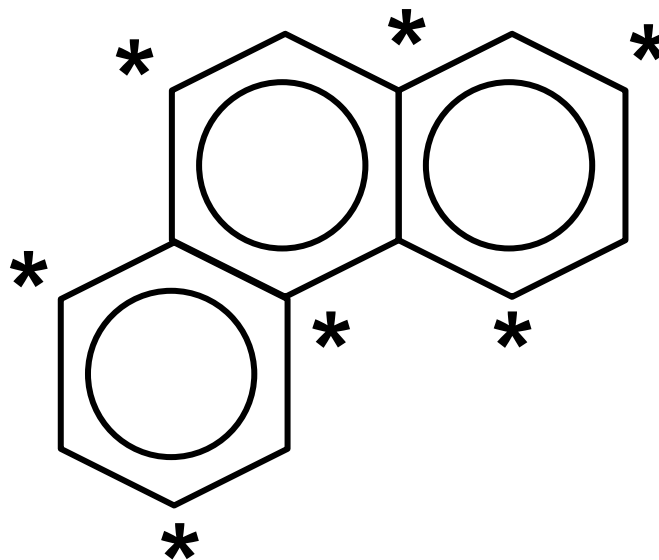
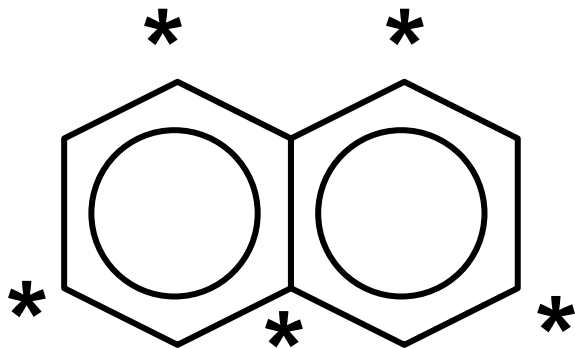
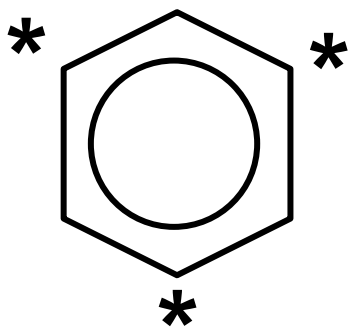
A

He-A

A

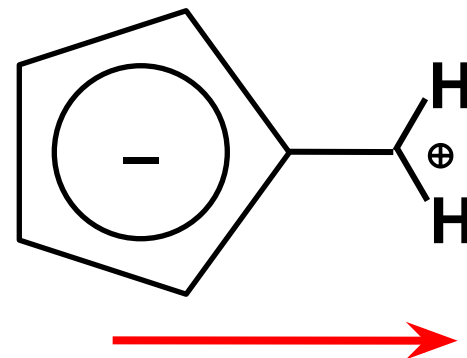
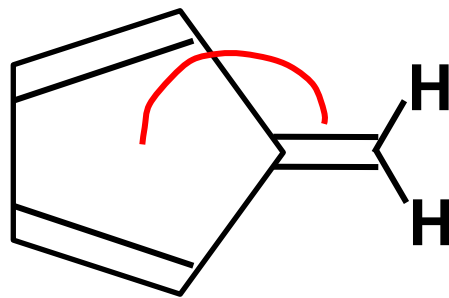


Для альтернантных молекул электрические заряды атомов равны нулю; такие молекулы не поляризованы и их дипольный момент равен нулю

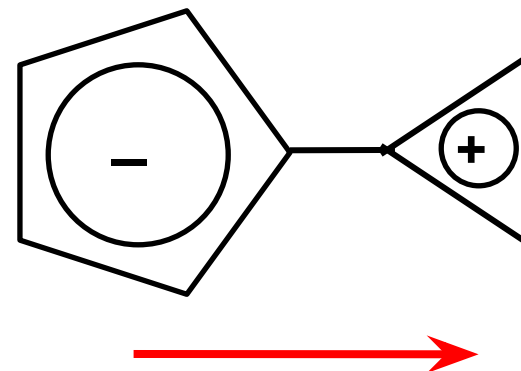
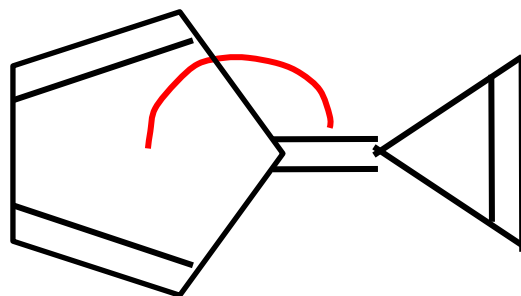


Для неальтернантных молекул электрические заряды атомов не равны нулю; такие молекулы поляризованы и их дипольный момент не равен нулю

Фульвен



Калицен



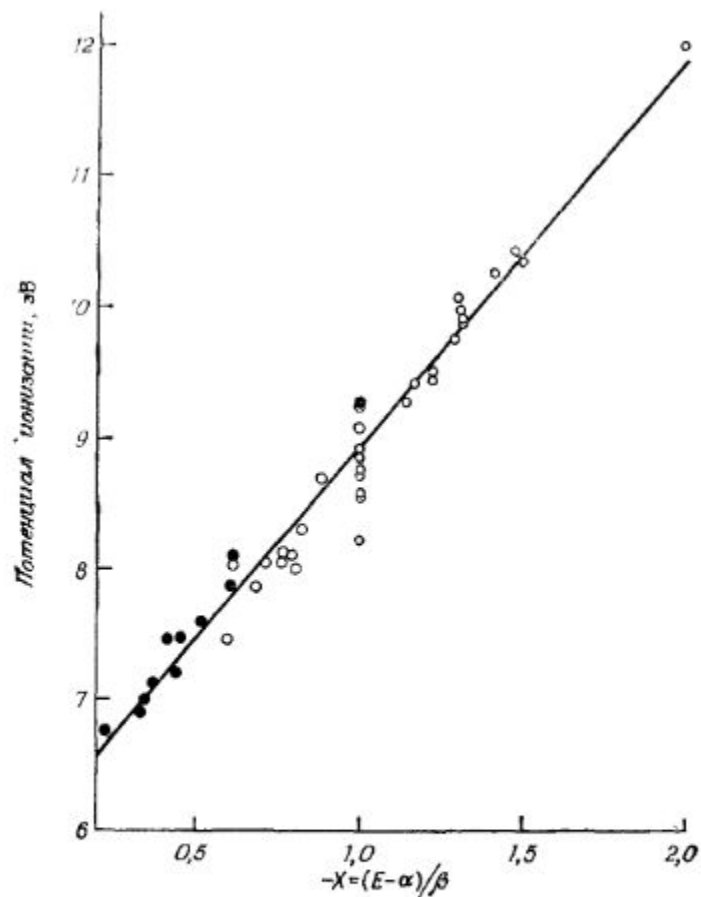


Рис. 9.9. Потенциалы ионизации, установленные по данным фотоэлектронной спектроскопии, в зависимости от хюккелевских орбитальных энергий для разных ненасыщенных углеводородов.

Приведены данные для следующих молекул: бензола, нафталина, пирона, коронана, антрацена, фенантрена, пентацена, перилена, хризена, 1, 2-бензантрацена, 1, 2-бензпирена, бензо-[g, h, i]-перилена и овалена.

● первые потенциалы ионизации; ○ высшие потенциалы ионизации, для которых отношение менее определено [1].



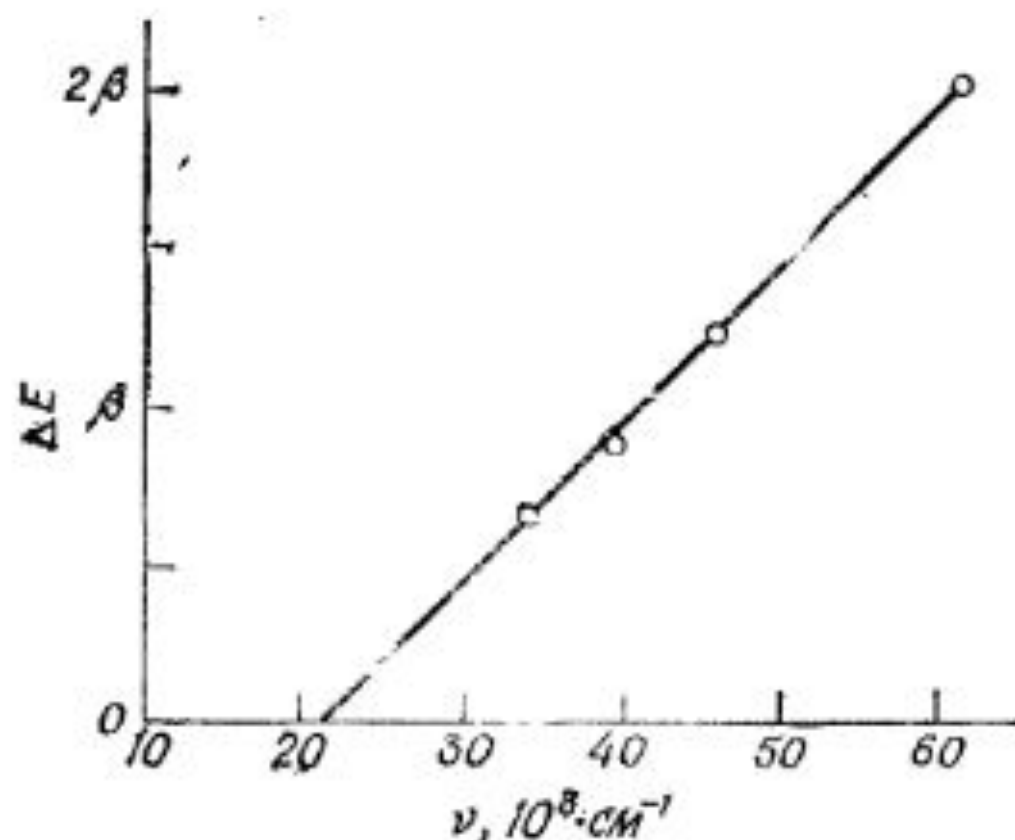


Рис. 9.8. График  $\nu (= 1/\lambda)$  для первой полосы УФ-поглощения в зависимости от рассчитанной разности энергий между наивысшей заполненной и наименьшей незаполненной молекулярными орбиталями.

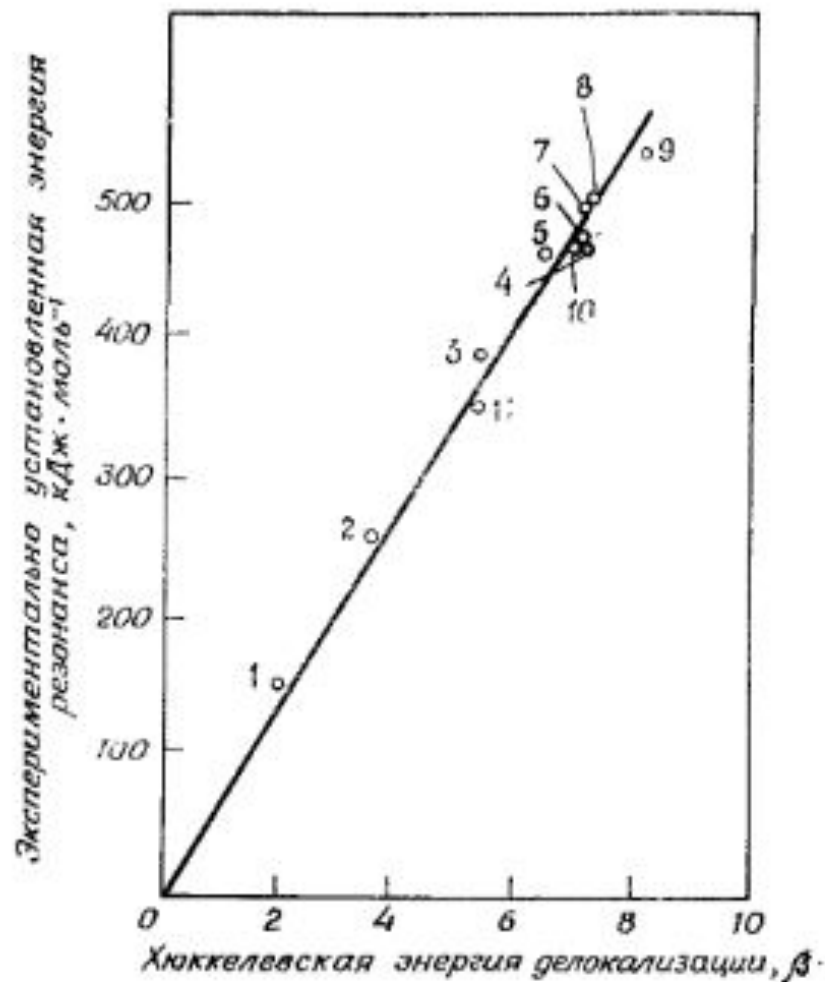


Рис. 9.10. Экспериментальные энергии резонанса, найденные по теплотам сгорания, в зависимости от рассчитанных хюккелевских энергий делокализации для разных ненасыщенных углеводородов.

1—бензол; 2—нафталин; 3—фенантрен; 4—3, 4-бензфенантрен; 5—пирен; 6—1, 2-бензантрацен; 7—хризен; 8—трифенилен; 9—перилен; 10—тетрацен; 11—антрацен.

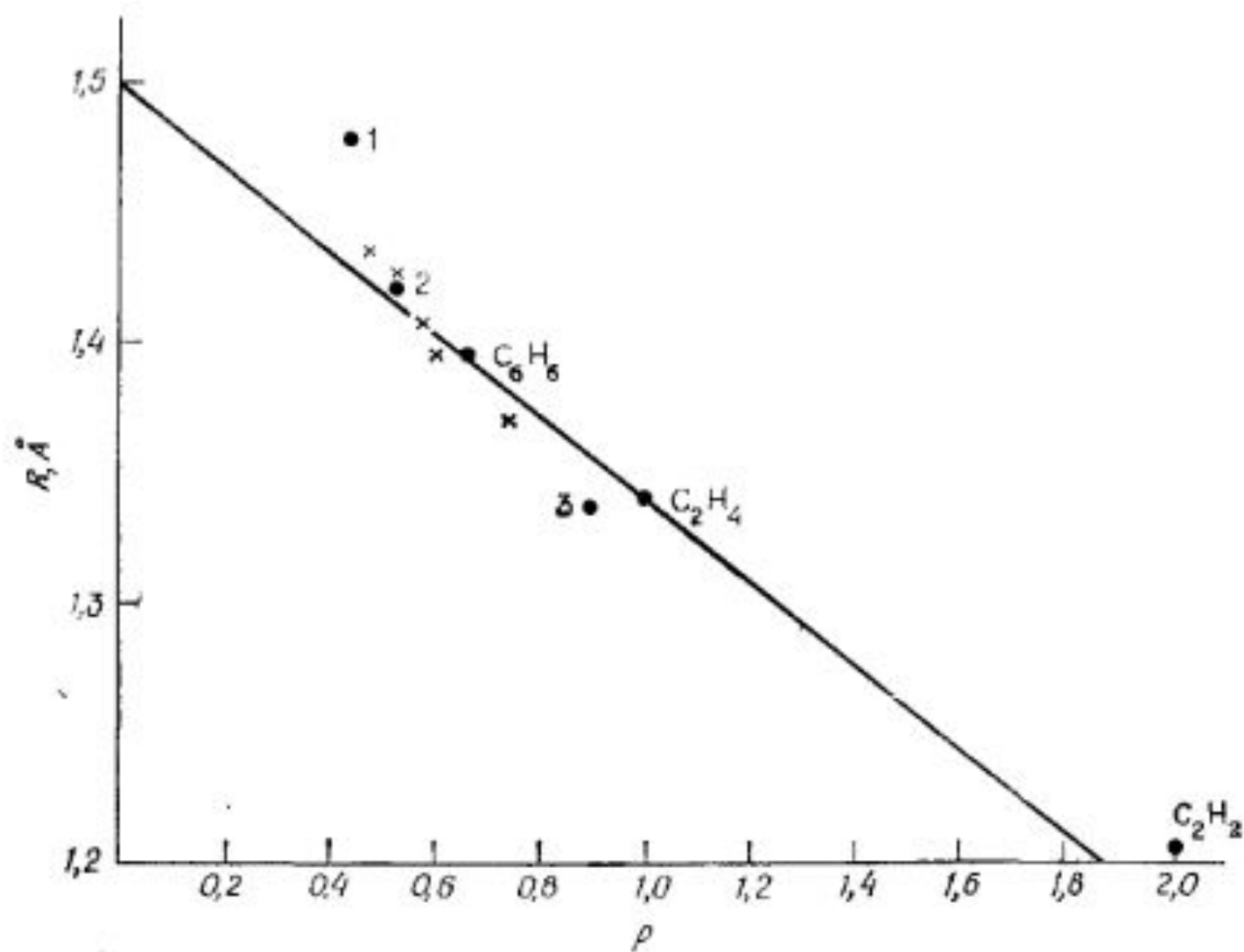


Рис. 9.11. Взаимосвязь между порядком  $\pi$ -связи и длиной С—С-связи для некоторых альтернанных углеводородов.  
 1—бутадиев (центральная связь); 2—графит; 3—бутадиев (внешняя связь) X антрацен.