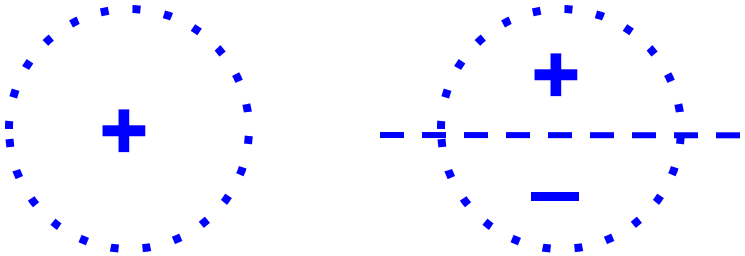
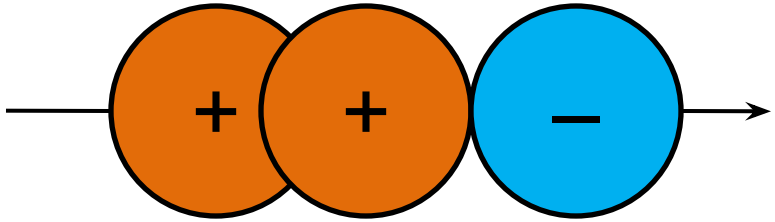
Метод МО Хюккеля

(МОХ)

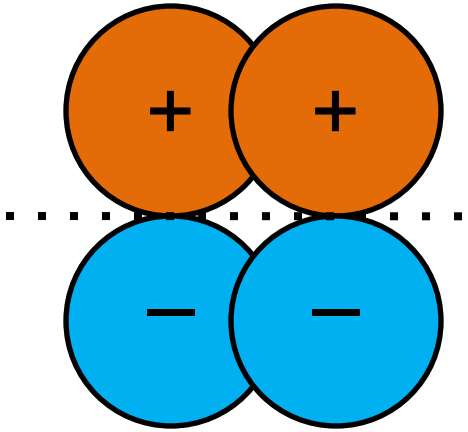
Метод МО Хюккеля (МОХ)

σ- и π - электроны

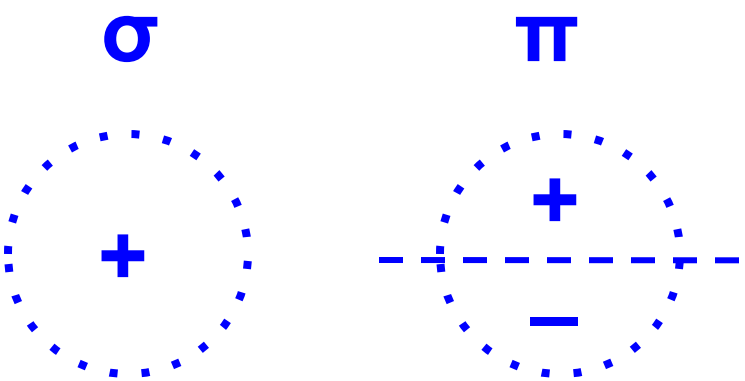




$$\sigma = s - p_x$$



$$\pi = p_z - p_z$$

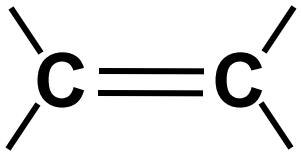


Вследствие ортогональности волновых функций σ- и π – электроны не могут обмениваться состояниями и поэтому ведут себя как независимые электронные подсистемы.

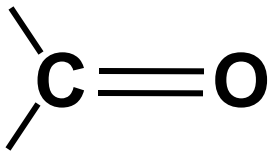
$$\langle \pi \mid \sigma \rangle = 0$$

Метод МО Хюккеля предназначен для описания только π – электронных подсистем

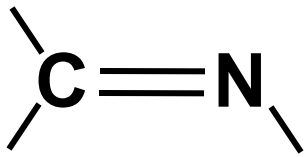
π–электроны химически гораздо активнее, чем σ–электроны, поэтому метод Хюккеля оказывается особенно полезным для решения проблем реакционной способности молекул



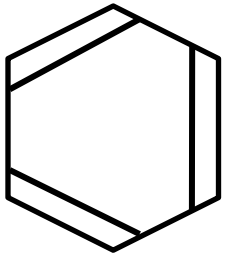
Алкены и диены

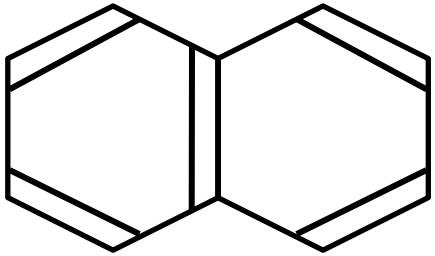


Альдегиды, кетоны, сложные эфиры и др.

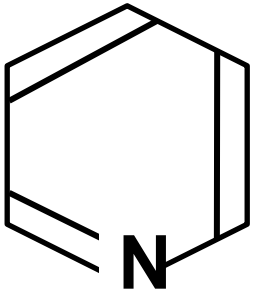


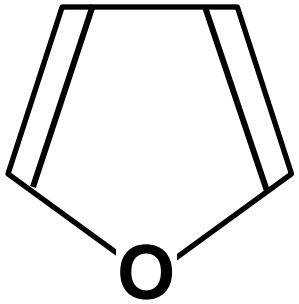
Имины





Арены





Гетероциклы

$$\varphi = C_1 \cdot \psi_1 + C_2 \cdot \psi_2 + \ldots + C_n \cdot \psi_n$$

молекулярная орбиталь

Базисный набор (атомные орбитали)

Матрично-векторная форма:

$$\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \ldots \\ \varphi_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \ldots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \ldots & C_{2n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ C_{n1} & C_{n2} & \ldots & C_{nn} \end{pmatrix} \bullet \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \ldots \\ \psi_n \end{pmatrix}$$

Уравнения Хартри-Фока-Рутана

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

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

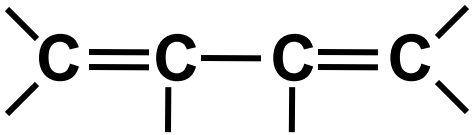
$S_{\mu\nu}$ — интегралы перекрывания для базисных АО с номерами μ и ν,

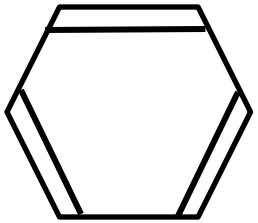
ε — энергия МО с коэффициентами $\{C_\alpha \;\; C_\beta \;\; \ldots \;\; C_n\}$.

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:

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

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 перекрывания (НДП)**

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

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

Уравнение Хартри-Фока-Рутана

$$\begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & . & . & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ 0 & . & . & . & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} \bullet \begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \\ . \\ . \\ C_n \end{pmatrix} = 0$$

Уравнение Хюккеля

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

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

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

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

Уравнение Хюккеля

Условие разрешимости

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

Характеристическое уравнение

$\Downarrow$

Корни

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

$\Downarrow$

Энергии МО

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

Гетероатомные молекулы в методе МОХ

—C—C—C— ⇒ —C—X—C—

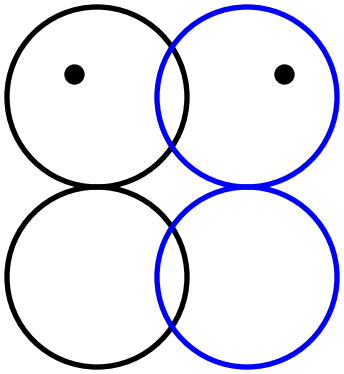
$\alpha_C \longrightarrow \alpha_X$ $\qquad$ $\beta_{CC} \longrightarrow \beta_{CX}$

$$\alpha_X = \alpha_C + h \cdot \beta_{CC} \qquad \beta_{CX} = K \cdot \beta_{CC}$$

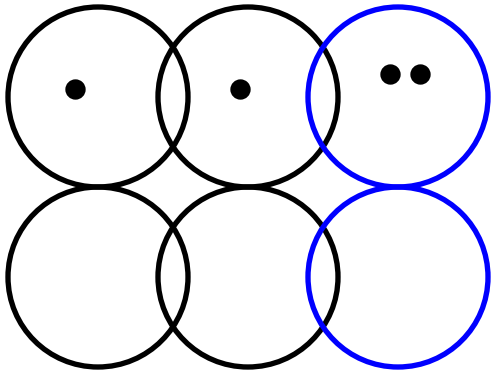
$$\begin{pmatrix} X & 1 & . & 0 \\ 1 & X & . & . \\ . & . & . & . \\ 0 & . & . & X \end{pmatrix} \bullet \begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \\ . \\ C_n \end{pmatrix} = 0 \qquad \begin{pmatrix} X & K & . & 0 \\ K & X+h & . & . \\ . & . & . & . \\ 0 & . & . & X \end{pmatrix} \bullet \begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \\ . \\ C_n \end{pmatrix} = 0$$

Система параметров Стрейтвизера

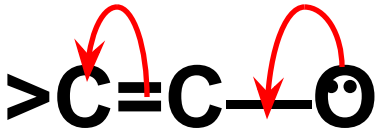
Атом	Тип связи	*h*	*K*
C	любой	0	1
O	**>C=O**	1.0	1.0
	>C=C—O:	2.0	0.8



>C=O



>C=C—O:



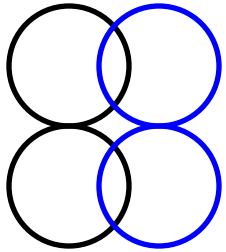
n-π-сопряжение

Атом	Тип связи	*h*	*K*
N	>C=N–	0.5	1.0
	>C=C—N:	1.5	0.8
S	>C=S	0.4	1.0
	>C=C—S:	1.3	0.6

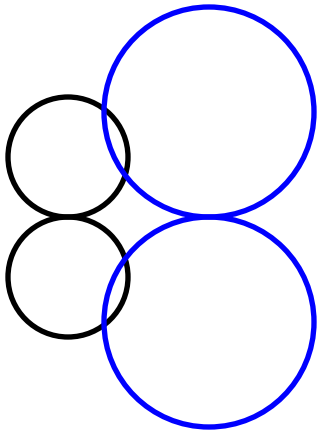
F	>C=C—F:	3.0	0.7
Cl	>C=C—Cl:	2.0	0.4
Br	>C=C—Br:	1.5	0.3
I	>C=C—I:	1.3	0.25

Значения параметров *h* связаны с электро-отрицательностями атомов (способностью захватывать и удерживать электроны)

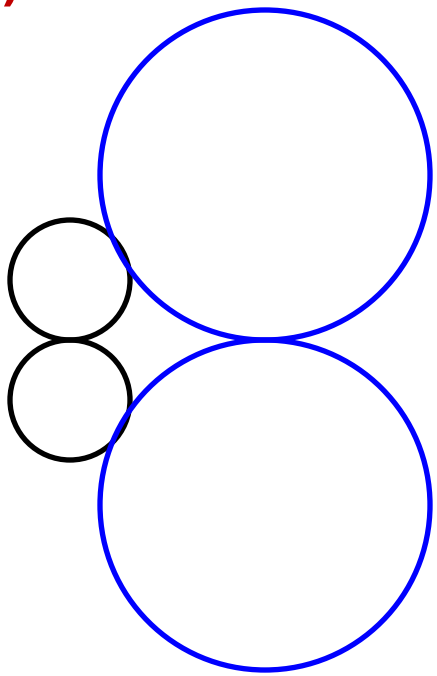
Значения параметров *K* связаны с разницей в размерах гетероатома и атома углерода (с эффективностью перекрывания АО).



C—F

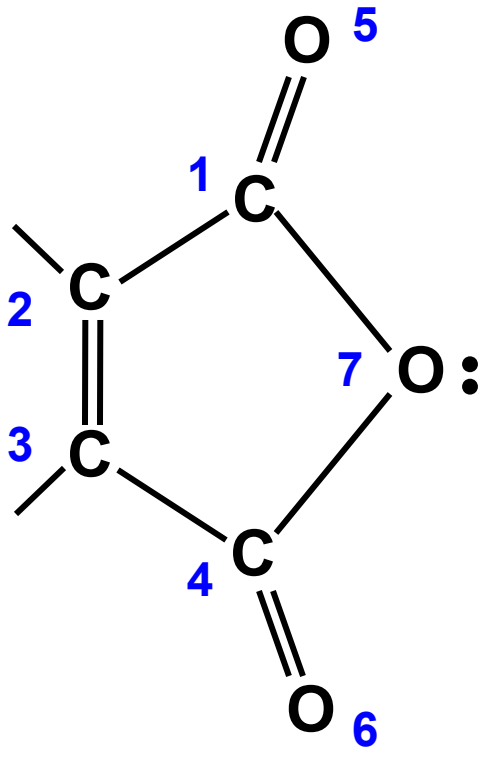


C—Cl



C—Br

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

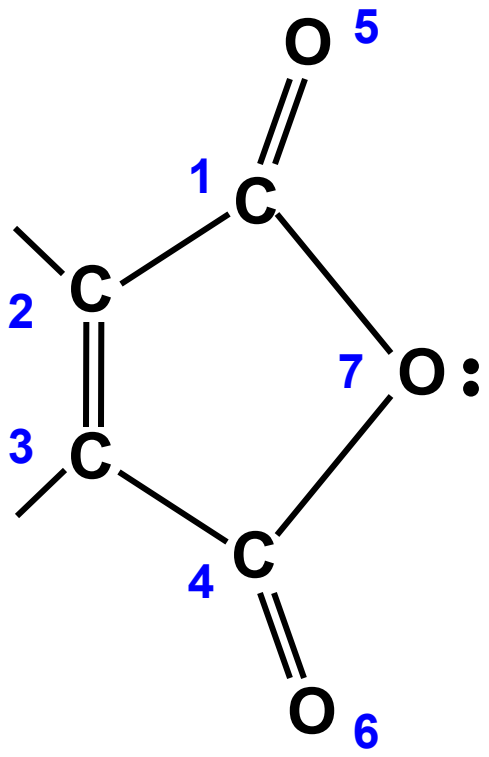
Домашнее задание

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 $\{ X_1, X_2, \ldots, X_n \}$ и орбитальных энергий $\{ \varepsilon_i \}$.

Условие разрешимости

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

Характеристическое уравнение

⇓

Корни

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

⇓

Энергии МО

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

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

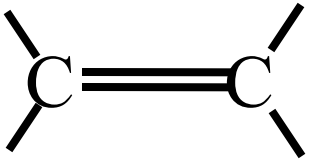
$$\{ X_1,\ X_2,\ \dots,\ X_n \}$$

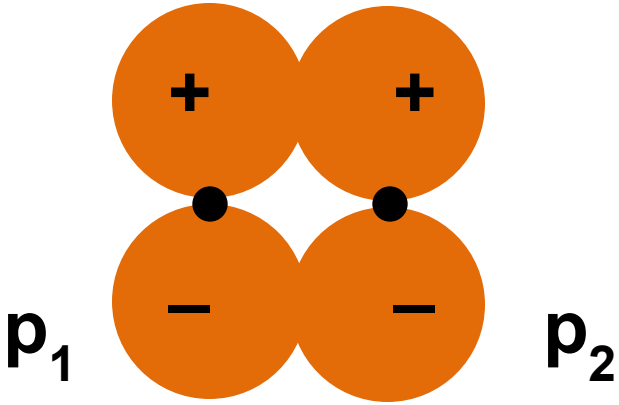
$$\begin{pmatrix} X & 1 & . & 0 \\ 1 & X & . & . \\ . & . & . & . \\ 0 & . & . & X \end{pmatrix} \bullet \begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \\ . \\ C_n \end{pmatrix} = 0$$

4. **Построение МО и корреляционной диаграммы.**

5. **Вычисление локальных характеристик (заряды атомов, порядки связей, ИСВ и др.), пстроение молекулярной диаграммы.**

ЭТИЛЕН





$$\pi_1 = C_{11}\,\mathbf{p_1} + C_{12}\,\mathbf{p_2}$$
$$\pi_2 = C_{21}\,\mathbf{p_1} + C_{22}\,\mathbf{p_2}$$

Уравнение Хюккеля

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

Характеристическое уравнение

$$X^2 - 1 = 0$$

Корни

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

Энергии МО

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

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 $X = X_1 = -1$

$$-C_1 + C_2 = 0$$

$$C_1 - C_2 = 0$$

$$C_1 = -C_2$$

$$\pi_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

$$C_1 = C_2$$

$$\pi_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

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

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

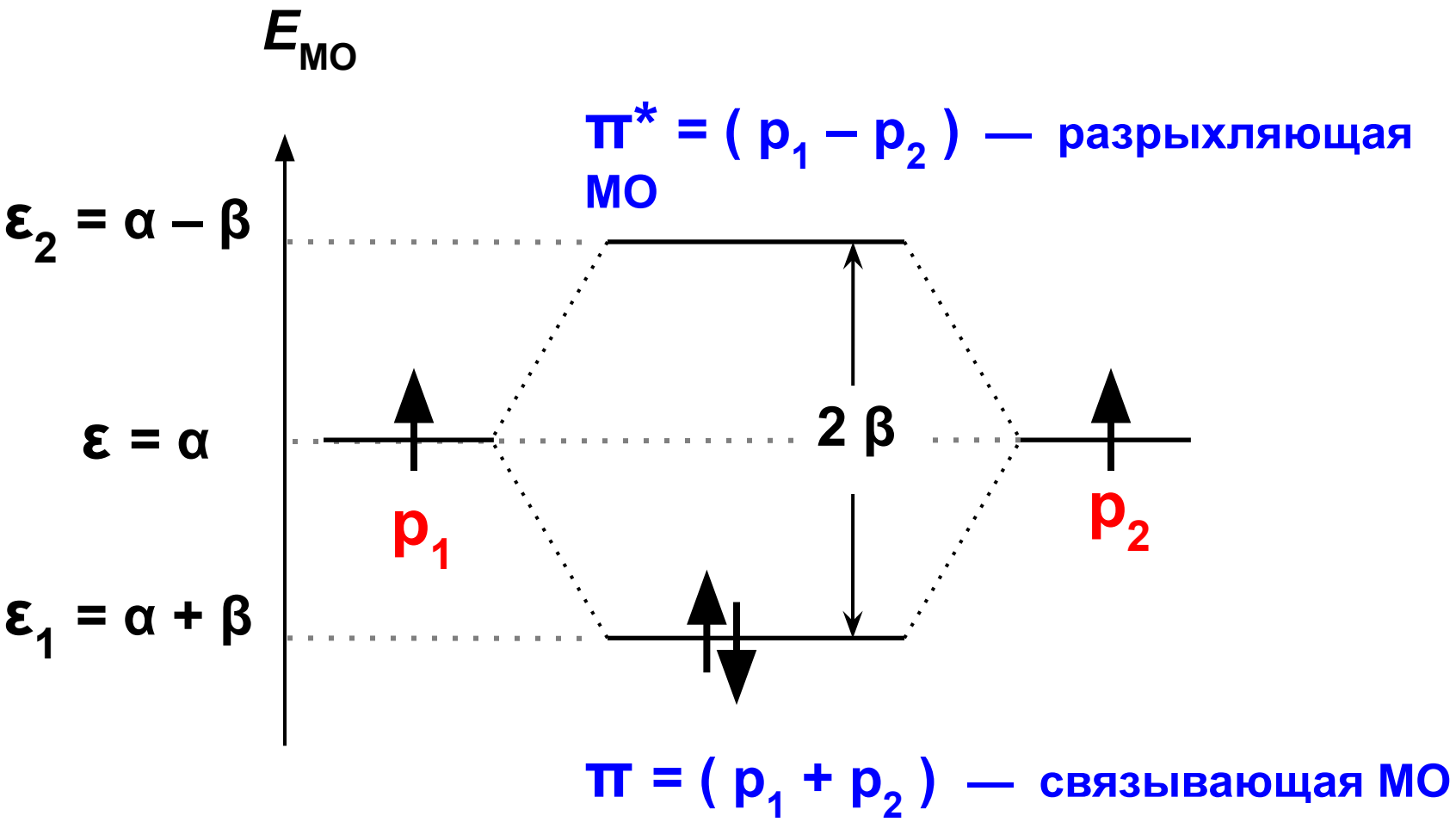
$$\begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0{,}707 & -0{,}707 \\ 0{,}707 & 0{,}707 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix}$$

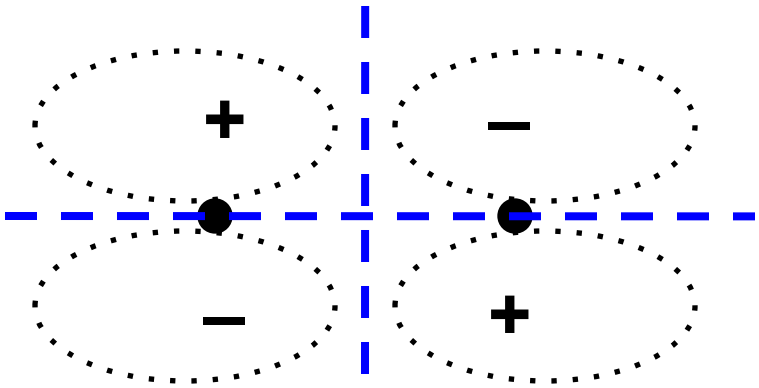
МО

Атомно-молекулярная матрица

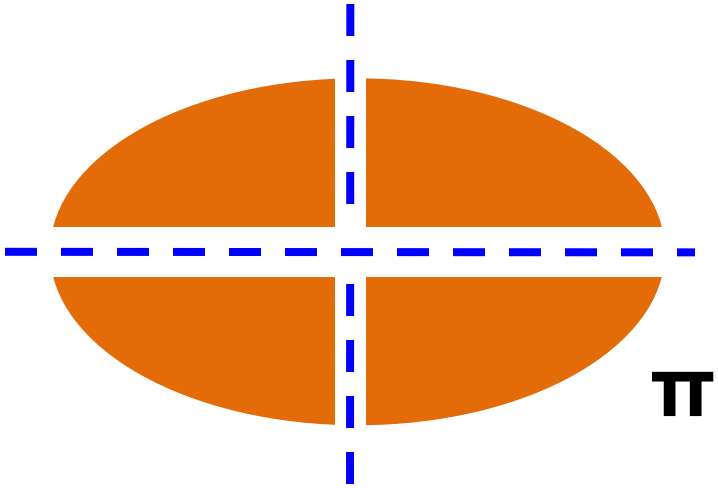
АО

Корреляционная диаграмма

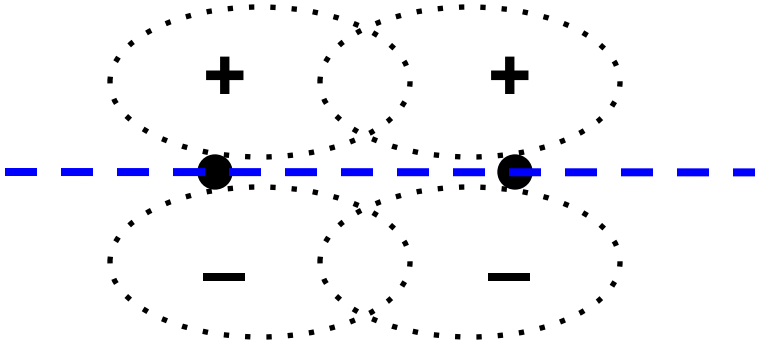




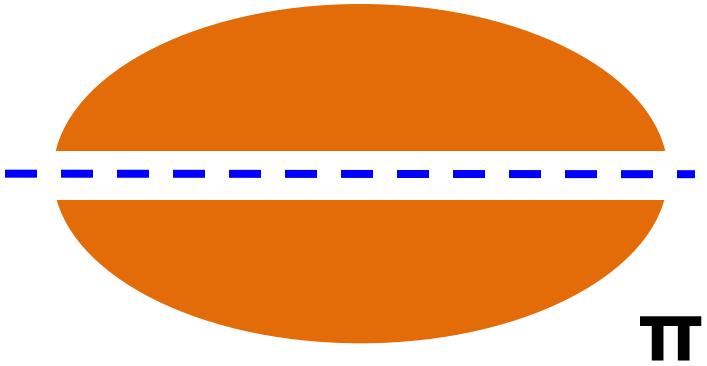
Орбиталь π^*



Электронное облако ^{2}



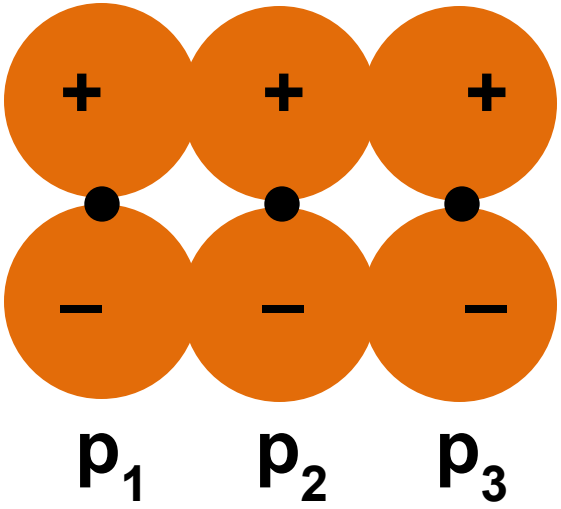
Орбиталь π

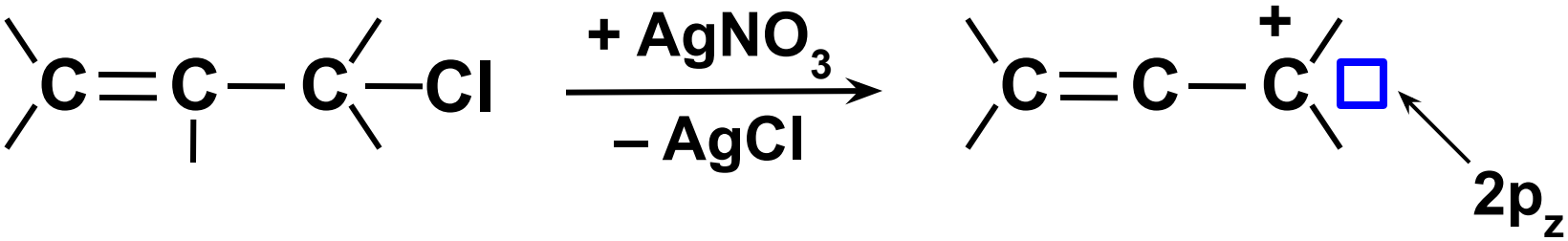


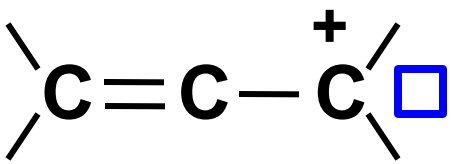
Электронное облако $_1$

АЛЛИЛ

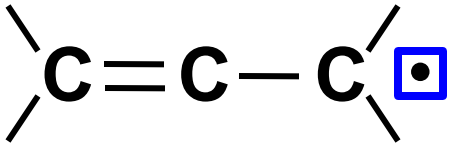
$$\pi_1 = C_{11}\,\mathbf{p_1} + C_{12}\,\mathbf{p_2} + C_{13}\,\mathbf{p_3}$$
$$\pi_2 = C_{21}\,\mathbf{p_1} + C_{22}\,\mathbf{p_2} + C_{23}\,\mathbf{p_3}$$
$$\pi_3 = C_{31}\,\mathbf{p_1} + C_{32}\,\mathbf{p_2} + C_{33}\,\mathbf{p_3}$$



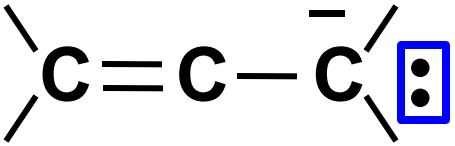




Аллил-катион



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

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

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

$$C_1 + C_2 \cdot X + C_3 = 0$$

$$0 + C_2 + C_3 \cdot X = 0$$

$X = +\sqrt{2}$	$C_1 = C_3$	$C_2 = -\sqrt{2}\, C_1$
$X = 0$	$C_1 = -C_3$	$C_2 = 0$
$X = -\sqrt{2}$	$C_1 = C_3$	$C_2 = \sqrt{2}\, C_1$

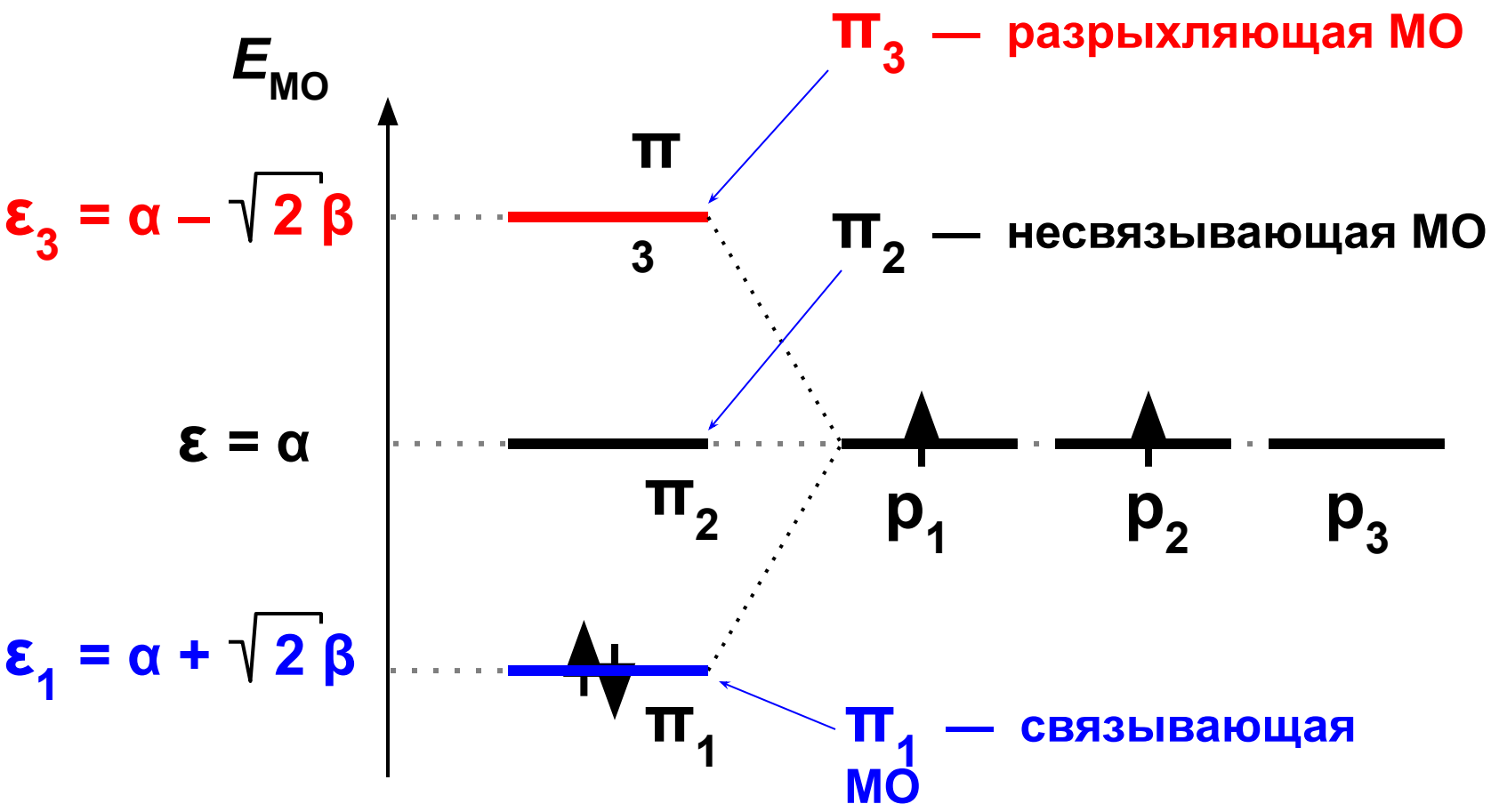
$$\pi_3 = \frac{1}{2}\left(p_1 - \sqrt{2}\, p_2 + p_3 \right) \qquad \varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\,\beta$$

$$\pi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(p_1 - p_3 \right) \qquad \varepsilon_2 = \alpha$$

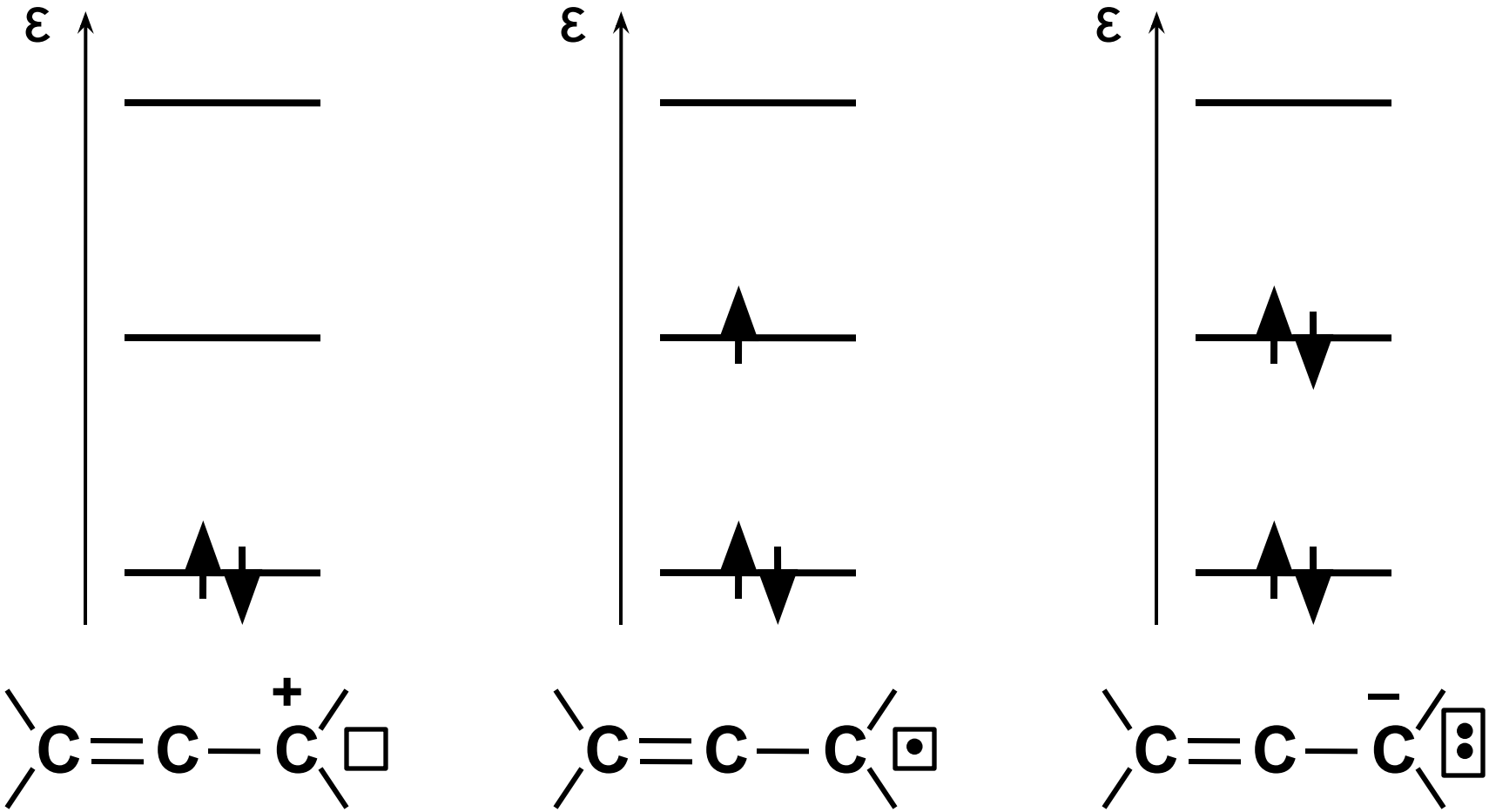
$$\pi_1 = \frac{1}{2}\left(p_1 + \sqrt{2}\, p_2 + p_3 \right) \qquad \varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\,\beta$$

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

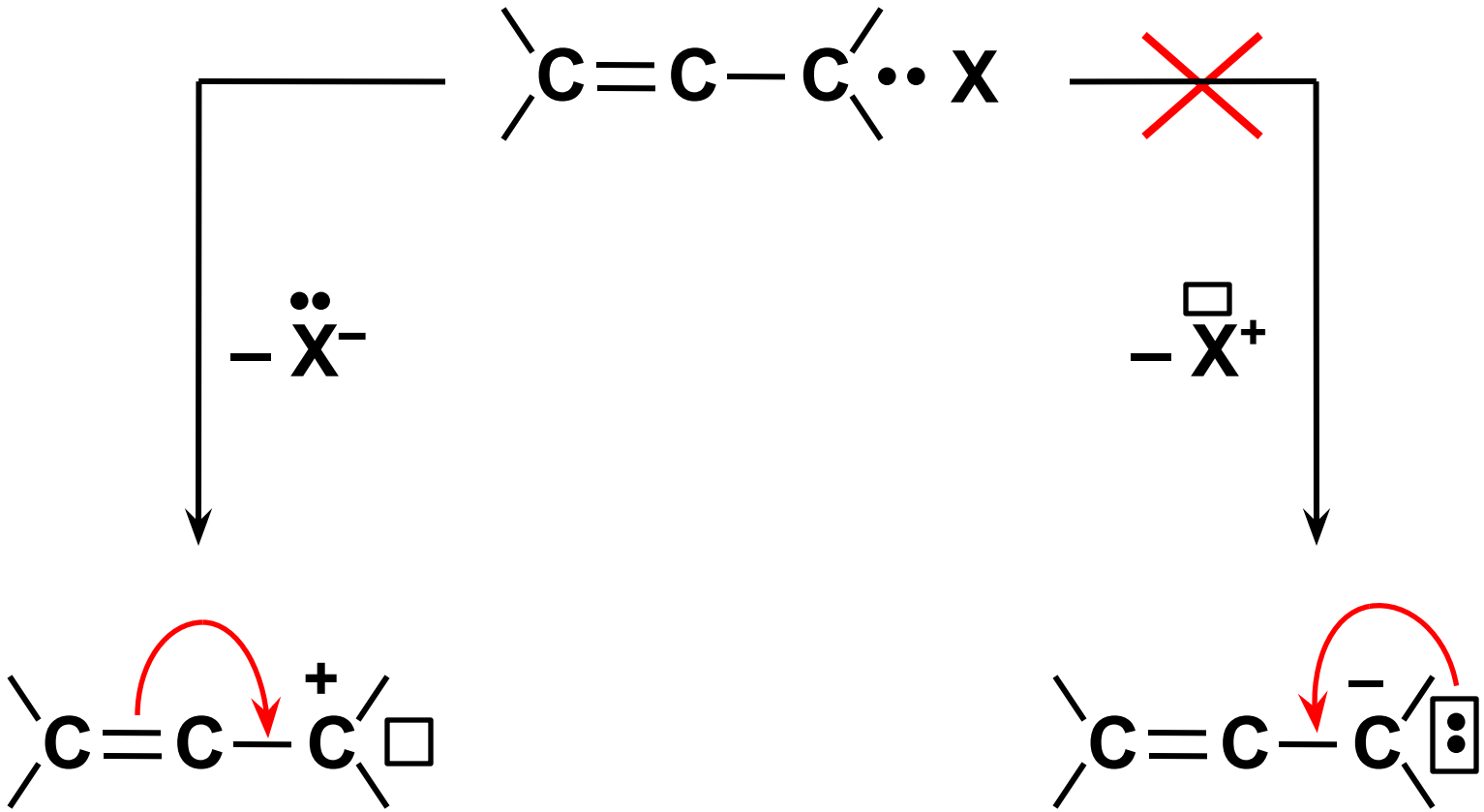
Корреляционная диаграмма



Электронные конфигурации



Аллил-катион **Аллил-радикал** **Аллил-анион**

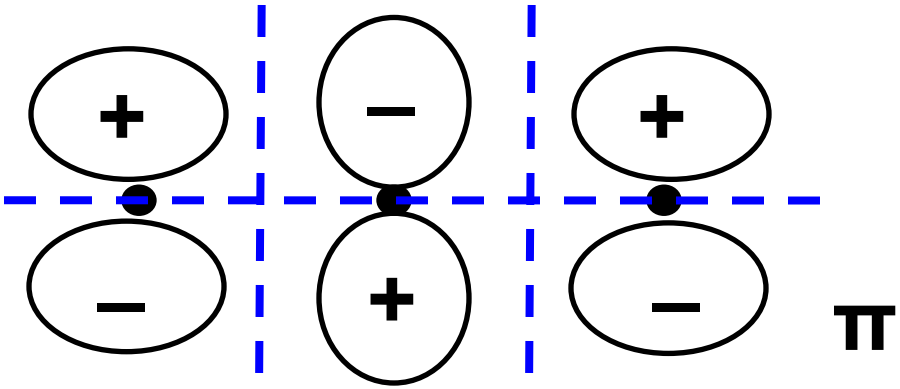


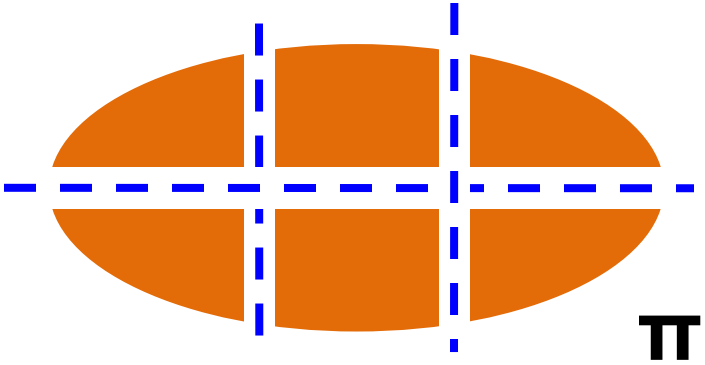
Аллил-катион

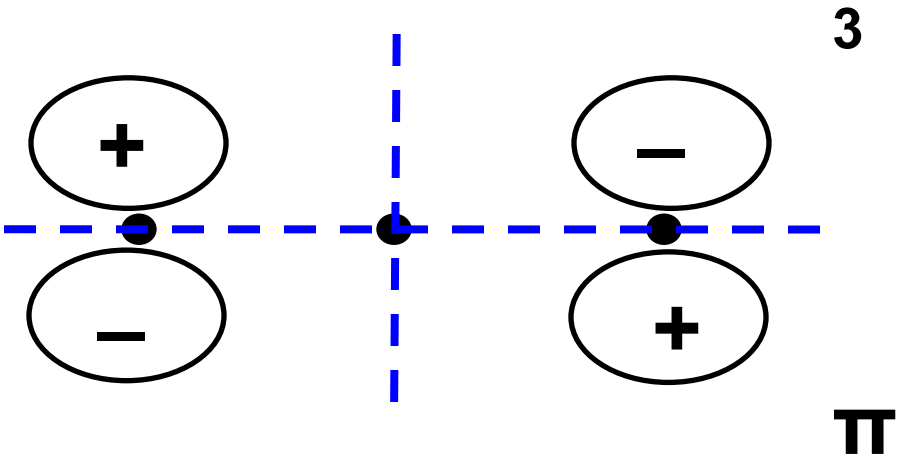
p-π-сопряжение

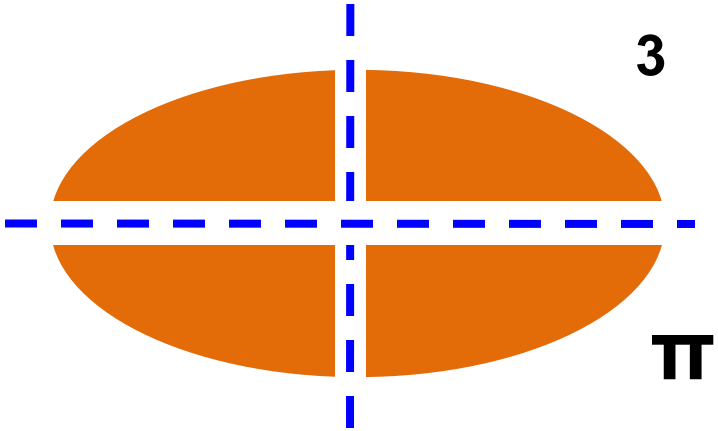
Аллил-анион

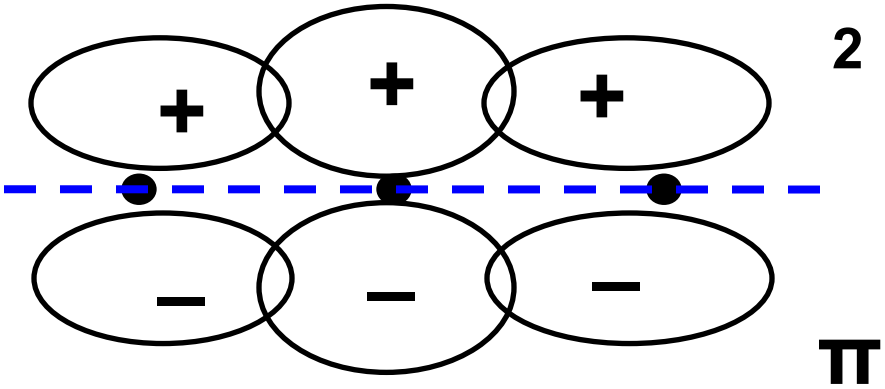
n-π-сопряжение

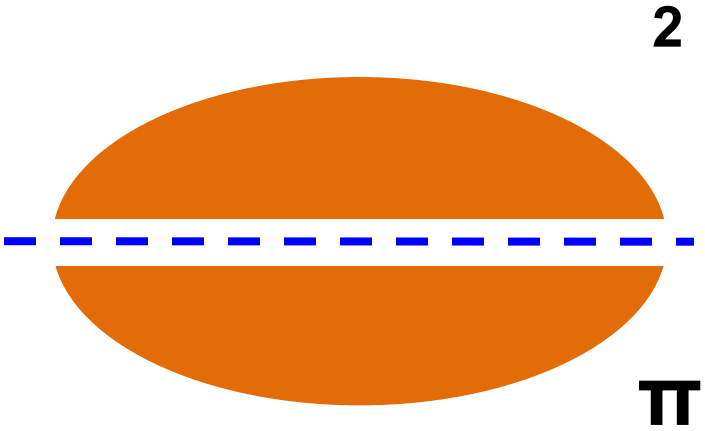

+
−
+
−
+
−
π


π


3
+
−
−
+
π

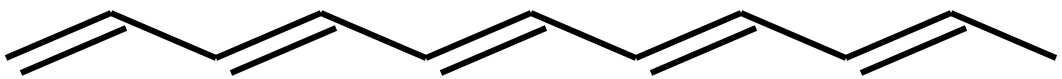

3
π

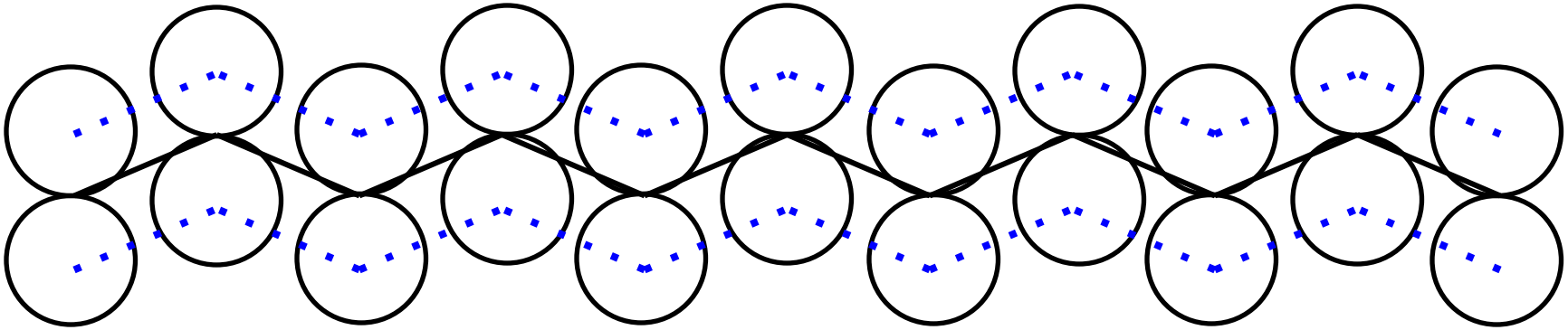

2
+
+
+
−
−
−
π


2
π

Общие решения

ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИЕНЫ

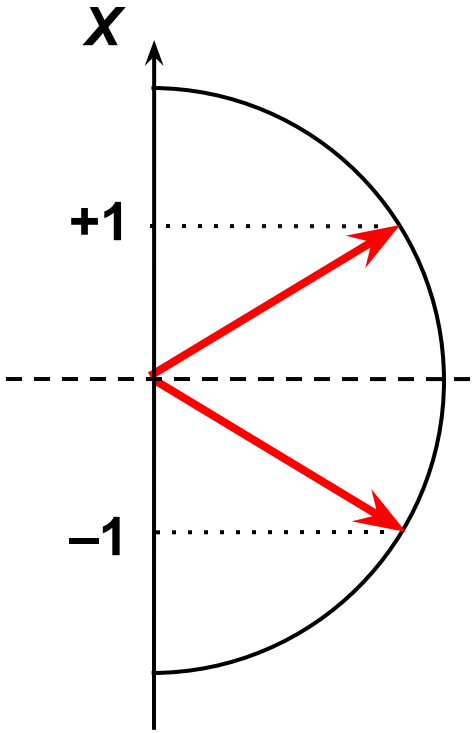


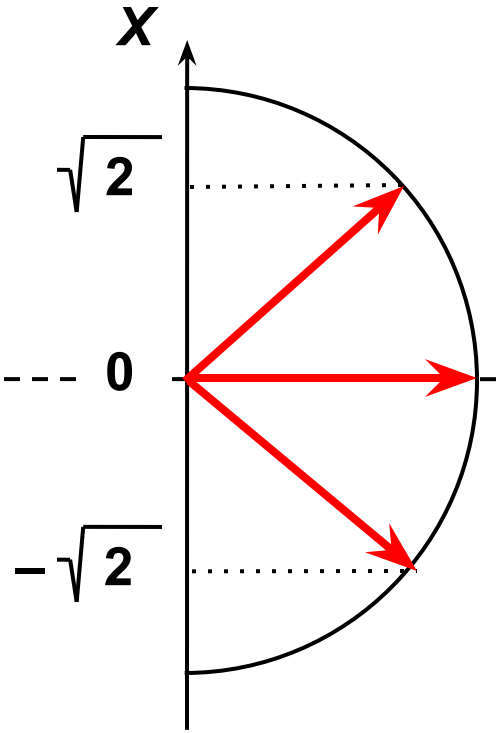


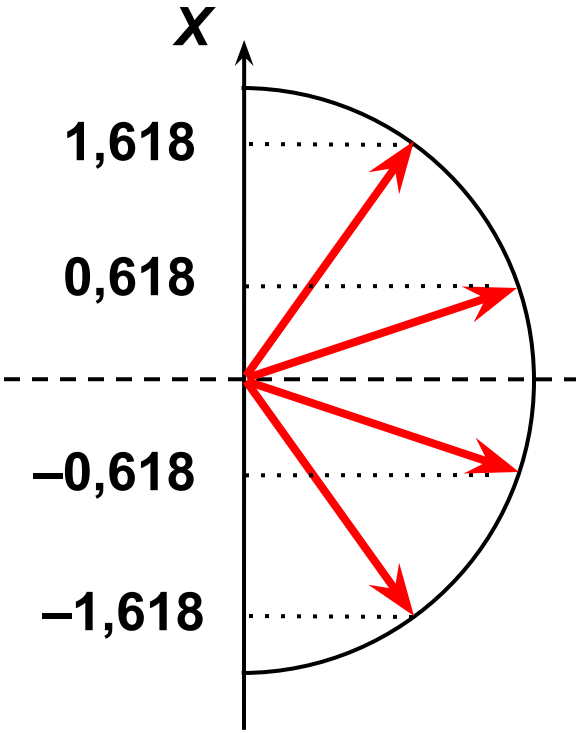
$$X_k = -2\cos\left[\frac{\pi \cdot k}{N+1}\right]$$

k — номер МО

N — число атомов в цепи





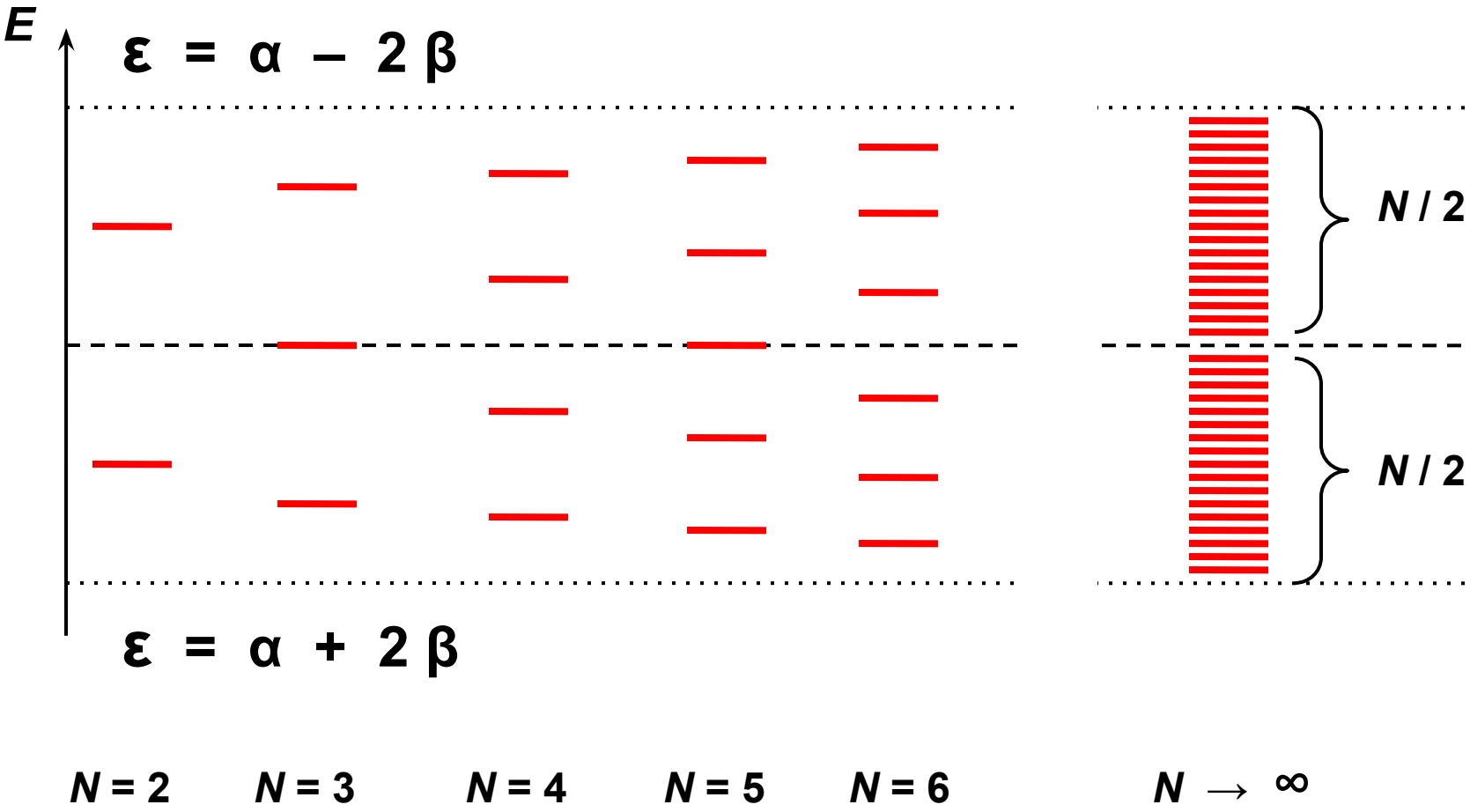


N **= 2** ***N*** **= 3** ***N*** **= 4**

Этилен **Аллил-радикал** **Бутадиен**

$H_2C{=}CH_2$ $H_2C{=}CH{-}\dot{C}H_2$ $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$

Линейные полиены



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

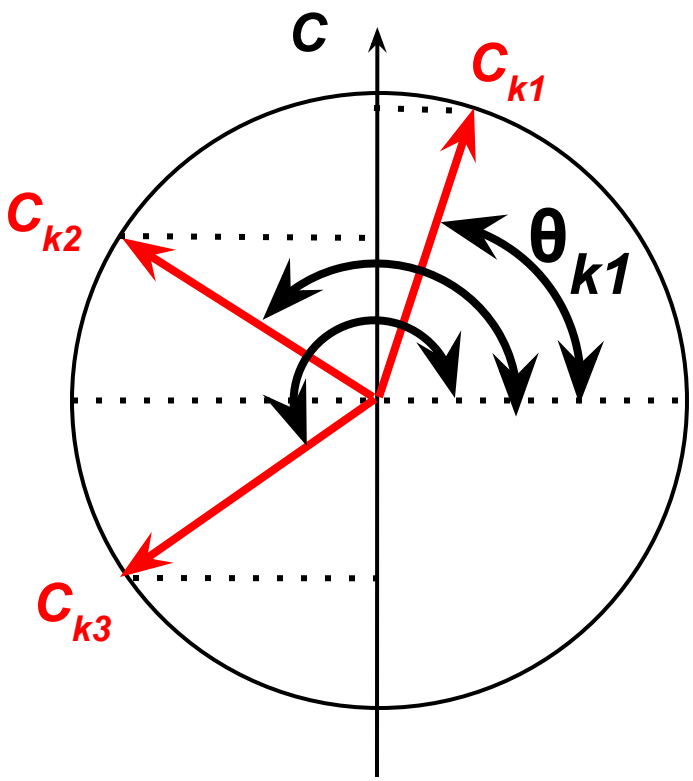
Коэффициенты МО

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

ν — номер атома

k — номер МО

N — число атомов в цепи



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

Для МО № k:

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

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

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

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

0,707

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

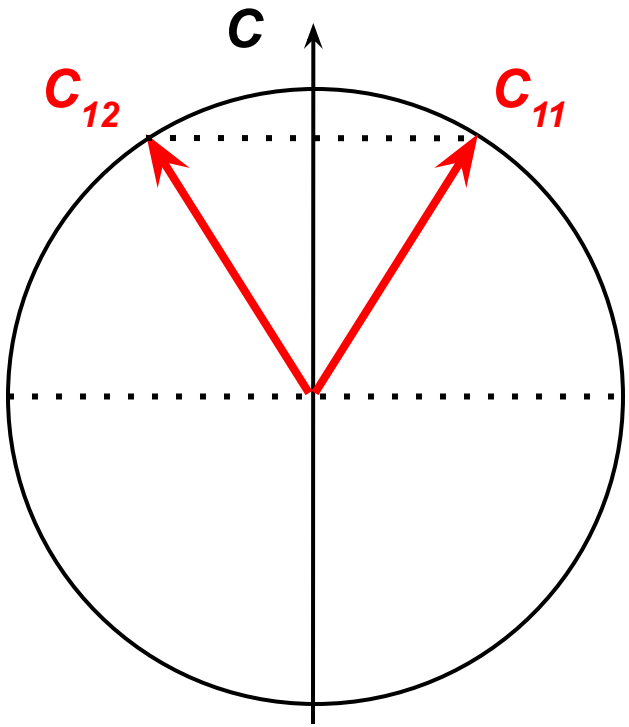
Этилен $N = 2$

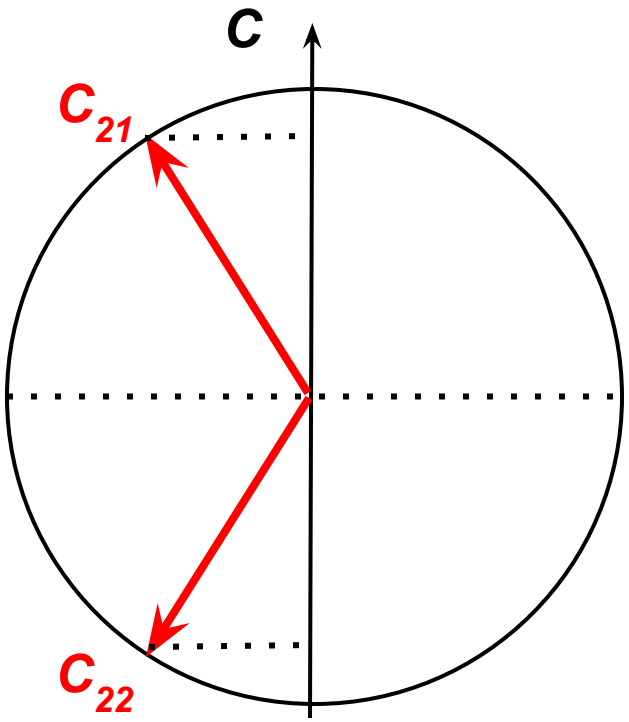
$$C_{21} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sin(2\pi/3) =$$

0,707

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

Этилен
(N = 2)





МО № 1 (k = 1)

θ_{1v} = 60°; 120°

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

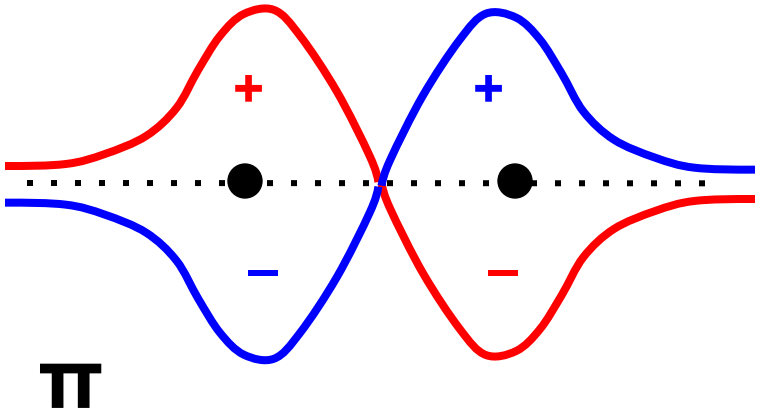
МО № 2 (k = 2)

θ_{2v} = 120°; 240°

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

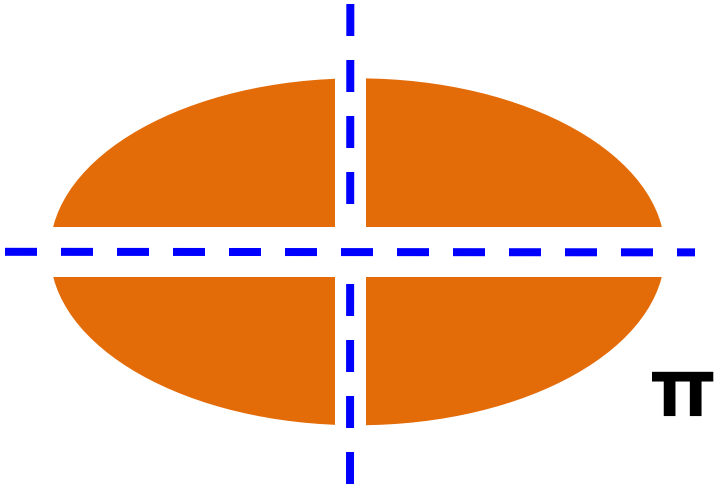
$\pi_1 = 1/\sqrt{2}\,(p_1 + p_2)$

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



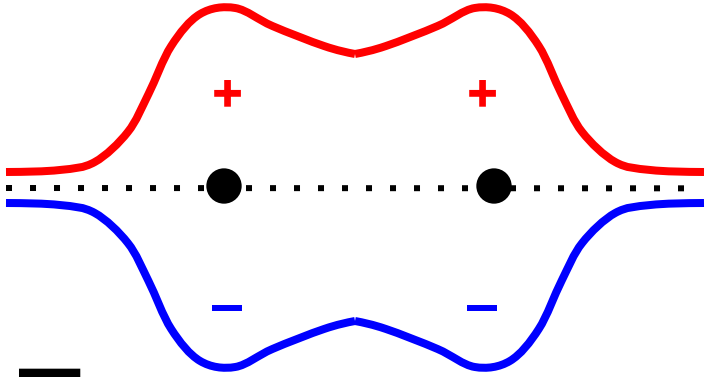
π

2



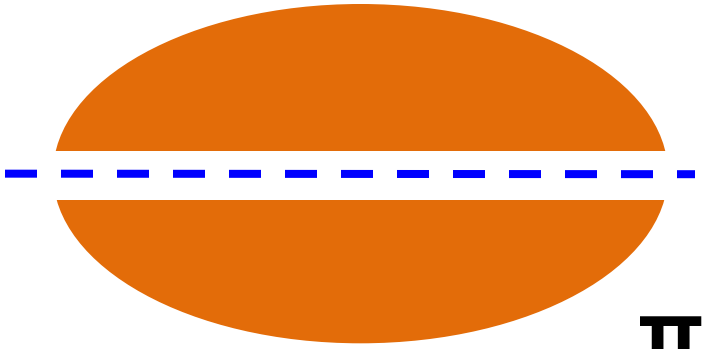
π

Электронное облако 2



π

1



π

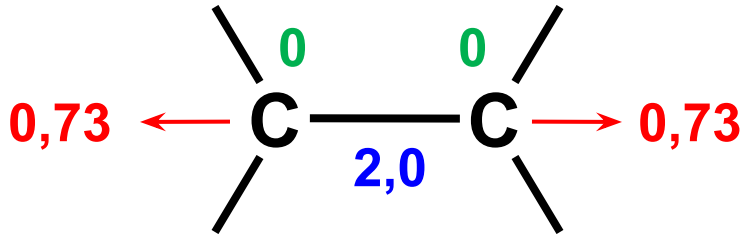
Электронное облако 1

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

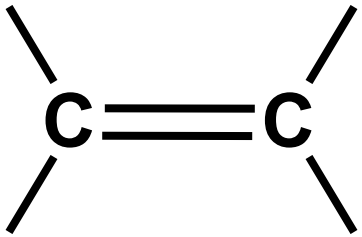
$$N_1 = 2 \cdot (0{,}707)^2 + 0 \cdot (0{,}707)^2 = 1$$

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

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



Молекулярная диаграмма



Классическая структурная формула

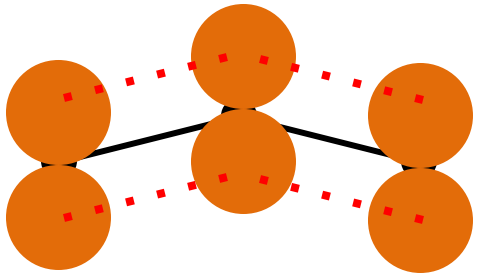
Аллил
(N = 3)

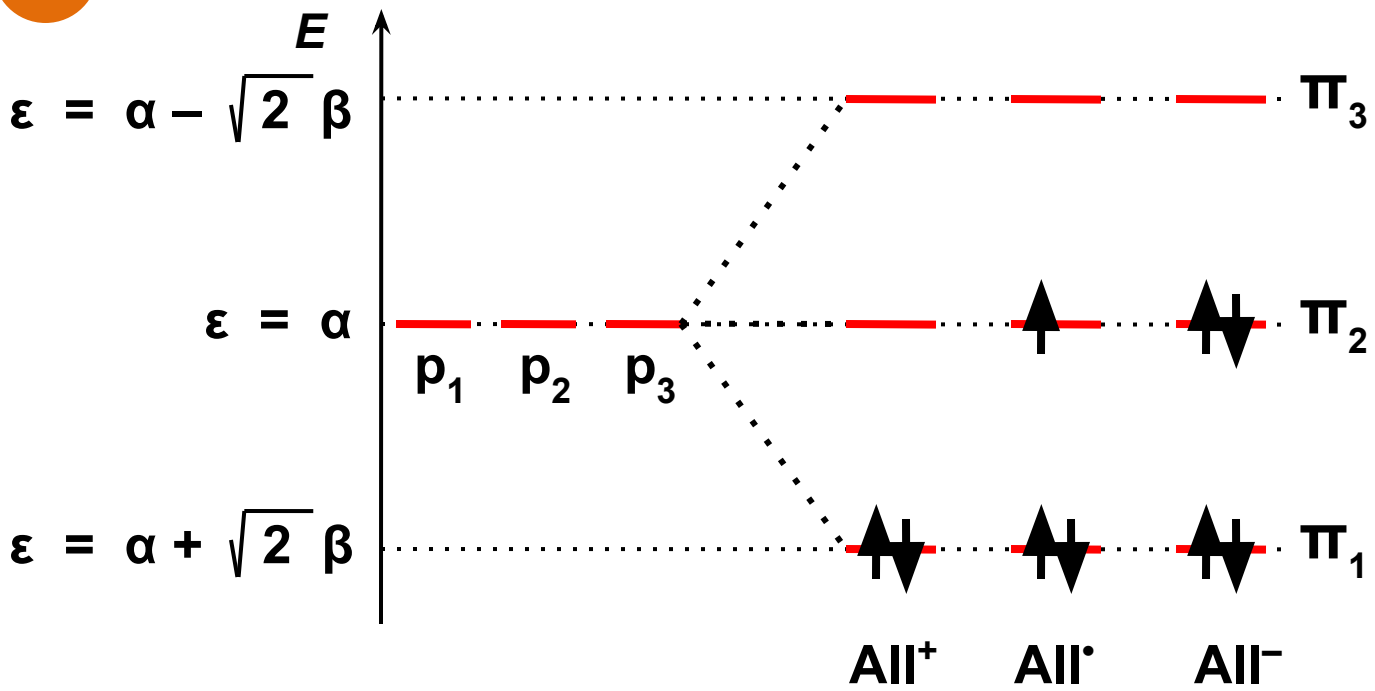
$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}X$

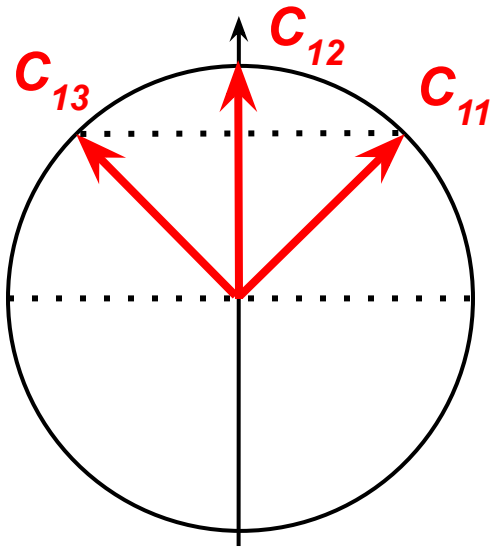
$\xrightarrow{-X^-}$ $H_2C{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2$ Аллил-катион

$\xrightarrow{-X^\bullet}$ $H_2C{=}CH{-}\dot{C}H_2$ Аллил-радикал

$\xrightarrow{-X^+}$ $H_2C{=}CH{-}\overset{-}{C}H_2$ Аллил-анион

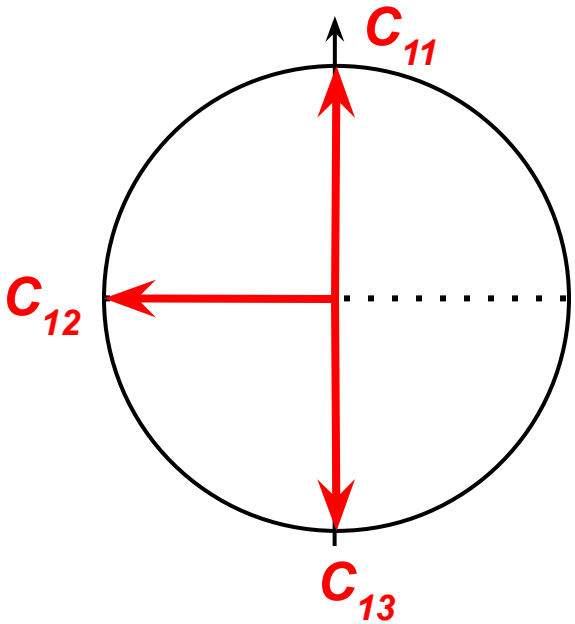






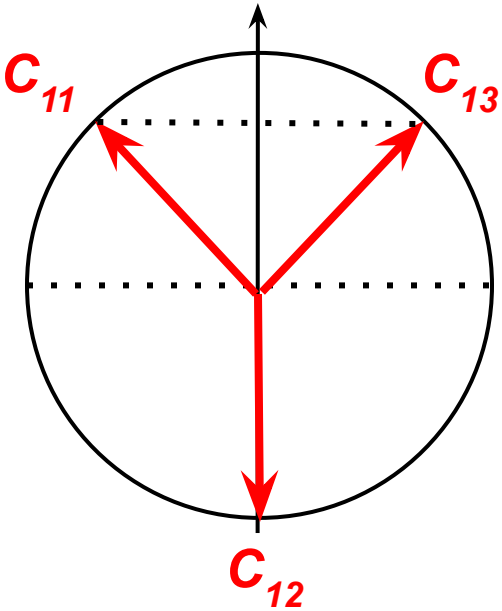
$k = 1$

45°; 90°; 135°



$k = 2$

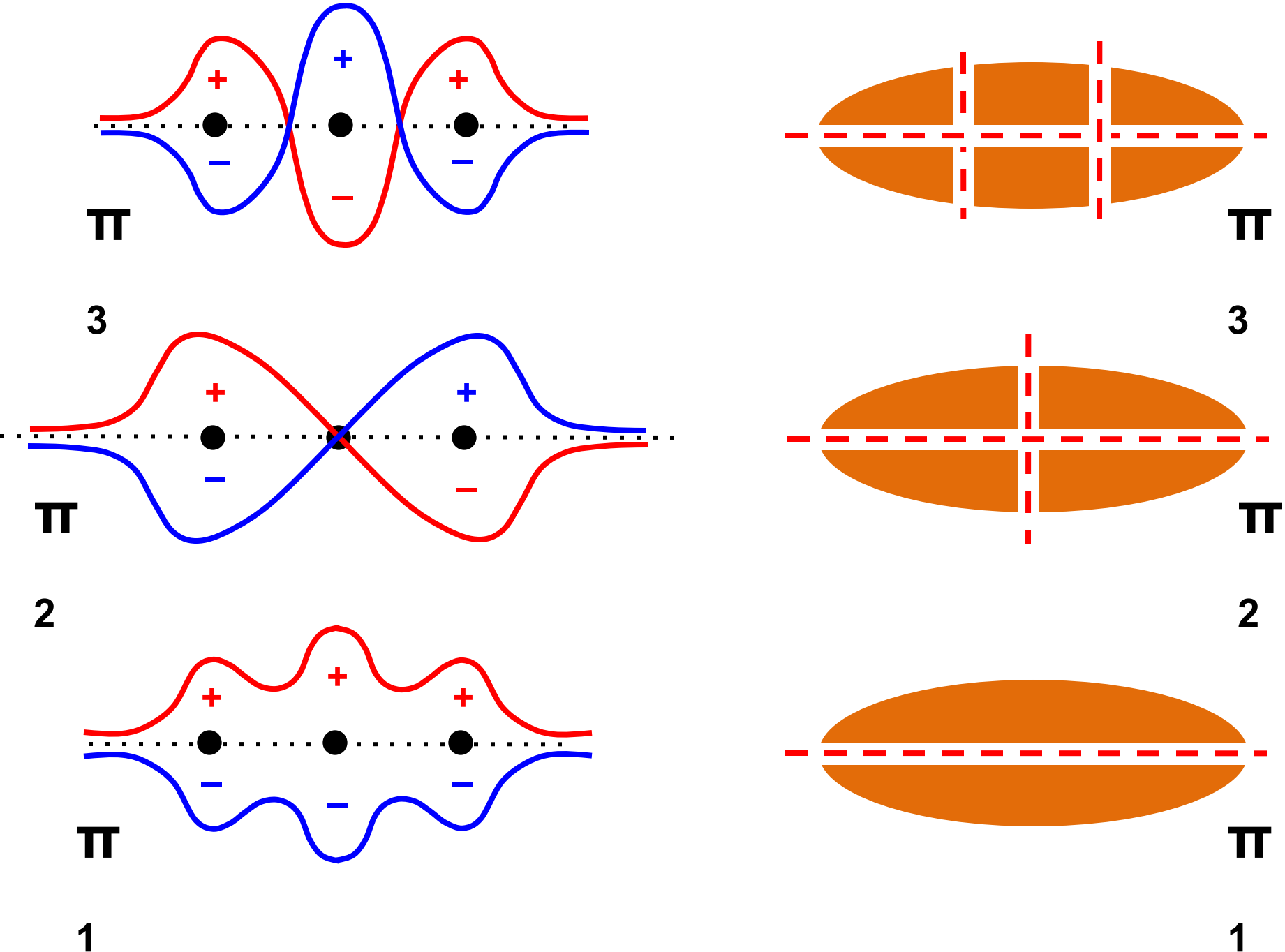
90°; 180°; 270°



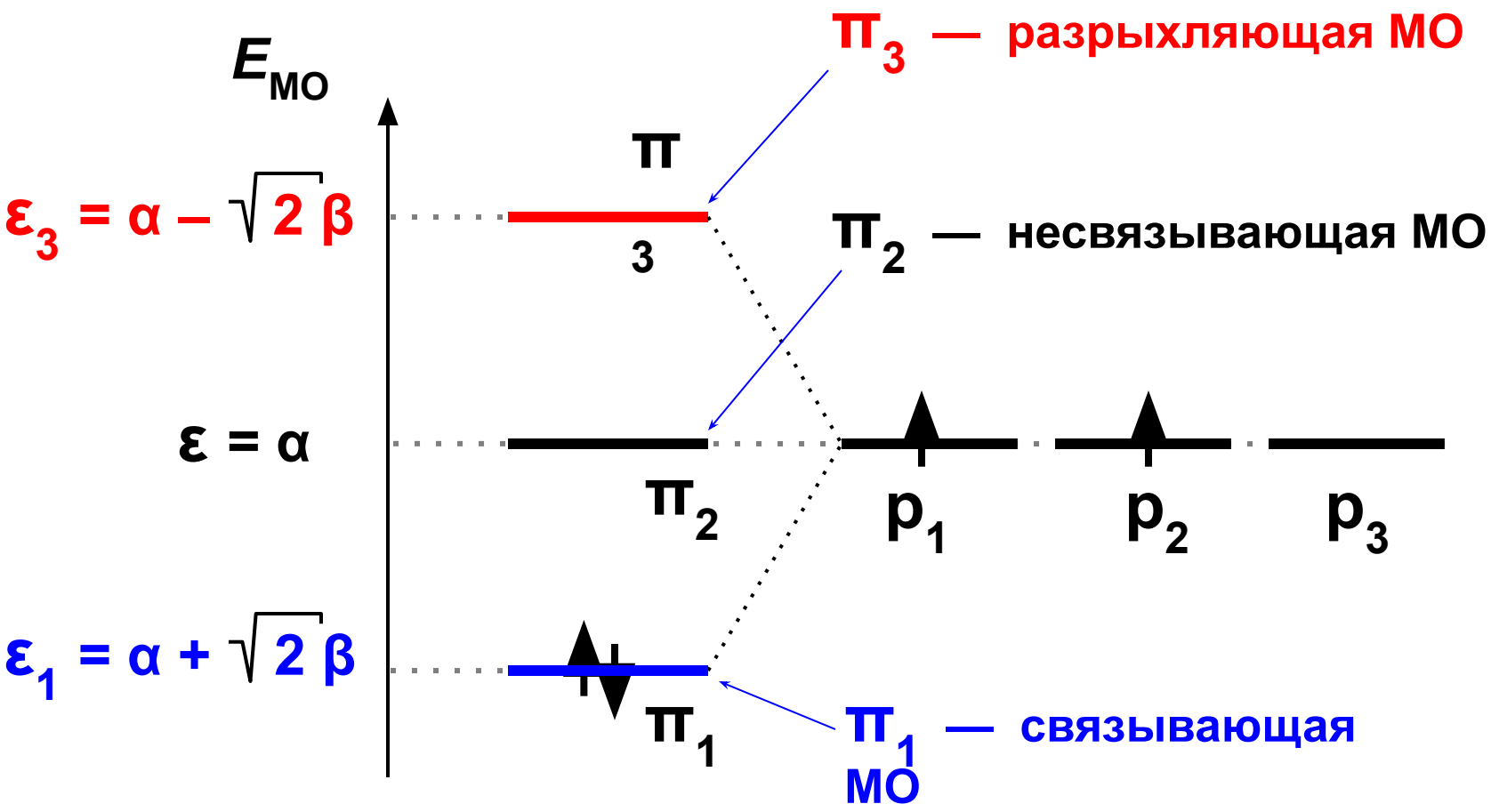
$k = 3$

135°; 270°; 405°

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


+
+
+
−
−
−
π
3
+
+
−
−
π
2
+
+
+
−
−
−
π
1
π
3
π
2
π
1

Корреляционная диаграмма



Аллил-катион All^+

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

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

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

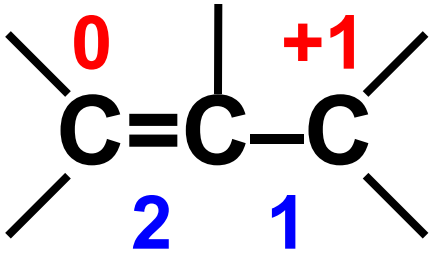
$$N_3 = 2 \cdot (0{,}5)^2 + 0 \cdot (-0{,}707)^2 + 0 \cdot (0{,}5)^2 = 0{,}5$$

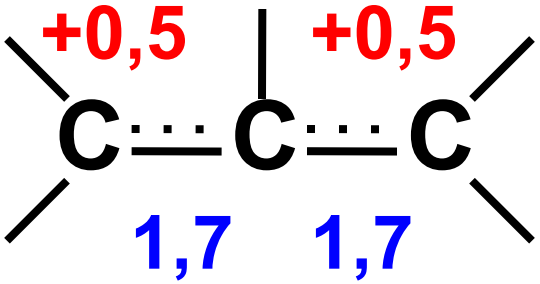
$$P_{12} = 2 \cdot (0{,}5)(0{,}707) + 0 \cdot (0{,}707)(0) + 0 \cdot (0{,}5)(-0{,}707) = 0{,}707$$

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

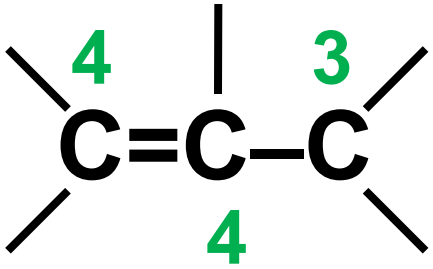
$$PQ = \begin{pmatrix} 0{,}500 & 0{,}707 & 0{,}000 \\ 0{,}707 & 1{,}000 & 0{,}707 \\ 0{,}000 & 0{,}707 & 0{,}500 \end{pmatrix}$$

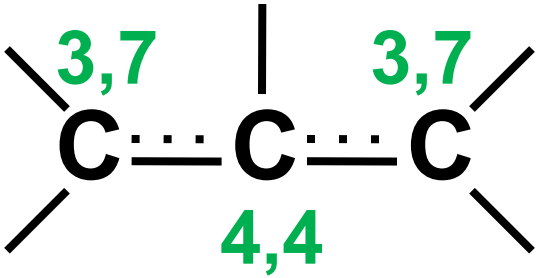
Заряды атомов и порядки связей

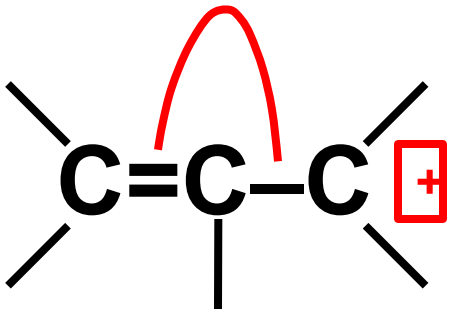




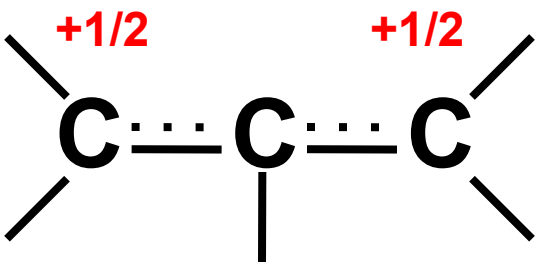
Валентности атомов



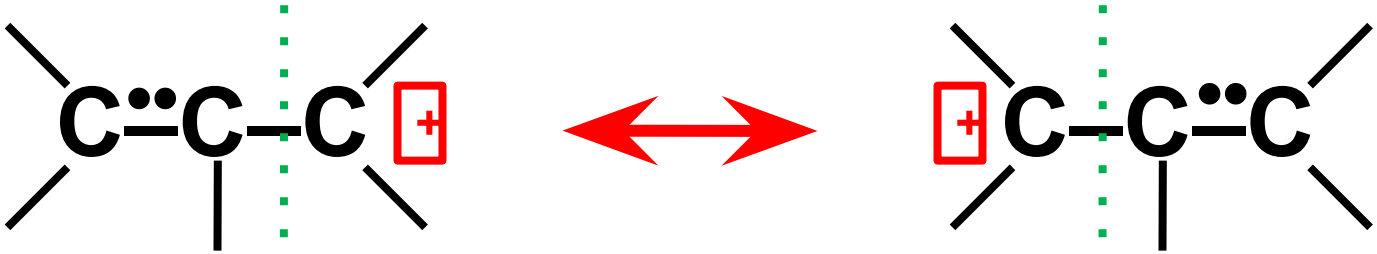




p,π-сопряжение



Мезо-форма



Резонансные формы

Аллил-радикал All•

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

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

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

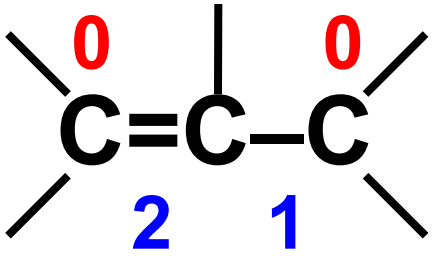
$$N_3 = 2 \cdot (0{,}5)^2 + 1 \cdot (-0{,}707)^2 + 0 \cdot (0{,}5)^2 = 1{,}0$$

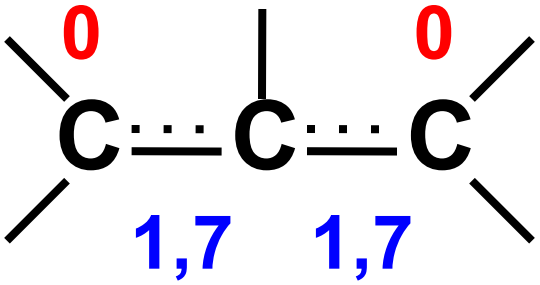
$$P_{12} = 2 \cdot (0{,}5)(0{,}707) + 1 \cdot (0{,}707)(0) + 0 \cdot (0{,}5)(-0{,}707) = 0{,}707$$

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

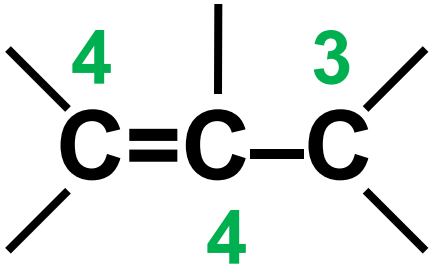
$$PQ = \begin{pmatrix} 1{,}000 & 0{,}707 & 0{,}000 \\ 0{,}707 & 1{,}000 & 0{,}707 \\ 0{,}000 & 0{,}707 & 1{,}000 \end{pmatrix}$$

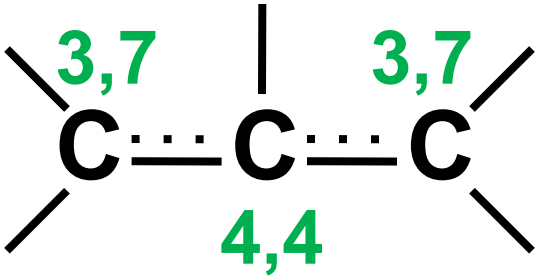
Заряды атомов и порядки связей





Валентности атомов





Аллил-анион All$^-$

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

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

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

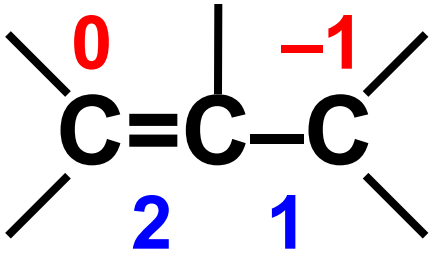
$$N_3 = 2 \cdot (0{,}5)^2 + 2 \cdot (-0{,}707)^2 + 0 \cdot (0{,}5)^2 = 1{,}5$$

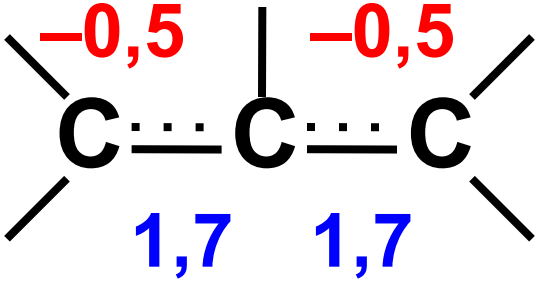
$$P_{12} = 2 \cdot (0{,}5)(0{,}707) + 2 \cdot (0{,}707)(0) + 0 \cdot (0{,}5)(-0{,}707) = 0{,}707$$

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

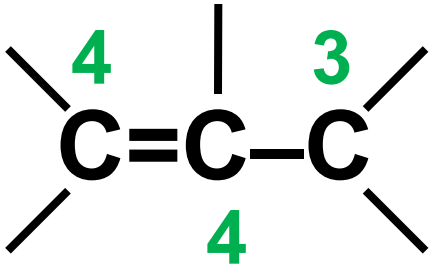
$$PQ = \begin{pmatrix} 1{,}500 & 0{,}707 & 0{,}000 \\ 0{,}707 & 1{,}000 & 0{,}707 \\ 0{,}000 & 0{,}707 & 1{,}500 \end{pmatrix}$$

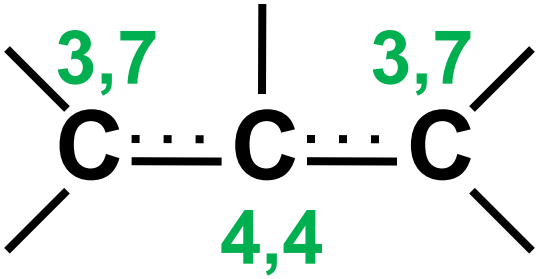
Заряды атомов и порядки связей

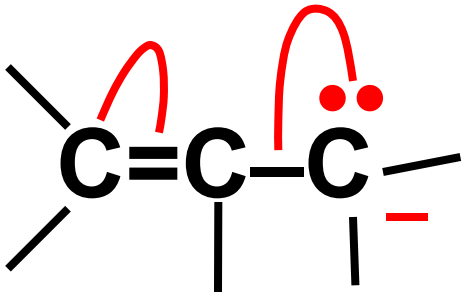




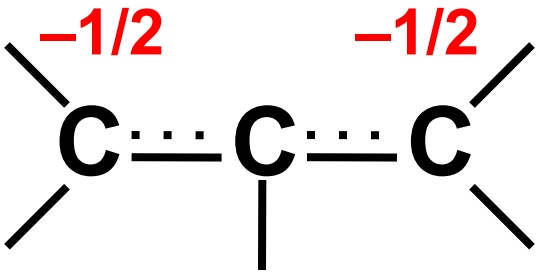
Валентности атомов



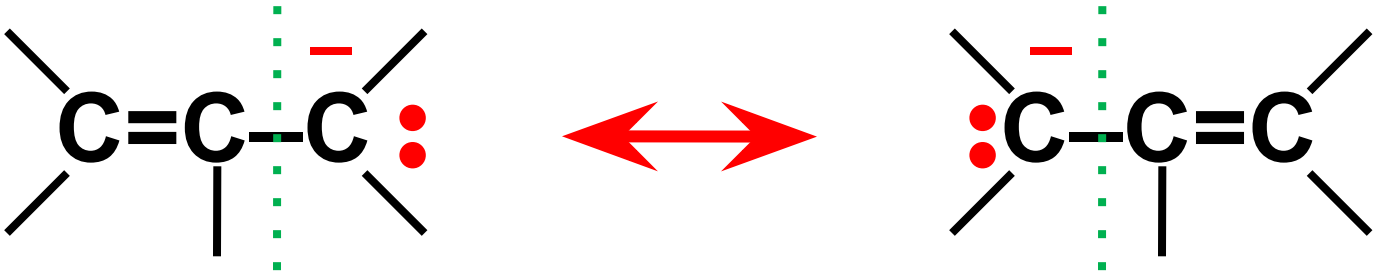




n,π-сопряжение

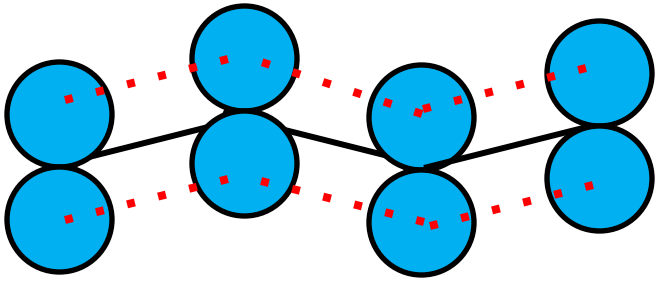


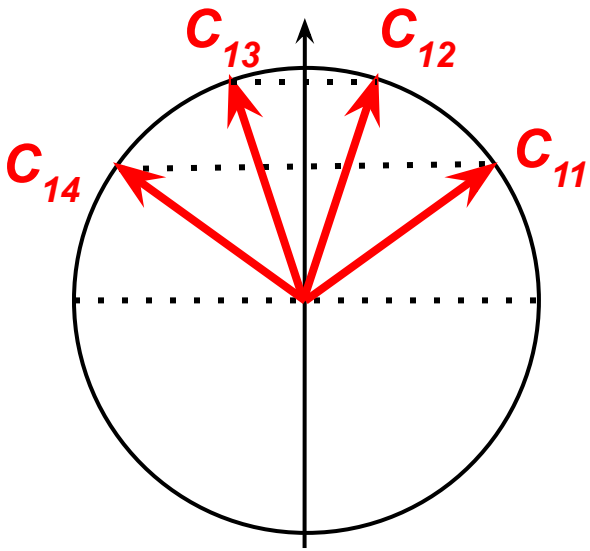
Мезо-форма

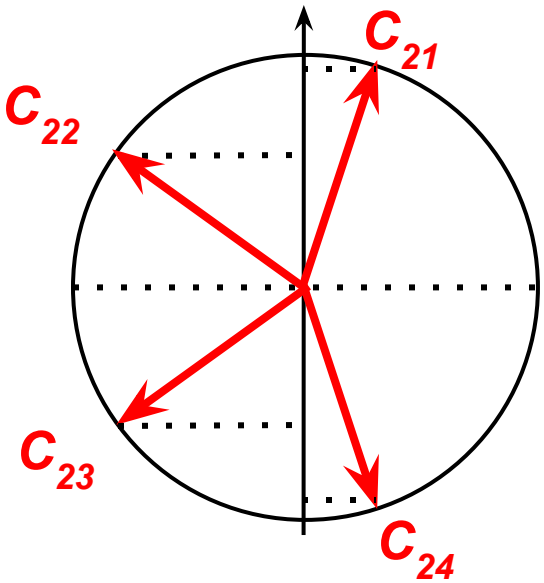


Резонансные формы

Бутадиен
(N = 4)







k = 1

36°; 72°; 108°; 144°

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

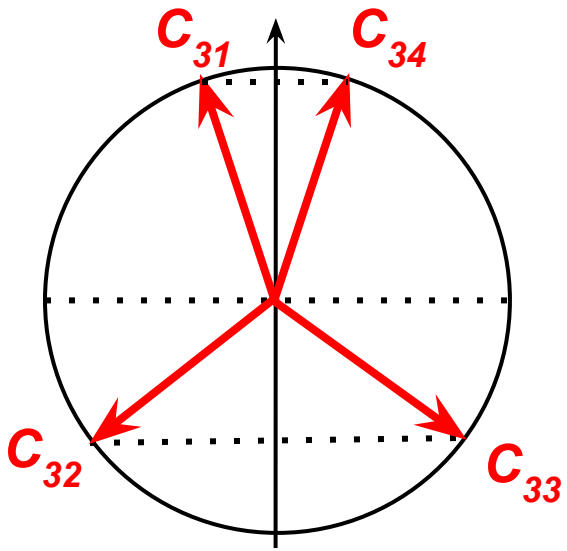
$C_{12} = C_{13} = 0{,}602$

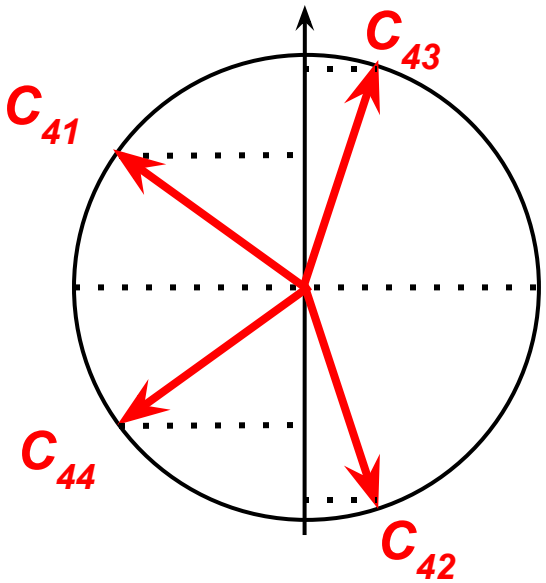
k = 2

72°; 144°; 216°; 288°

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

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





$k = 3$

108°; 216°; 324°; 432°

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

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

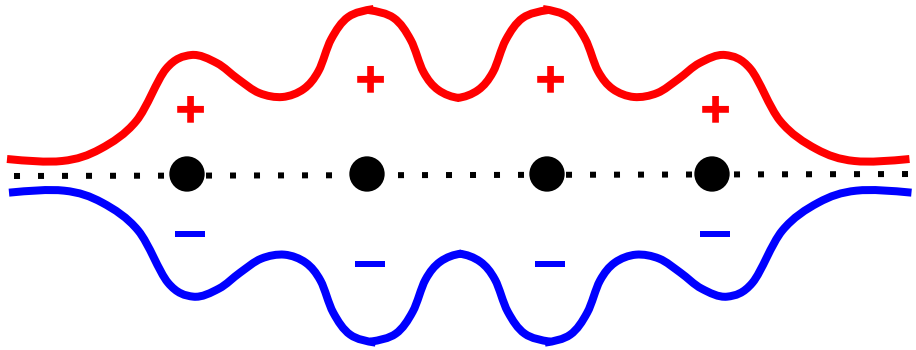
$k = 4$

144°; 288°; 432°; 576°

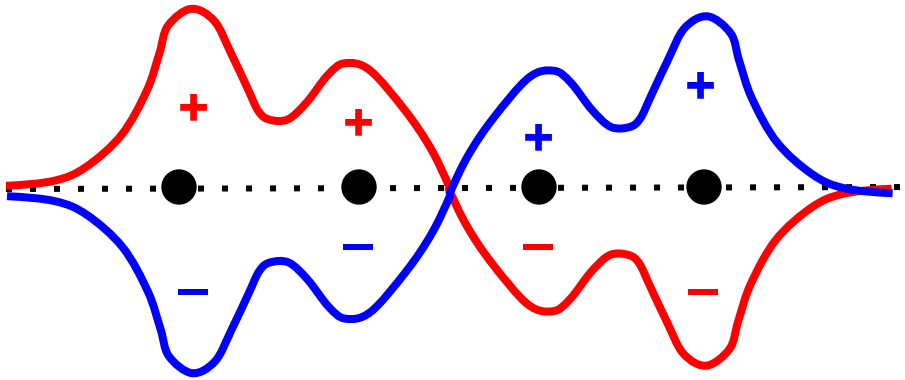
$$C_{41} = -C_{44} = 0{,}372$$

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

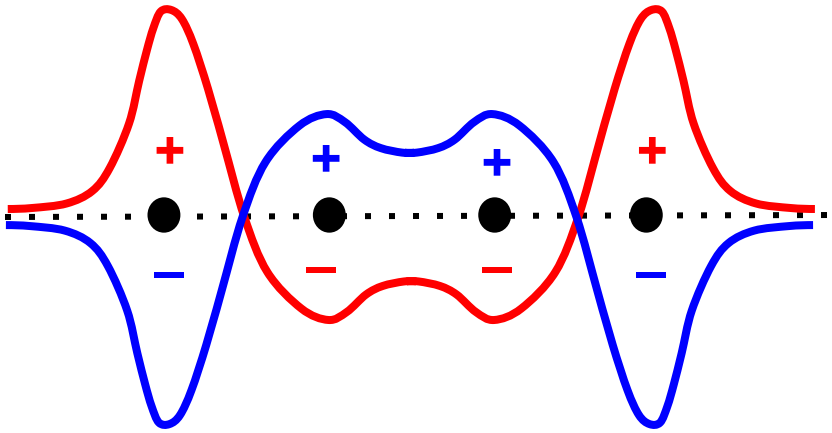
$$\begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \pi_3 \\ \pi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0{,}372 & -0{,}602 & 0{,}602 & -0{,}372 \\ 0{,}602 & -0{,}372 & -0{,}372 & 0{,}602 \\ 0{,}602 & 0{,}372 & -0{,}372 & -0{,}602 \\ 0{,}372 & 0{,}602 & 0{,}602 & 0{,}372 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ P_3 \\ p_4 \end{pmatrix}$$



π_1

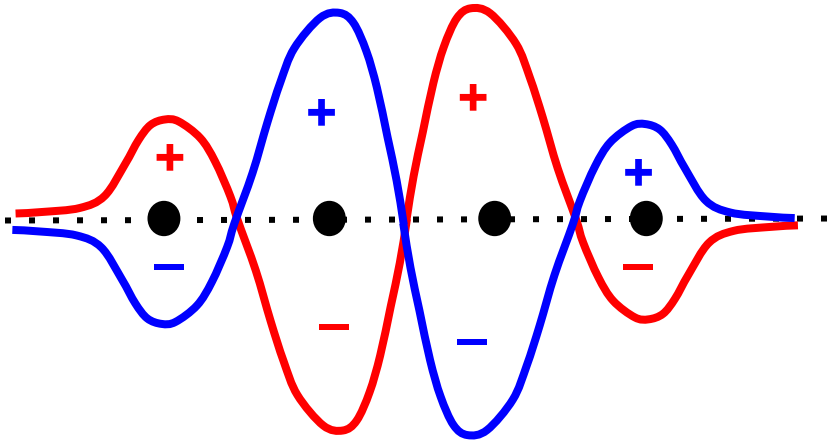


π_2



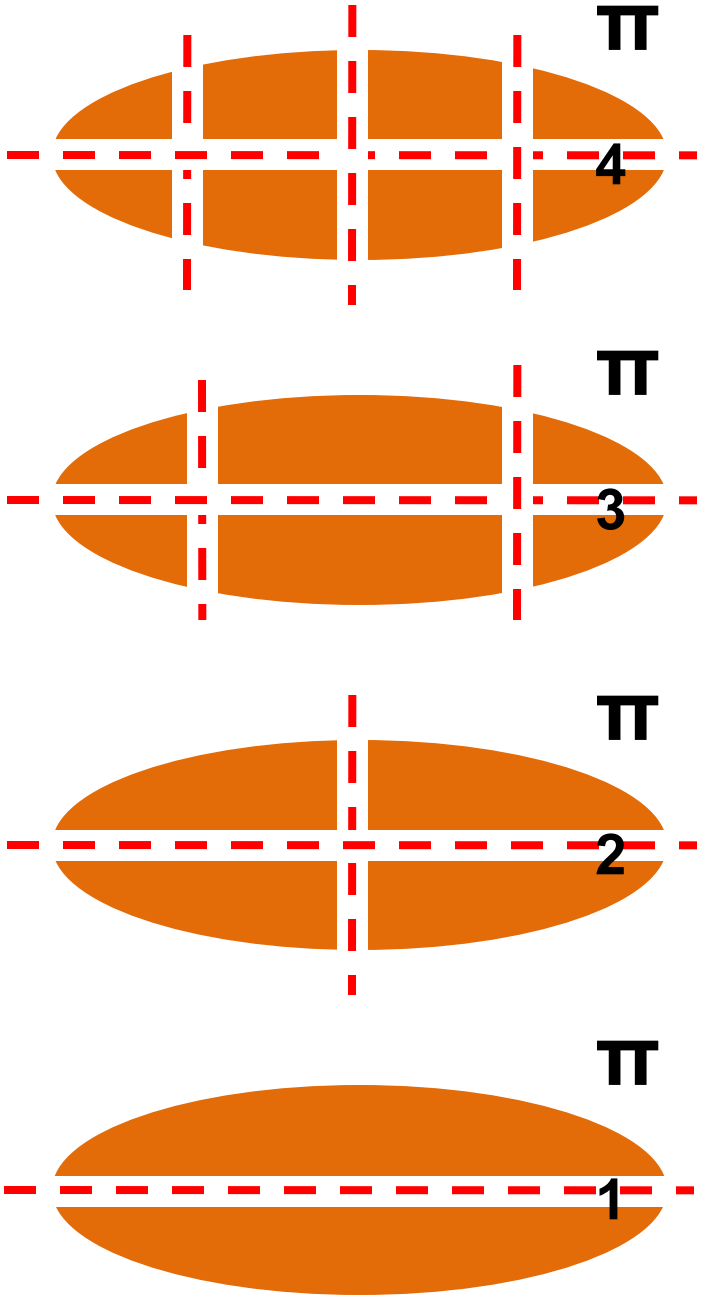
π

3

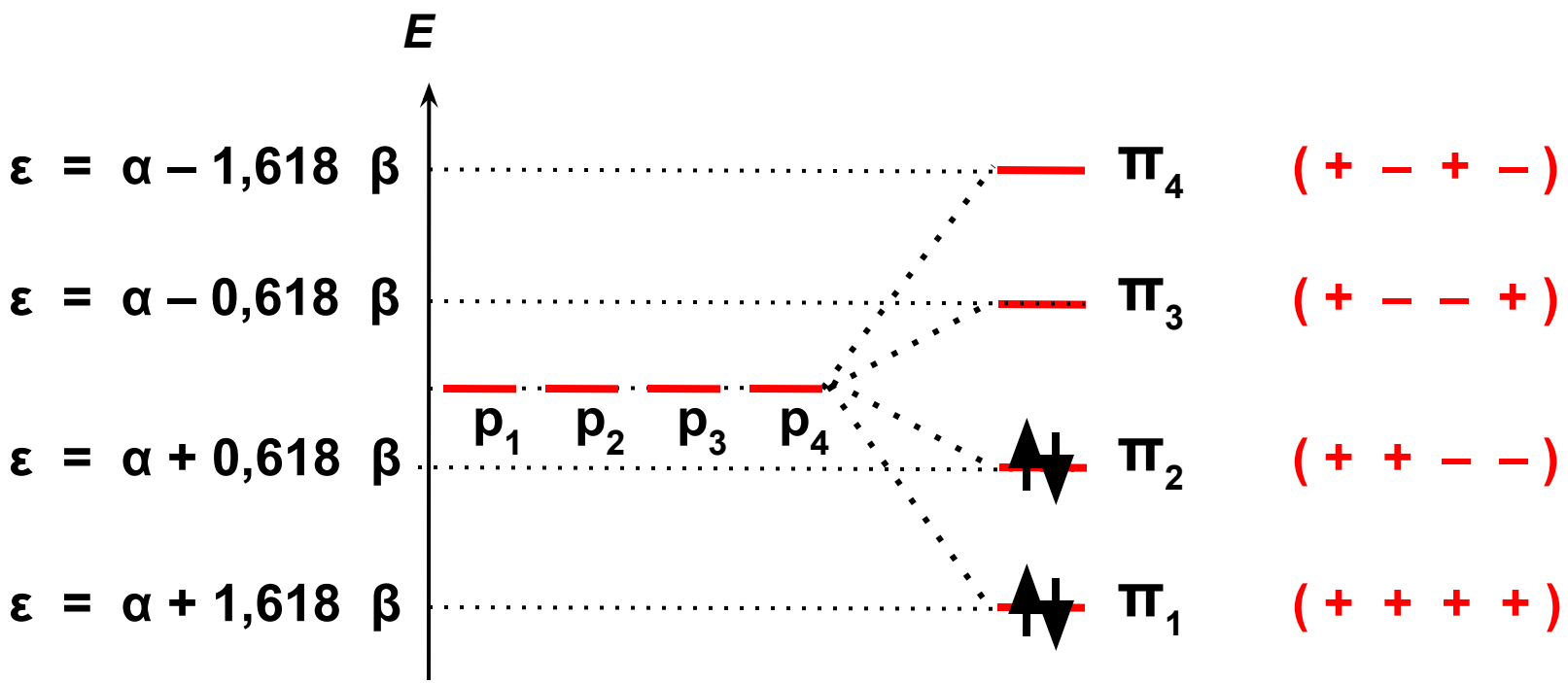


π

4



Узловая структура



Энергии МО связаны с узловой структурой:

$$\varepsilon \sim N_{\text{узлов}}$$

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

$$\begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \pi_3 \\ \pi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0{,}372 & -0{,}602 & 0{,}602 & -0{,}372 \\ 0{,}602 & -0{,}372 & -0{,}372 & 0{,}602 \\ 0{,}602 & 0{,}372 & -0{,}372 & -0{,}602 \\ 0{,}372 & 0{,}602 & 0{,}602 & 0{,}372 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ P_3 \\ p_4 \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 2 \\ 2 \end{matrix}$$

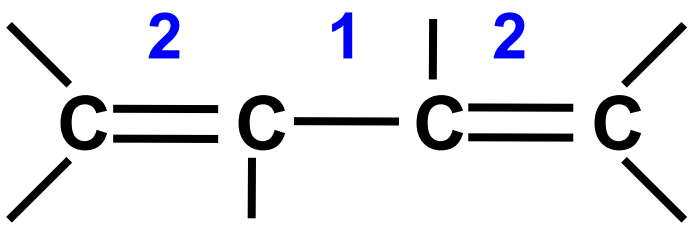
$$N_1 = 2 \cdot (0{,}372)^2 + 2 \cdot (0{,}602)^2 = 1{,}0 = N_4$$

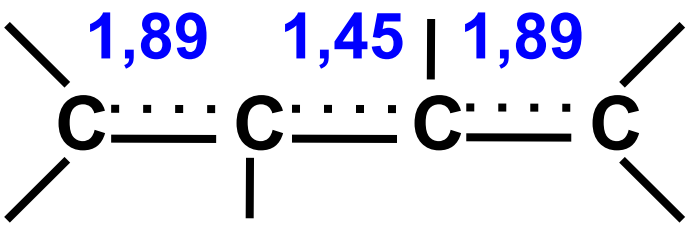
$$N_2 = 2 \cdot (0{,}602)^2 + 2 \cdot (0{,}372)^2 = 1{,}0 = N_3$$

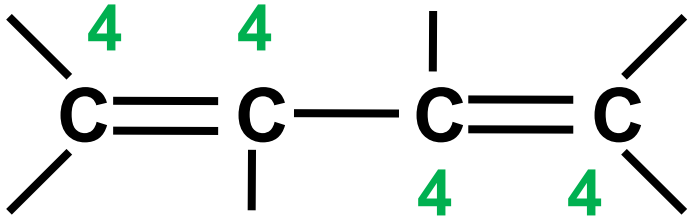
$$P_{12} = 2 \cdot (0{,}372)(0{,}602) + 2 \cdot (0{,}602)(0{,}372) = 0{,}896 = P_{34}$$

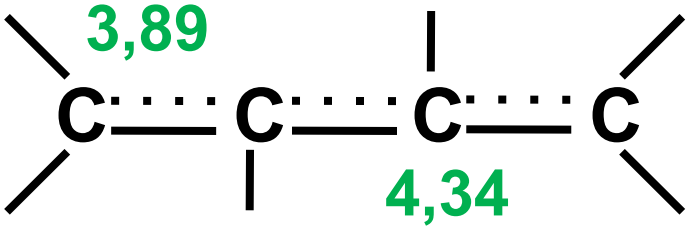
$$P_{23} = 2 \cdot (0{,}602)(0{,}602) + 2 \cdot (0{,}372)(-0{,}372) = 0{,}448$$

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



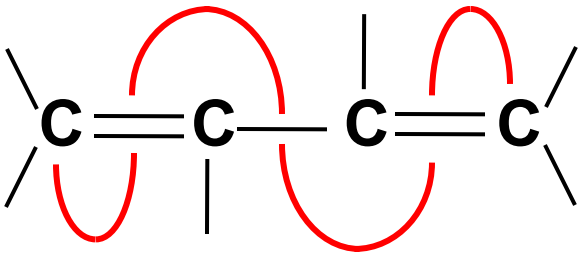


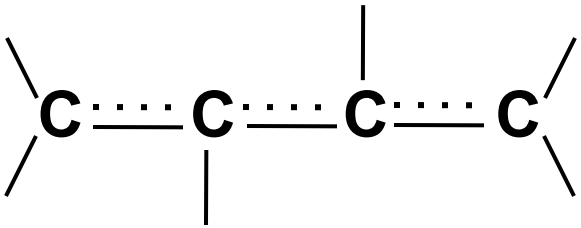




$\Delta E = 4{,}000\ \beta$

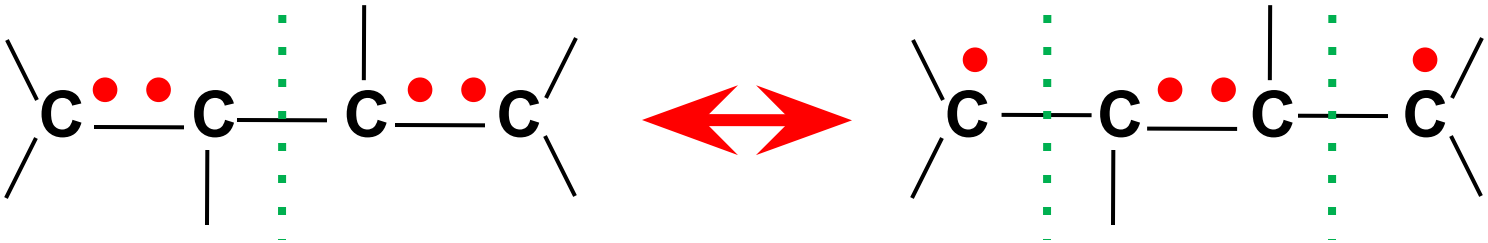
$\Delta E = 4{,}472\ \beta$





π,π-сопряжение

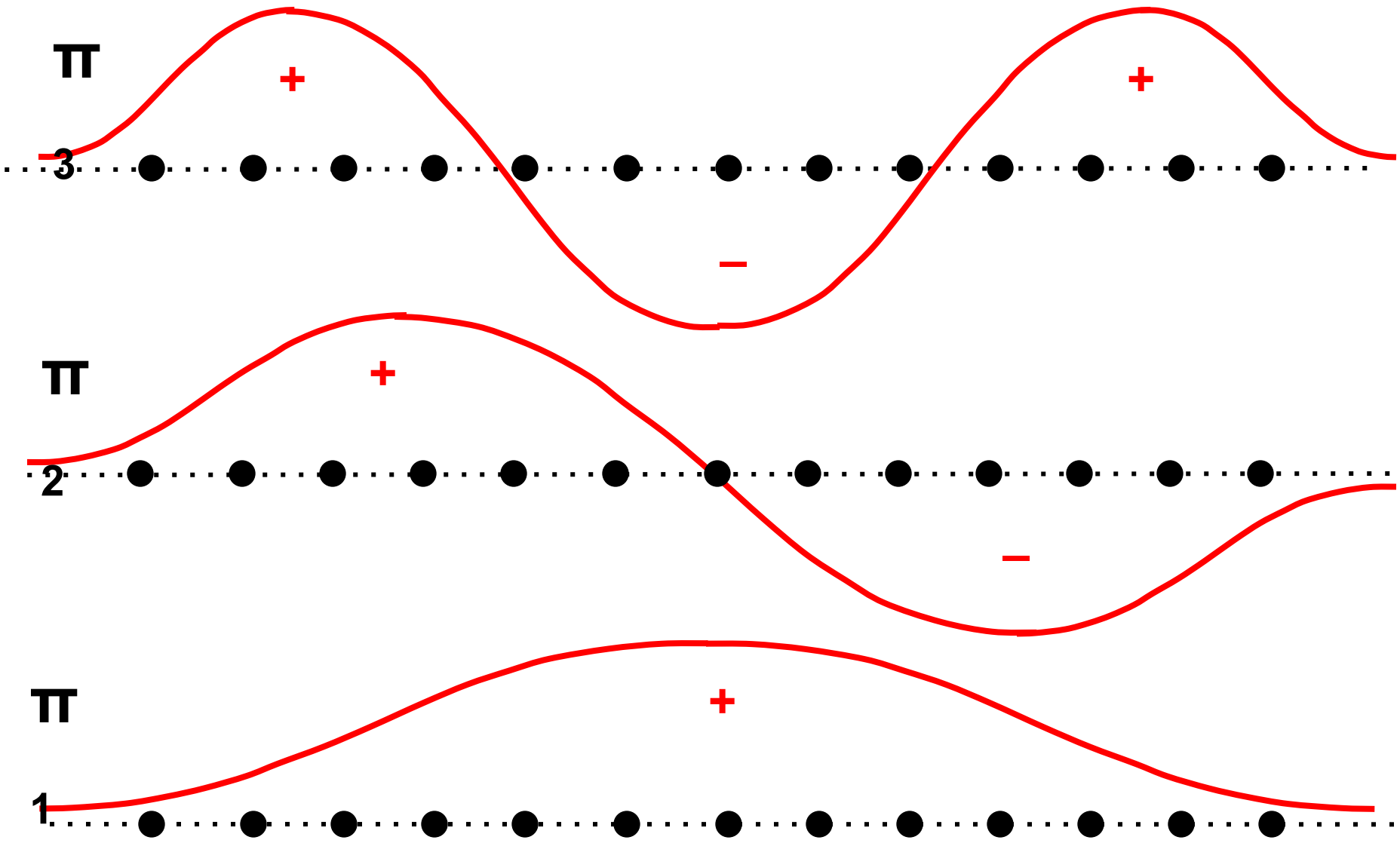
$E_{Res} = 0{,}472\ \beta$



Резонансные формы

Общий случай

Число узлов = k – 1

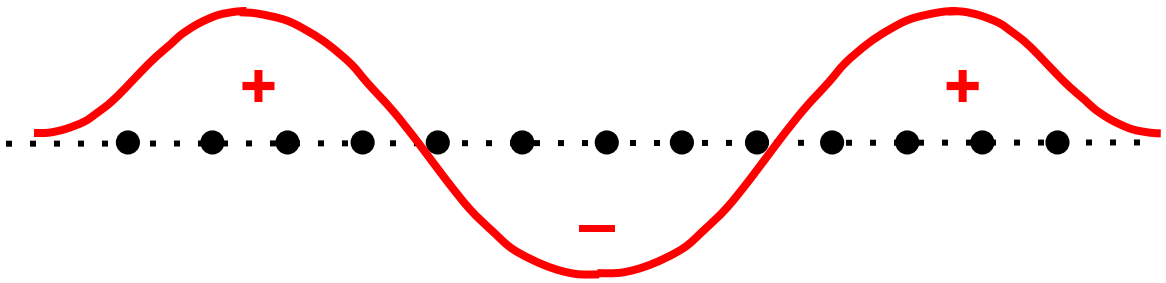


Домашнее задание

Задача 8.2.

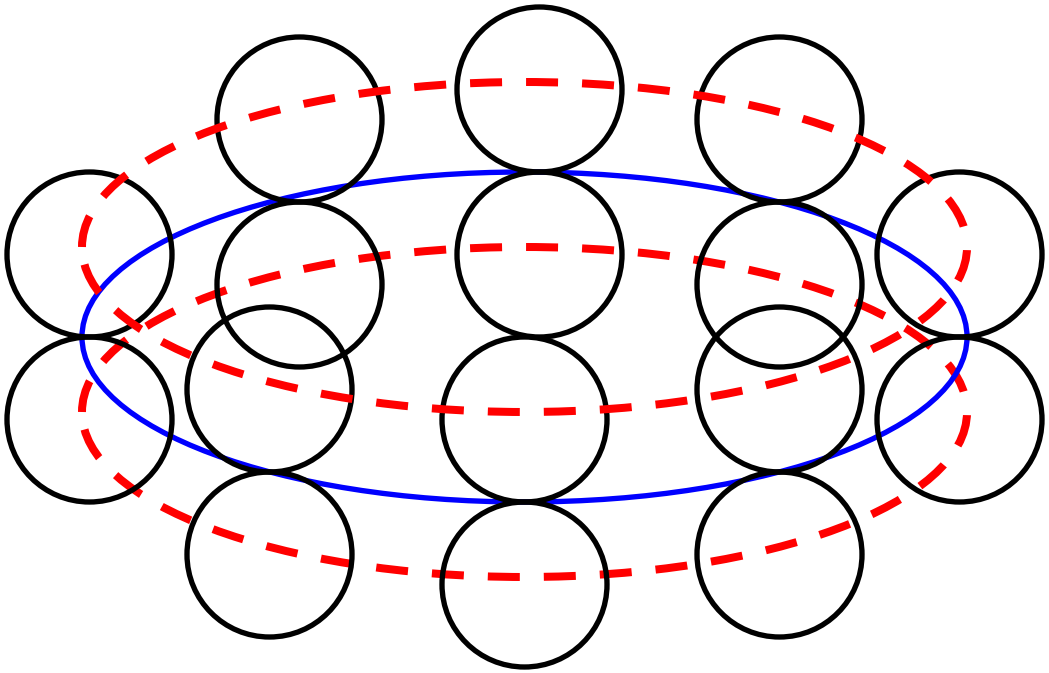
Вычислить коэффициенты *i*-ой МО линейного полиена с числом атомов *N*.
Нарисовать график МО и определить число узлов.

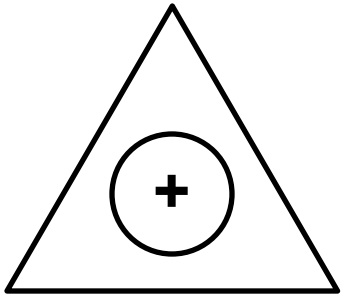
$C_{i,1}$ = ?
$C_{i,2}$ = ?
.....
$C_{i,N}$ = ?



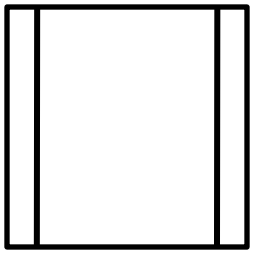
$N_{узлов}$ = ?

Циклические полиены (аннулены)

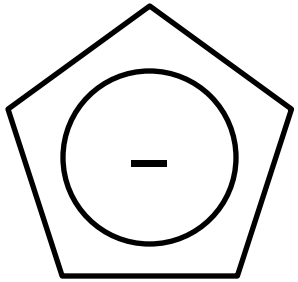




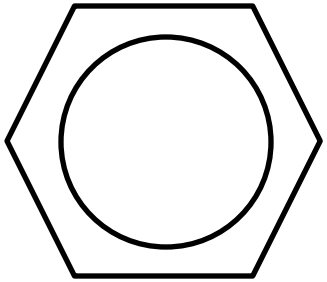
Циклопропенил-катион



Циклобутадиен

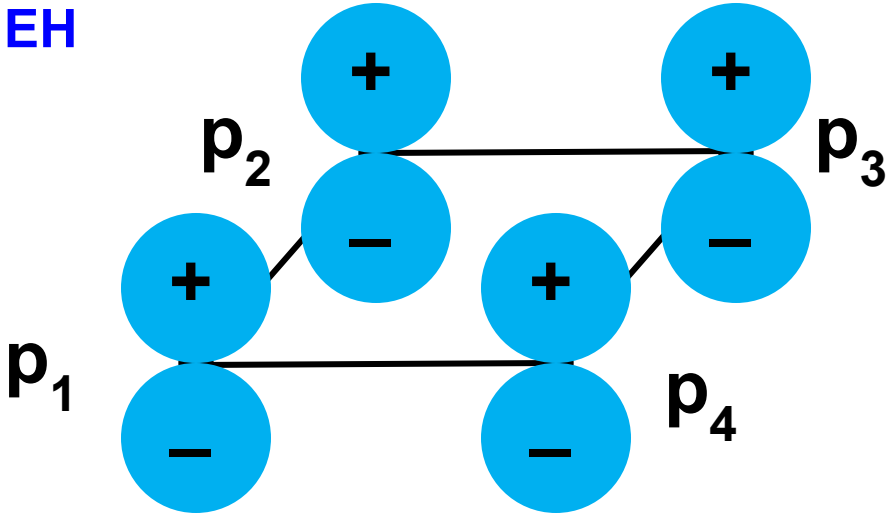


Циклопента-диенил-анион



Бензол

ЦИКЛОБУТАДИЕН



Уравнение Хюккеля

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

$$\pi_1 = C_{11}\,\mathbf{p_1} + C_{12}\,\mathbf{p_2} + C_{13}\,\mathbf{p_3} + C_{14}\,\mathbf{p_4}$$
$$\pi_2 = C_{21}\,\mathbf{p_1} + C_{22}\,\mathbf{p_2} + C_{23}\,\mathbf{p_3} + C_{24}\,\mathbf{p_4}$$

$$\pi_3 = C_{31}\,\mathbf{p_1} + C_{32}\,\mathbf{p_2} + C_{33}\,\mathbf{p_3} + C_{34}\,\mathbf{p_4}$$
$$\pi_2 = C_{41}\,\mathbf{p_1} + C_{42}\,\mathbf{p_2} + C_{43}\,\mathbf{p_3} + C_{44}\,\mathbf{p_4}$$

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

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

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

$$X = X_1 = -2$$

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

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:

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

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

$$X = X_4 = +2$$

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

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:

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

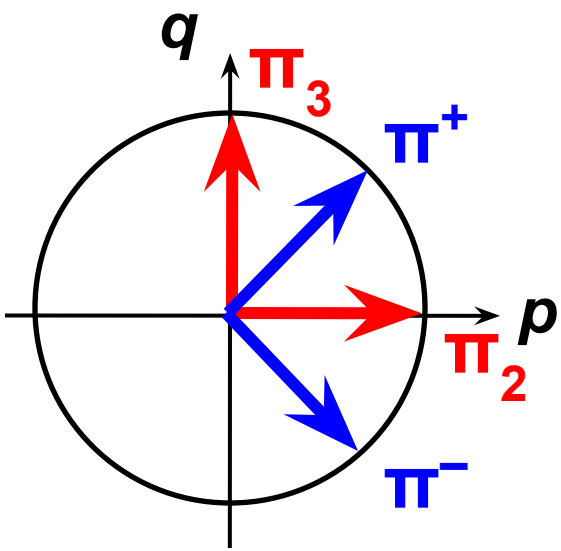
$$\boxed{\begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix}_4 = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}}$$

$$X = X_2 = X_3 = 0$$

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

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

Двумерное пространство собственных векторов с координатными осями p и q

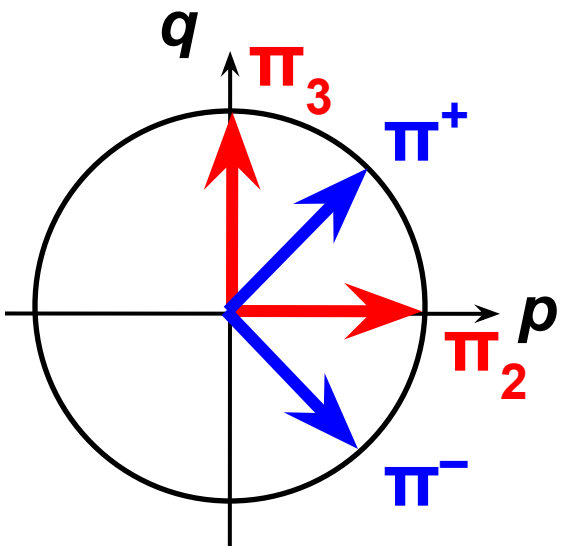


Для того, чтобы описать двумерное векторное пространство достаточно указать два базисных вектора

Первый базис: π_2 и π_3

$$\begin{pmatrix} p = 1 \\ q = 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} p = 0 \\ q = 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix}_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix}_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$$



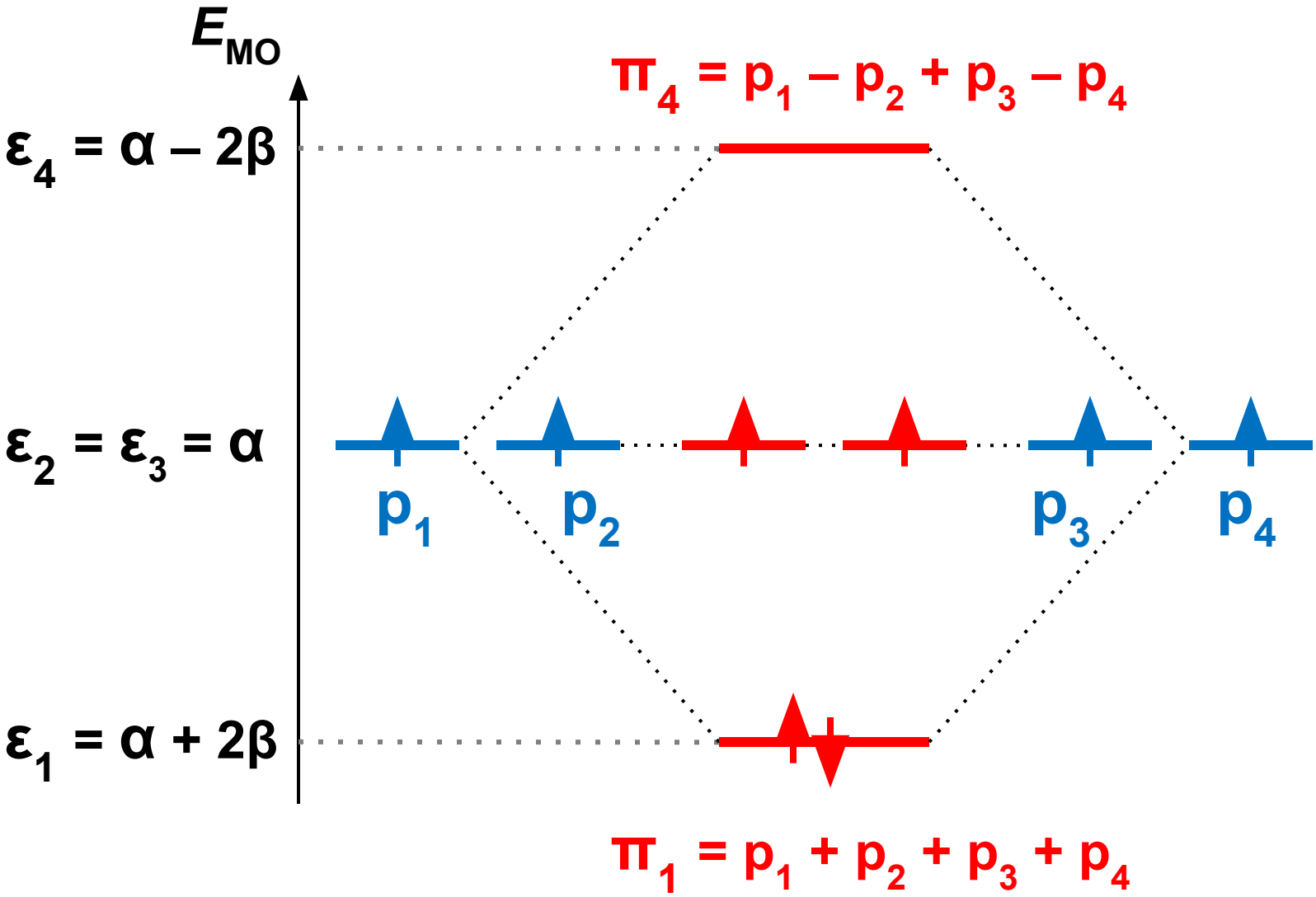
Второй базис: π^+ и π^-

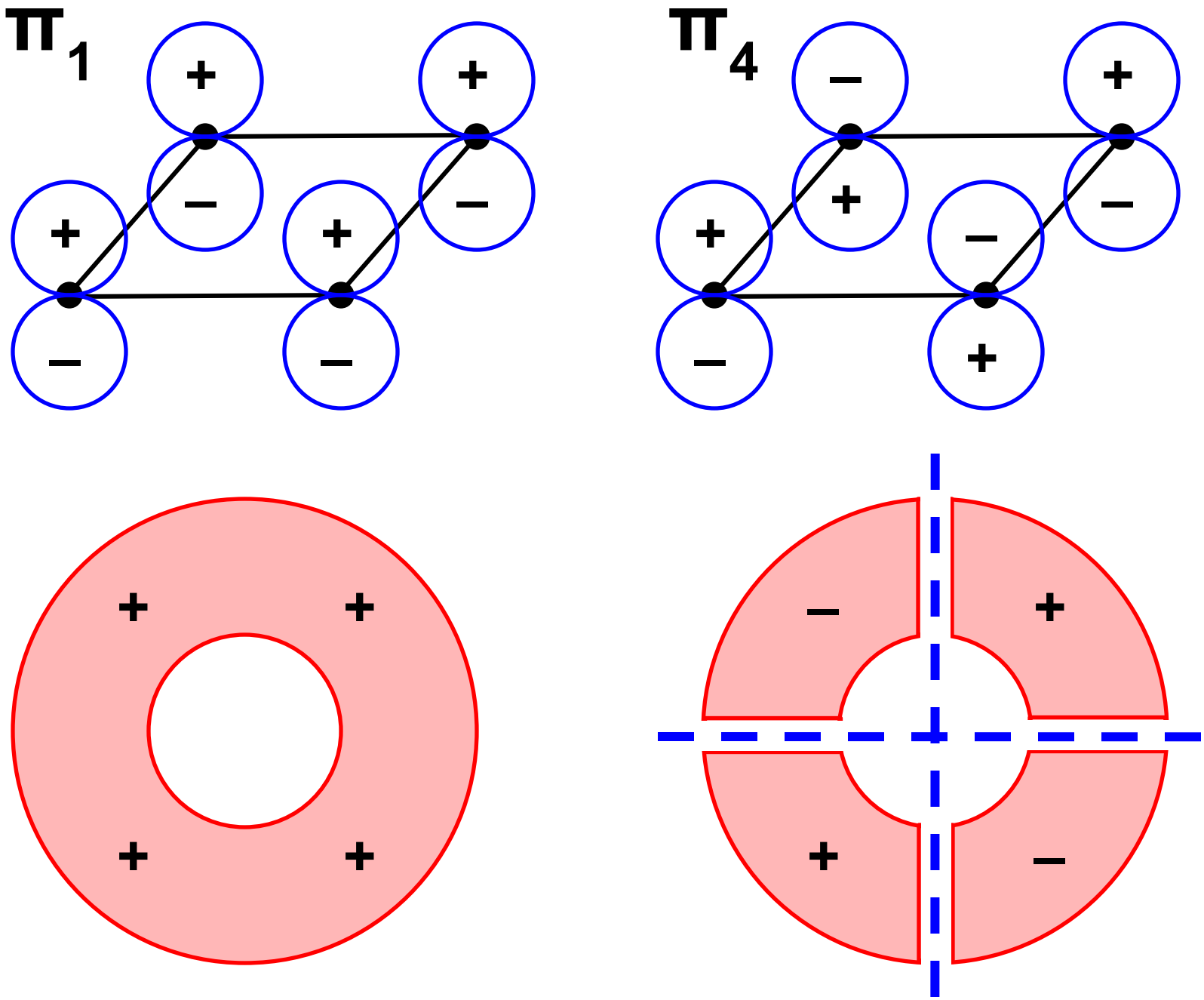
$$\begin{pmatrix} p = 1 \\ q = 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} p = 1 \\ q = -1 \end{pmatrix}$$

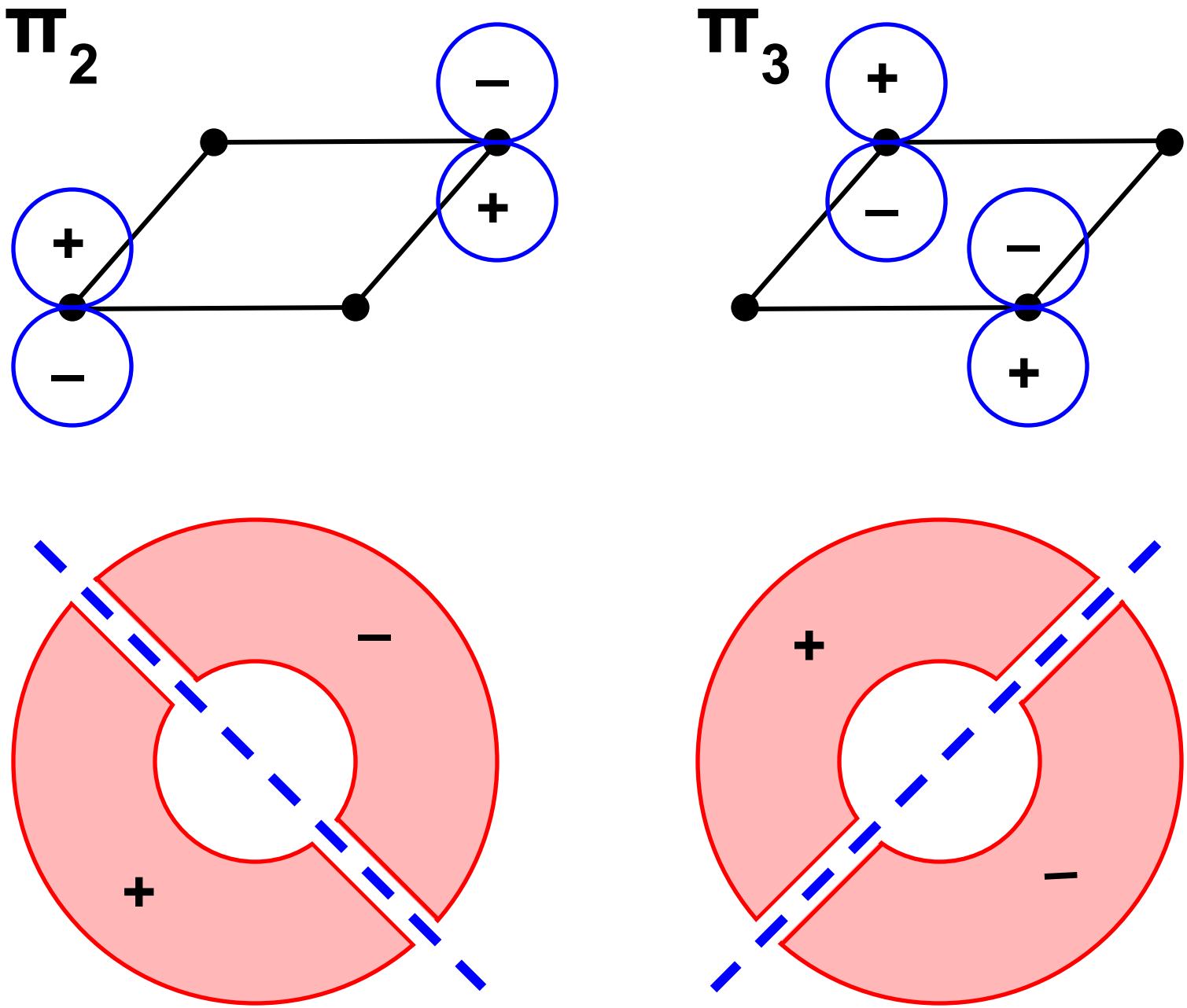
$$\pi^+ = \pi_2 + \pi_2$$
$$\pi^- = \pi_2 - \pi_2$$

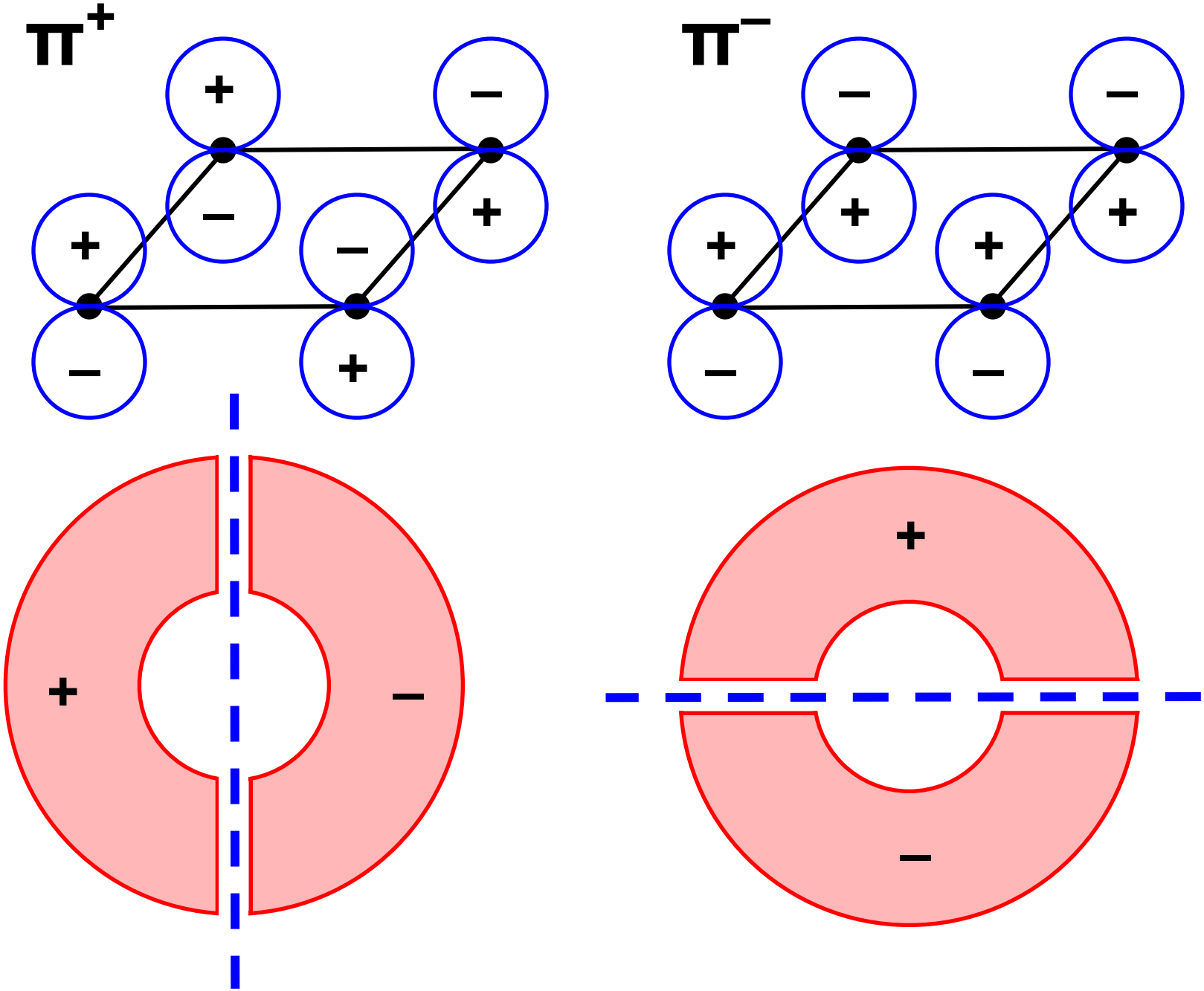
$$\begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix}_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix}_3 = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Корреляционная диаграмма



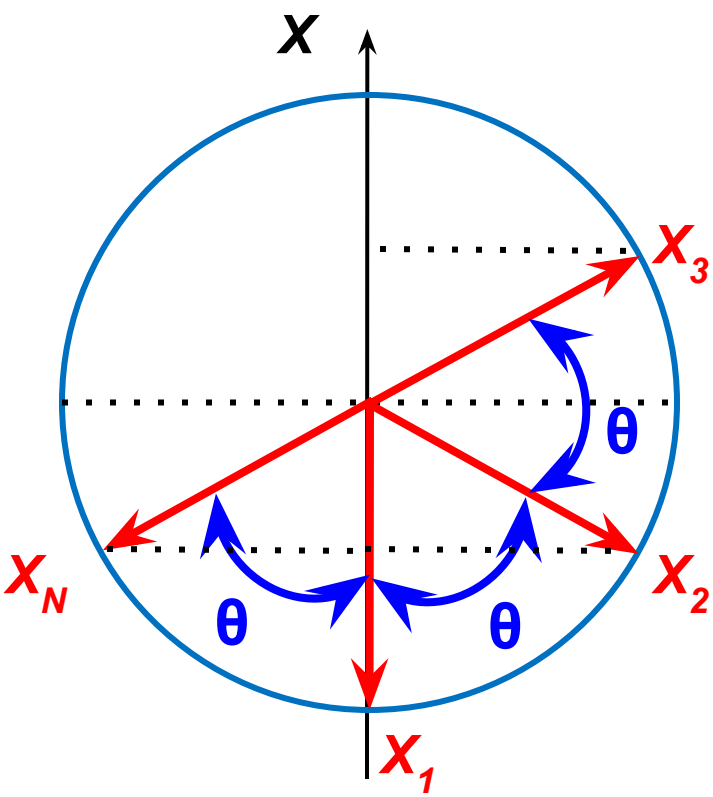

π1
+
+
−
−
+
+
−
−
π4
−
+
+
−
+
−
−
+


π2
−
+
+
−
π3
+
−
−
+
−
+
+
−


π+
π−

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

$R = 2$

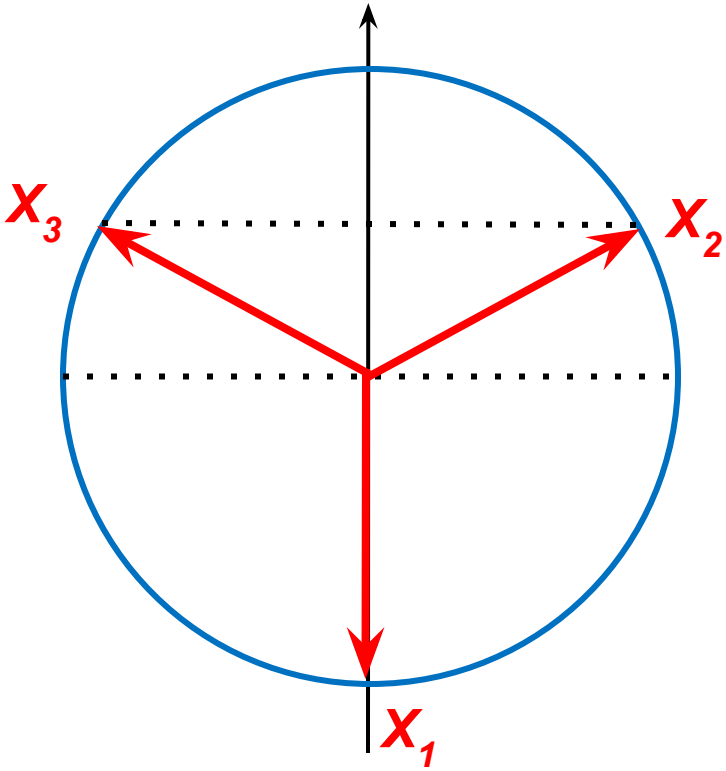
$\theta = 2\pi/N$

Циклопропенил-катион

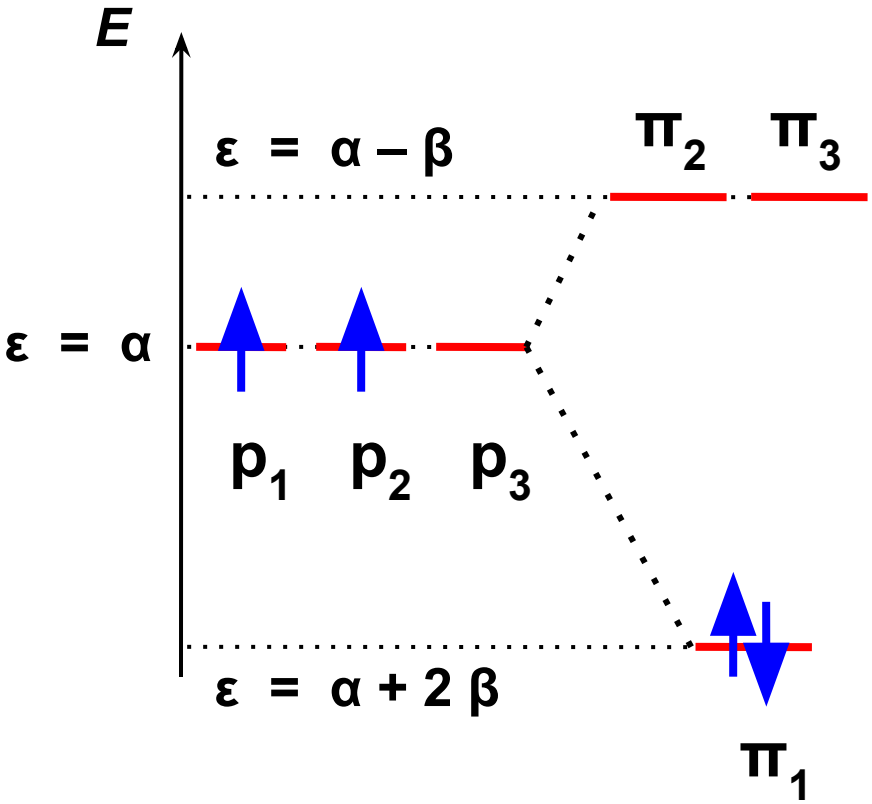
$N = 3$

$\theta = 2\pi/3 = 120°$

$R = 2$



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

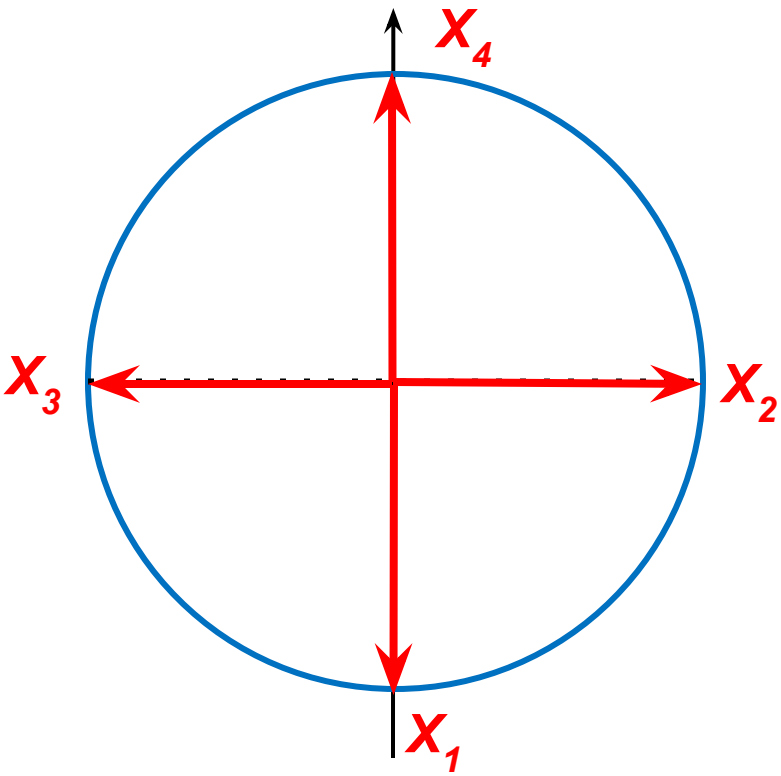


Циклобутадиен

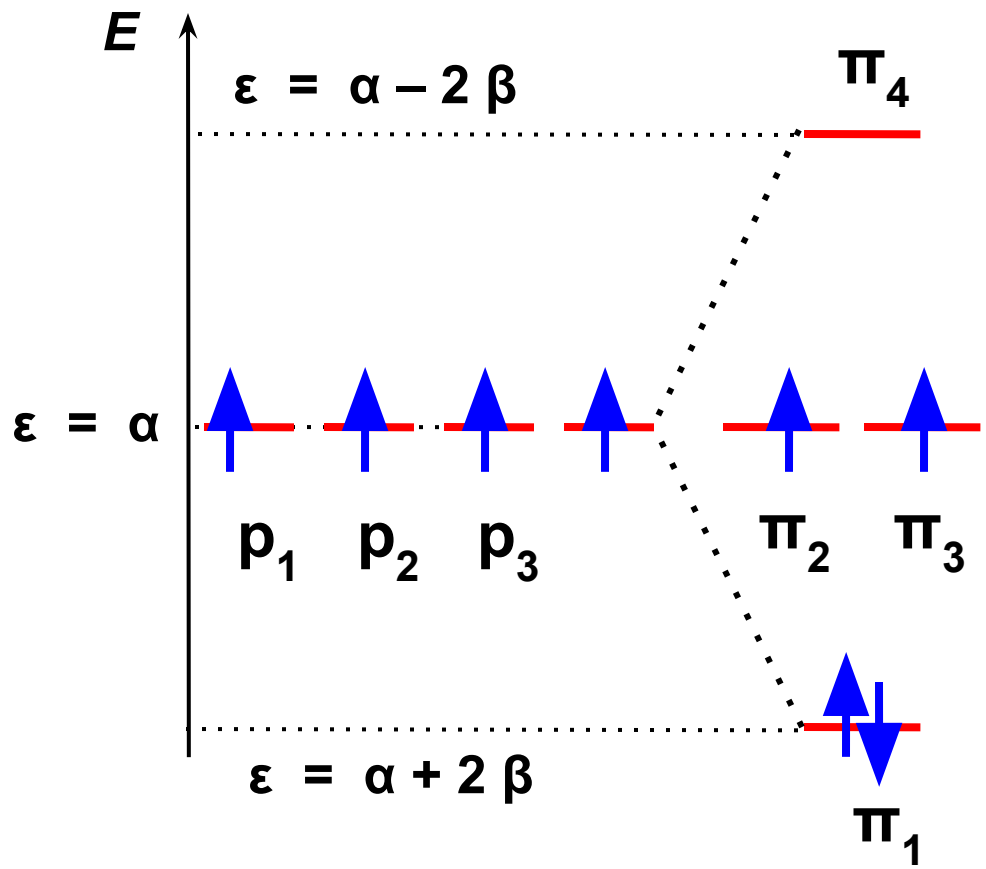
$N = 4$

$\theta = 2\pi/4 = 90°$

$R = 2$



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

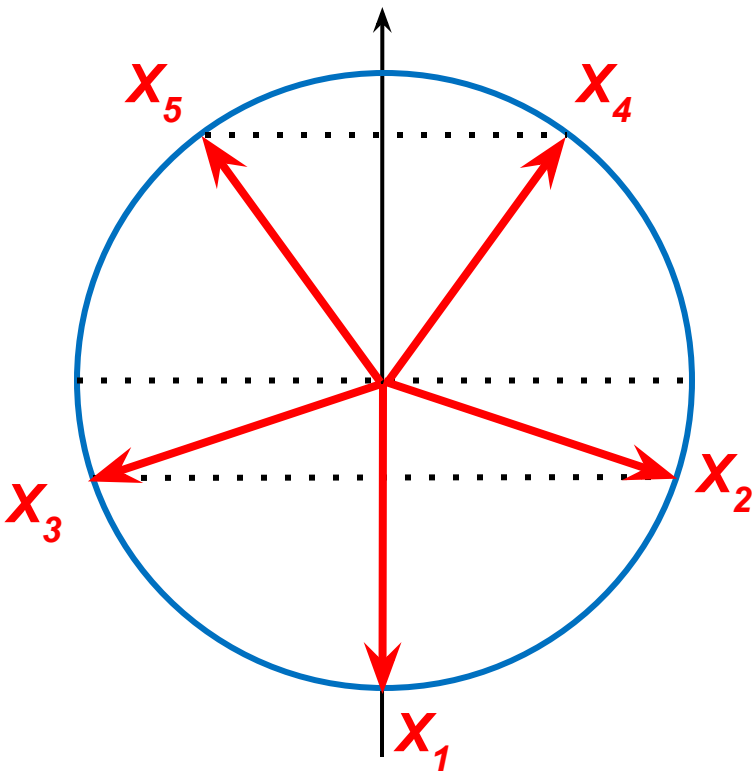


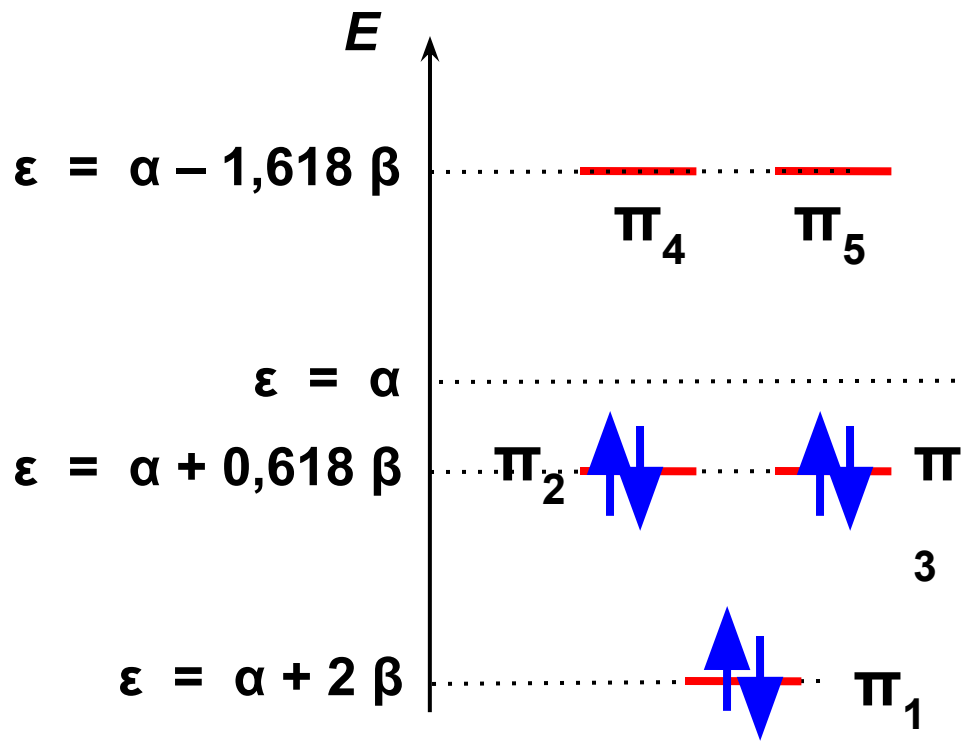
Циклопентадиенил-анион

$N = 5$

$\theta = 2\pi/5 = 72°$

$R = 2$





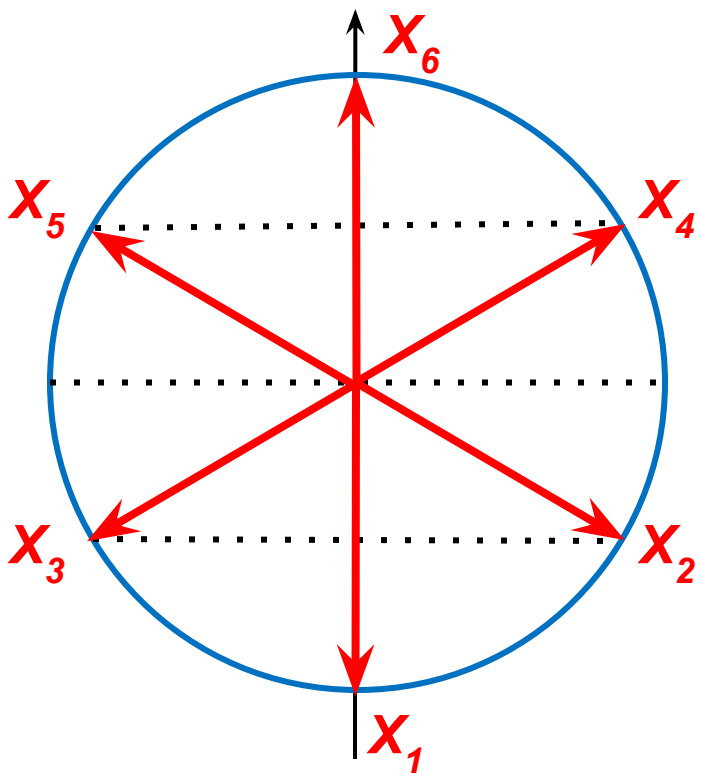
$X = -2;\ -0{,}618;\ -0{,}618;\ +1{,}618;\ +1{,}618$

Бензол

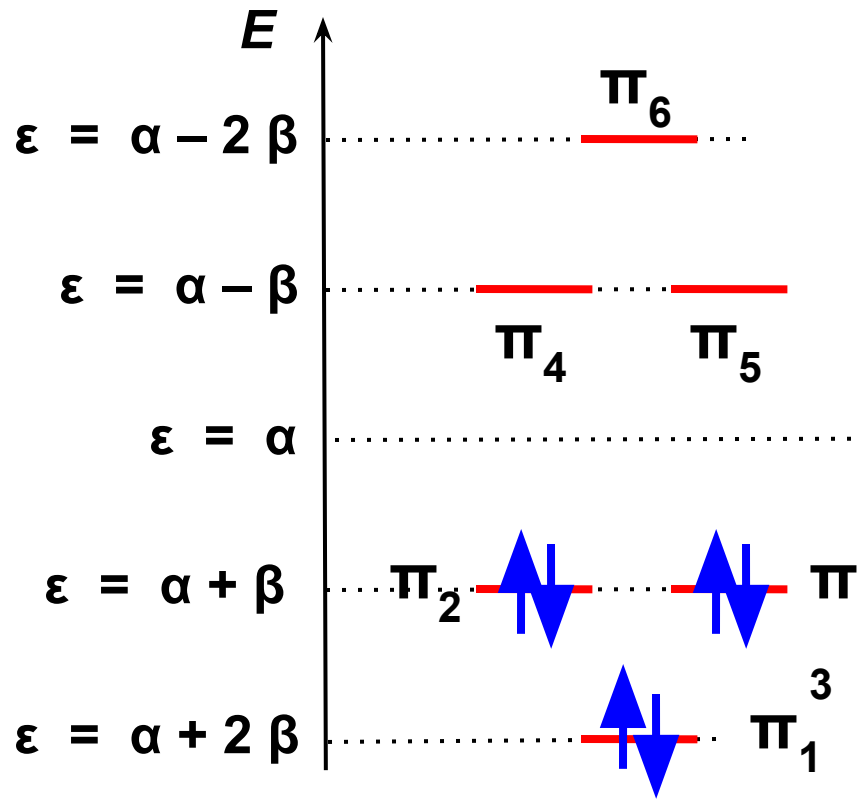
$N = 6$

$\theta = 2\pi/6 = 60°$

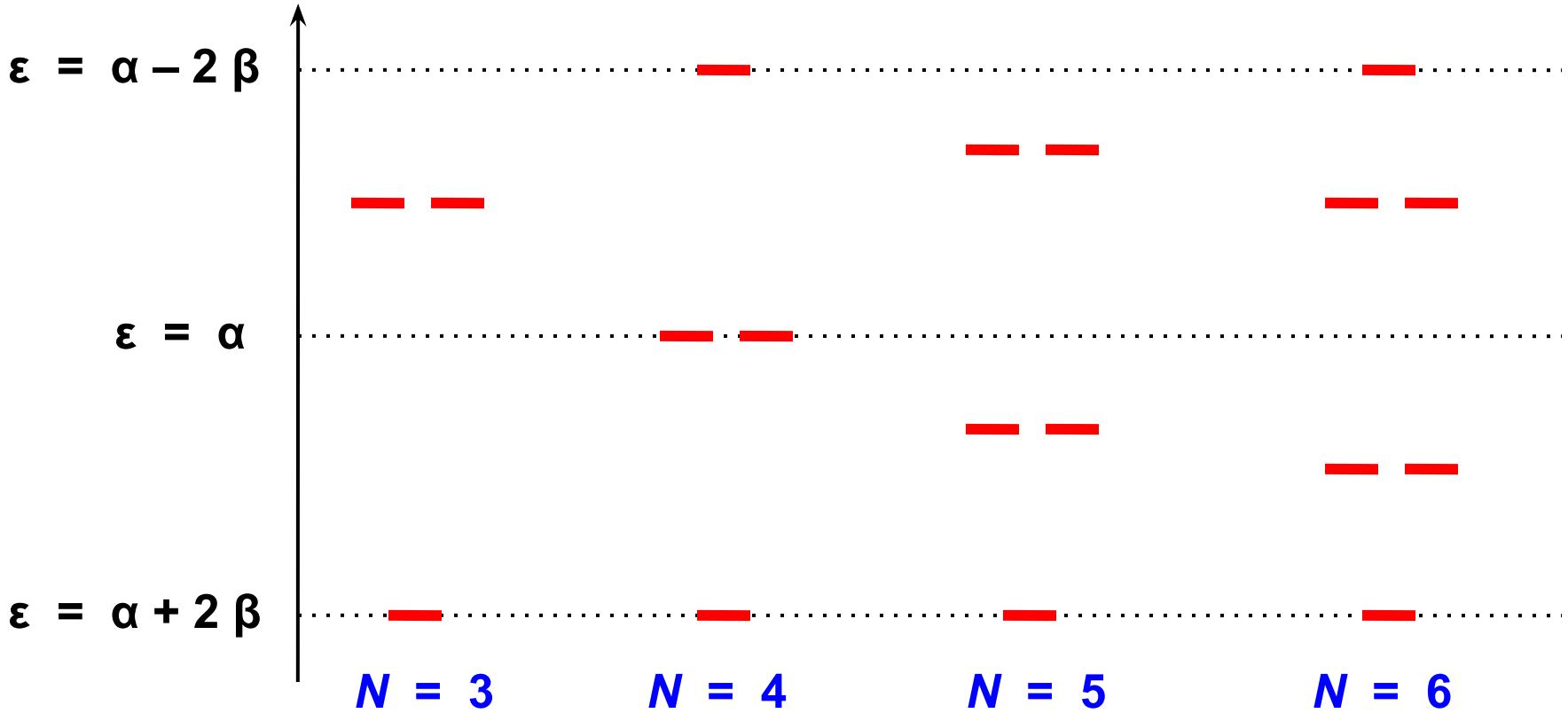
$R = 2$



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



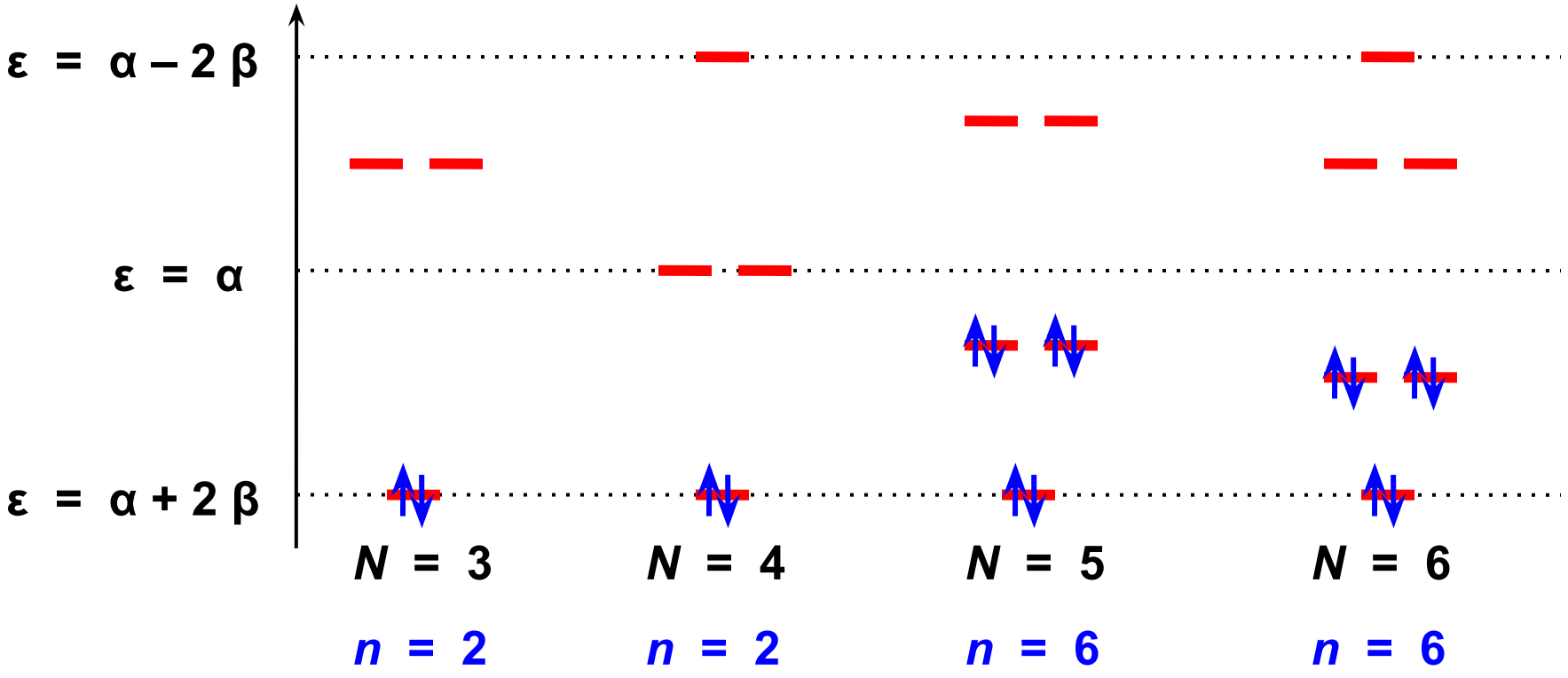
Общий вид энергетической диаграммы для аннуленов



Особенность: наличие двукратно вырожденных уровней

АРОМАТИЧЕСКИЕ структуры

(по Хюккелю)



Максимальный выигрыш в энергии наблюдается тогда, когда все связывающие МО (ε < α) полностью заселены, а все разрыхляющие (ε > α) и несвязывающие (ε = α) — свободны

Число связывающих МО всегда нечетно и его можно выразить формулой

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

Суммарная емкость всех связывающих МО равна

$$2 \cdot (2k + 1) = 4k + 2$$ **(т.е. 2, 6, 10, …)**

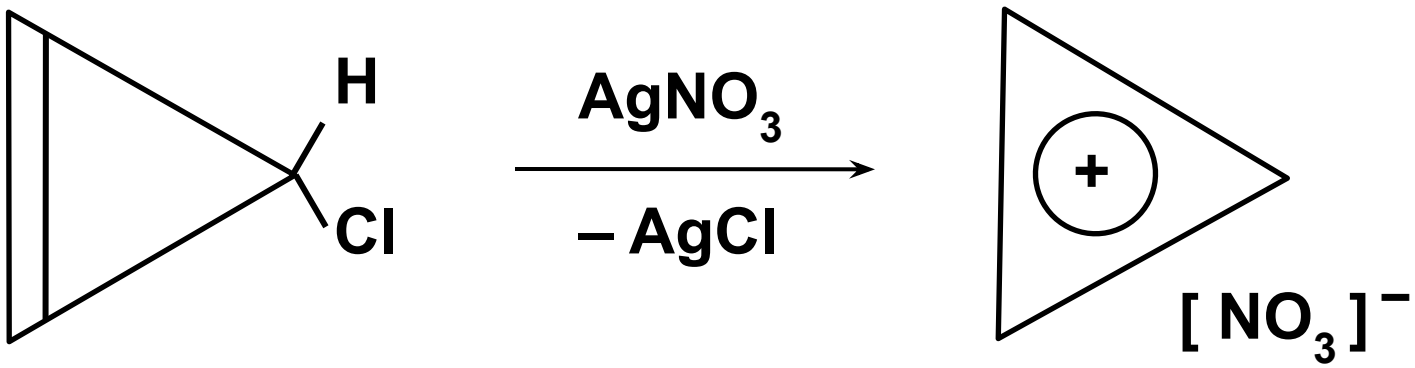
Молекулы аннуленов, в которых число π-электронов удовлетворяет формуле

$$n = 4k + 2$$ **(т.е.** $n = 2, 6, 10, \ldots$**)**

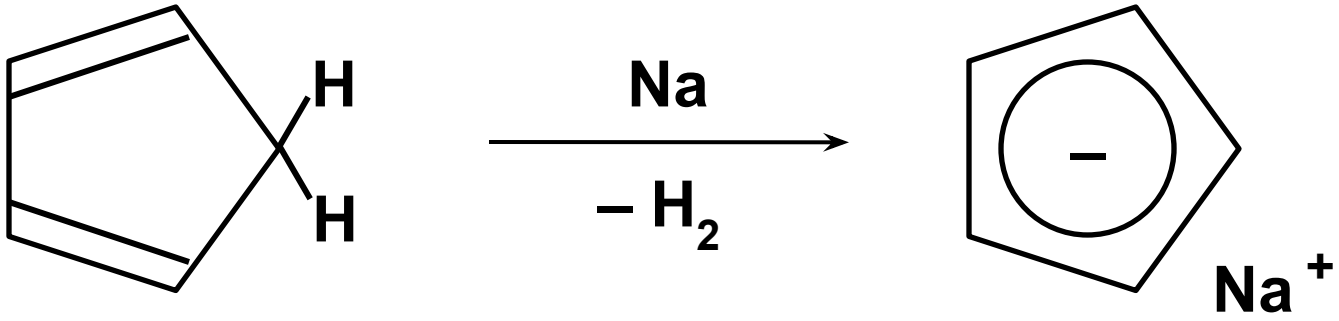
должны отличаться повышенной стабильностью и пониженной химической активностью

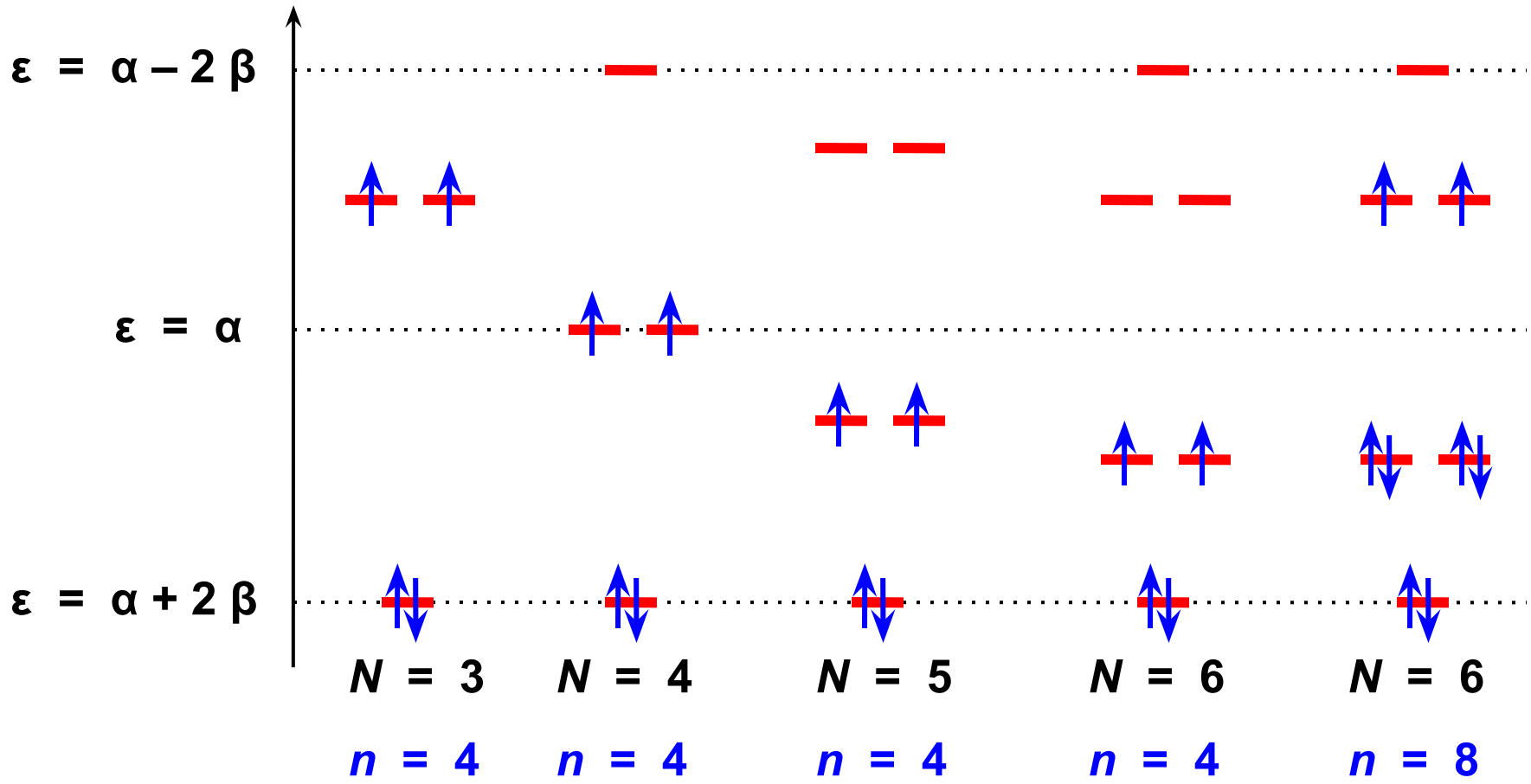
Правило Хюккеля

Циклопропенил-катион



Циклопентадиенил-анион

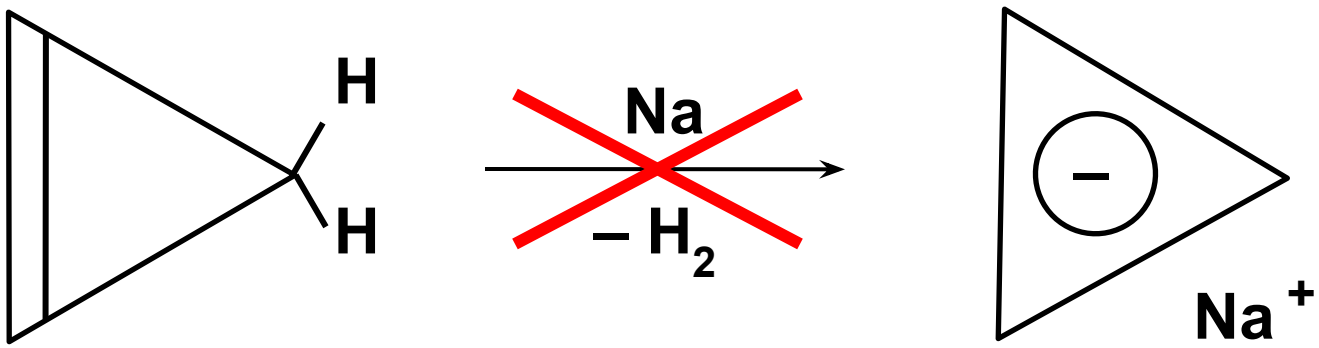




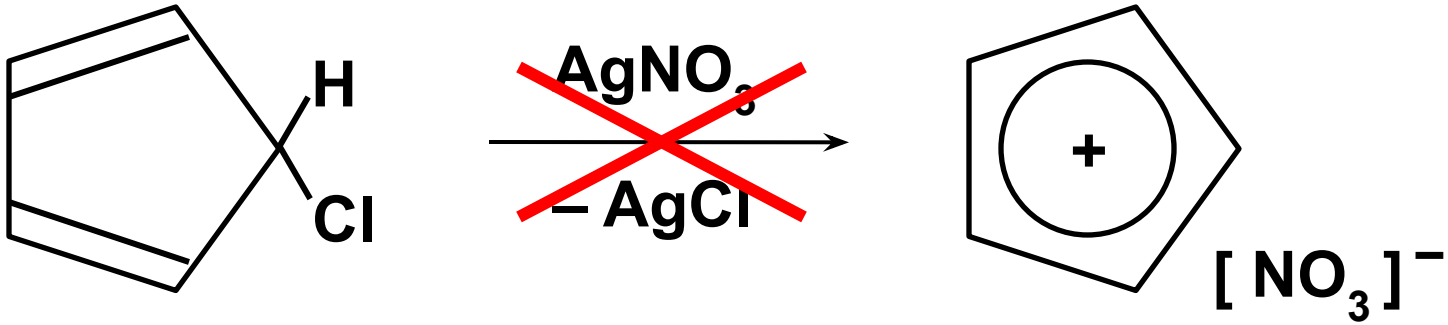
АНТИАРОМАТИЧЕСКИЕ структуры (по Хюккелю)

$n = 4k$ (т.е. $n = 4, 8, 12, \ldots$)

Циклопропенил-анион

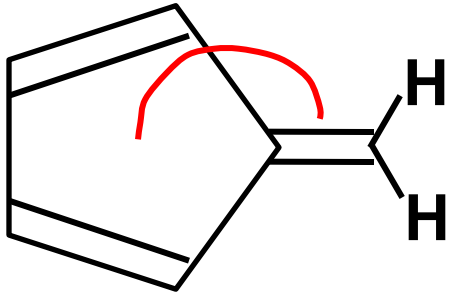


Циклопентадиенил-анион

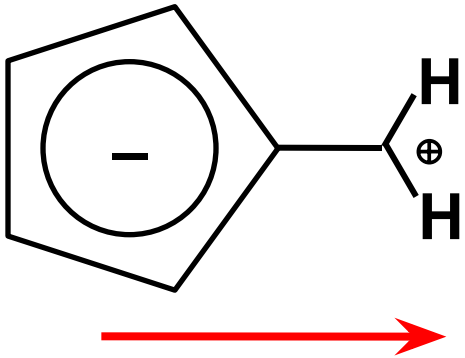


Фульвен

4 e

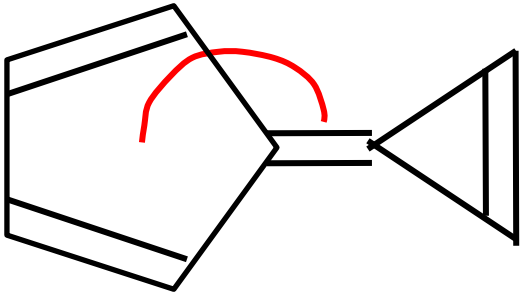


6 e

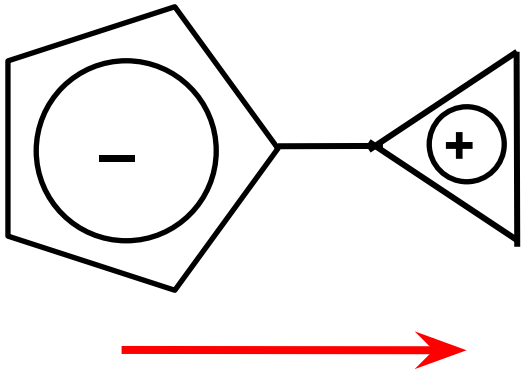


Калицен

4 e 4 e

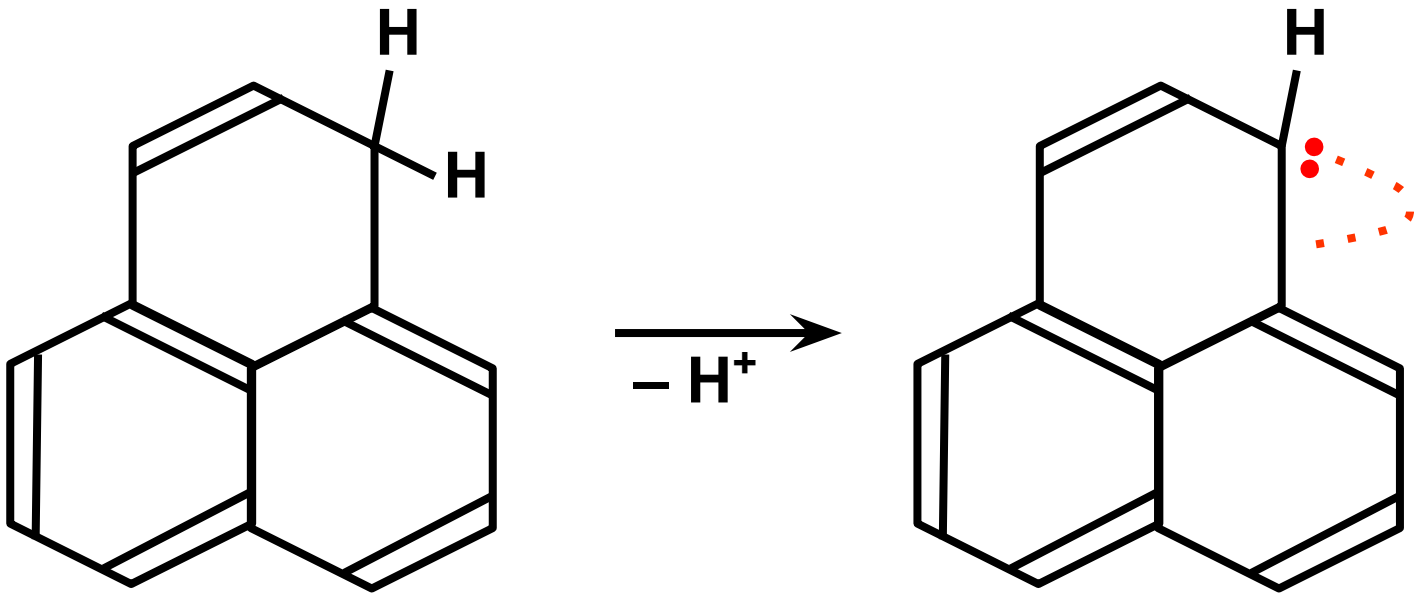


6 e 2 e



Не ароматическая молекула

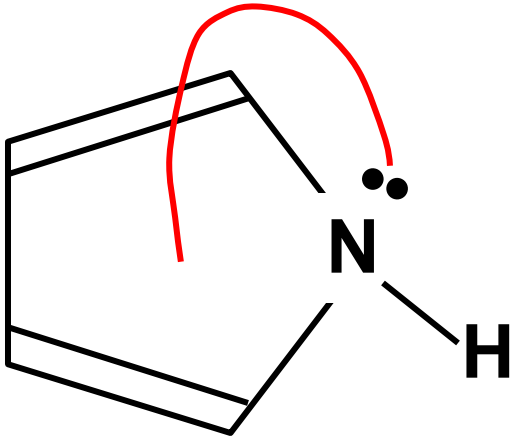
Ароматический анион



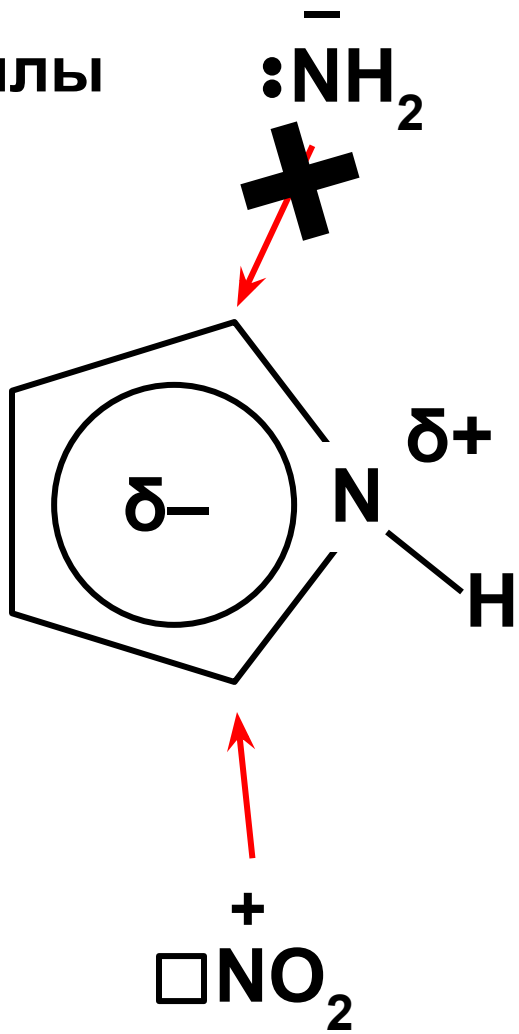
В молекуле феналена имеется 12 сопряженных π-электронов (не соответствует правилу Хюккеля)

В анионе феналена имеется 14 сопряженных π-электронов (соответствует правилу Хюккеля)

Пиррол

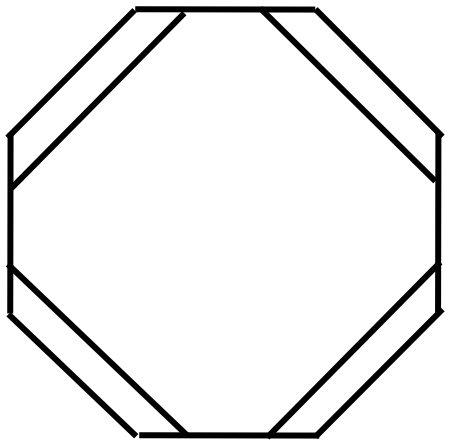


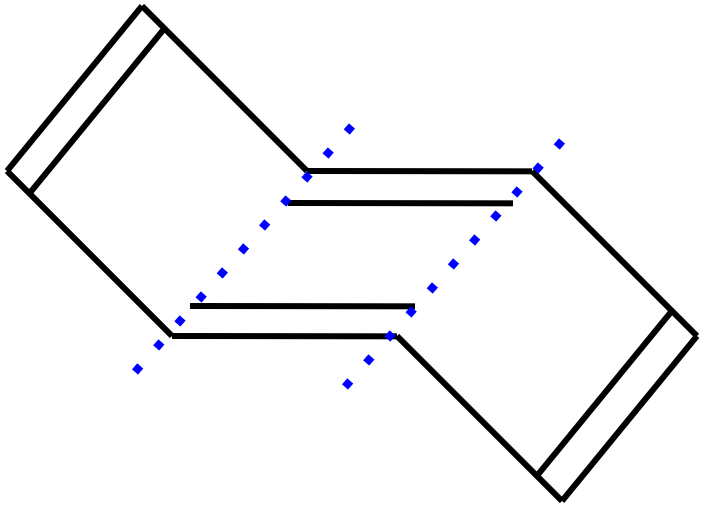
Нуклеофилы



Электрофилы

Циклооктатетраен





Изменение формы приводит к невозможности перекрывания p-АО.
В результате антиароматический характер исчезает, а реакционная способность снижается

АННУЛЕНЫ

АРОМАТИЧЕСКИЕ

$n = 4k + 2$

(т.е. $n = 2, 6, 10, \ldots$)

устойчивость

низкая химическая активность

$S = 0$

АНТИАРОМАТИЧЕСКИЕ

$n = 4k$

(т.е. $n = 4, 8, 12, \ldots$)

неустойчивость

высокая химическая активность

$S = 1$

Коэффициенты МО

$$C_{k\nu} = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp\left(\mathbf{i}\, \frac{\mathbf{2\pi}\, k\mathbf{v}}{N} \right)$$

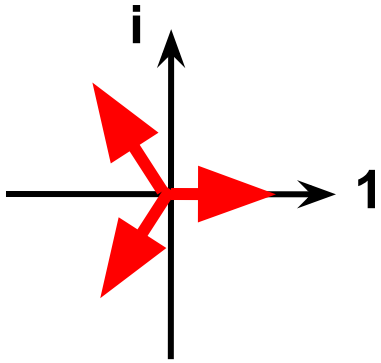
ν — номер атома
***k* — номер МО**
***N* — число атомов в цикле**

(i — мнимая единица)

Циклопропенил-катион

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

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



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

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

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

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

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

$$\Downarrow$$

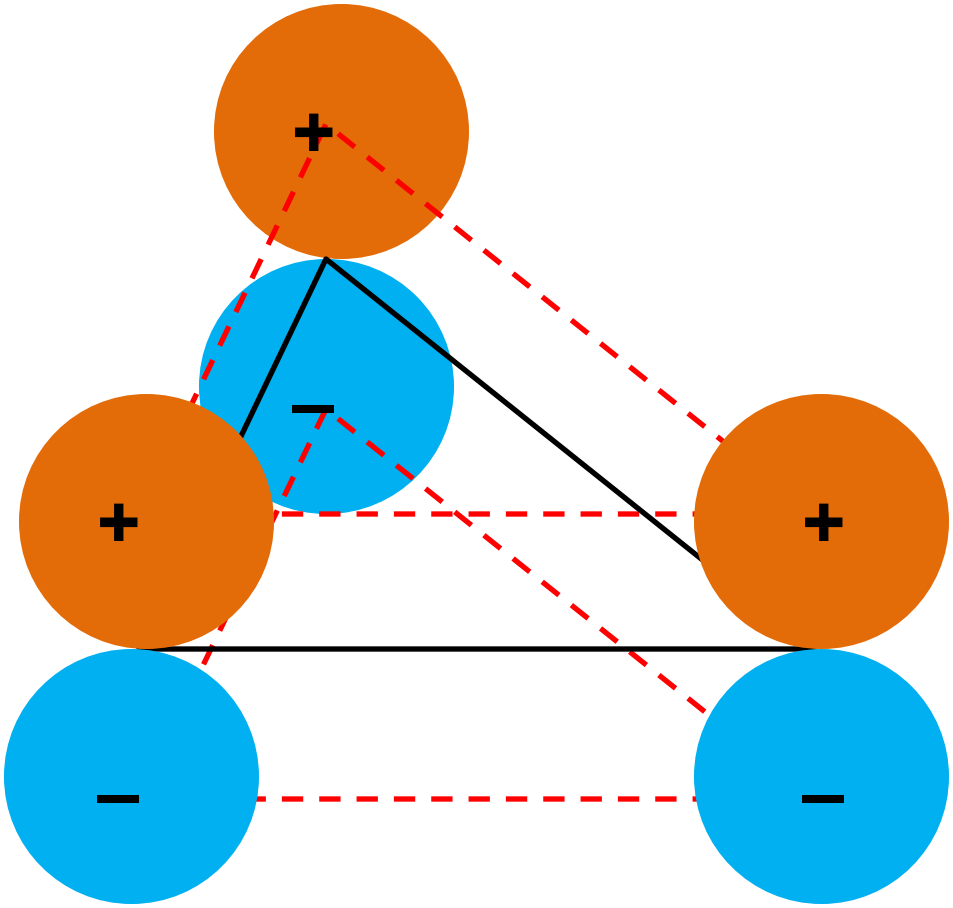
$$C_{kv} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{2}\sqrt{3}/2 & -\sqrt{2}\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 & \sqrt{2} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{array}{c} \pi^- \\ \pi^+ \\ \pi_3 \end{array}$$

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

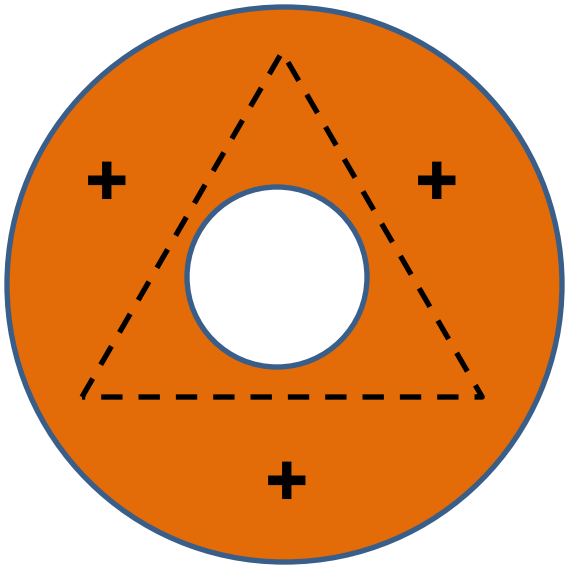
$$\Downarrow$$

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

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

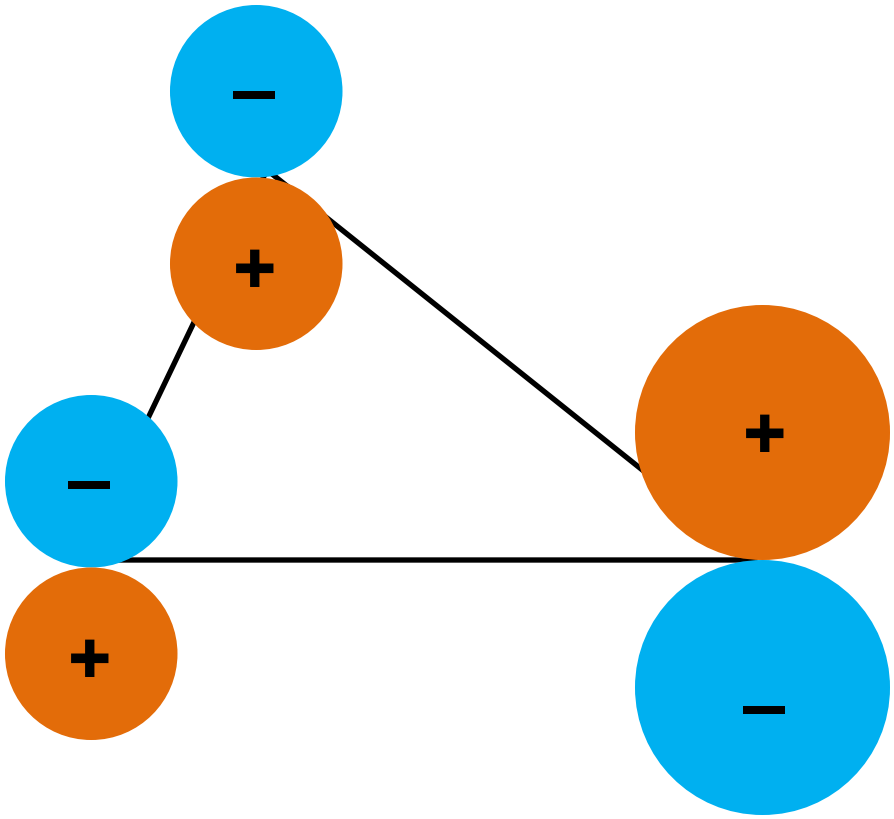


Вид сверху

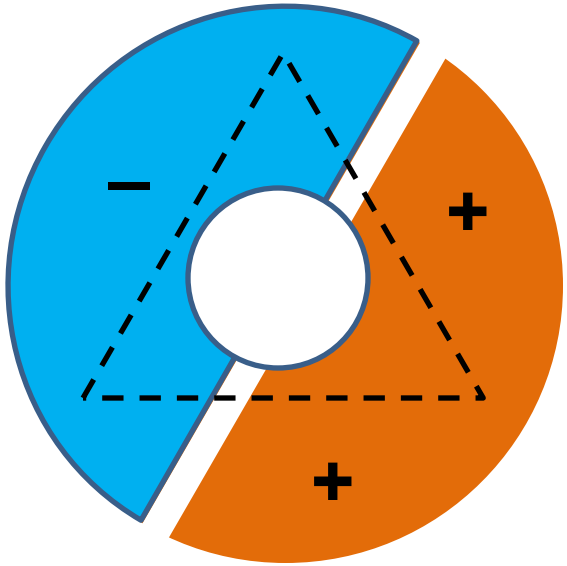


Нет узлов

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

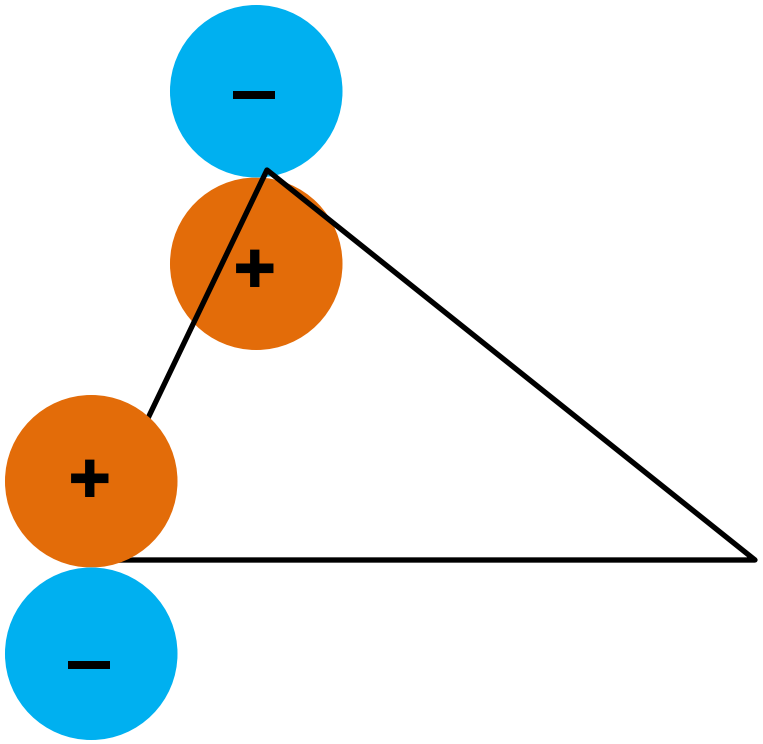


Вид сверху

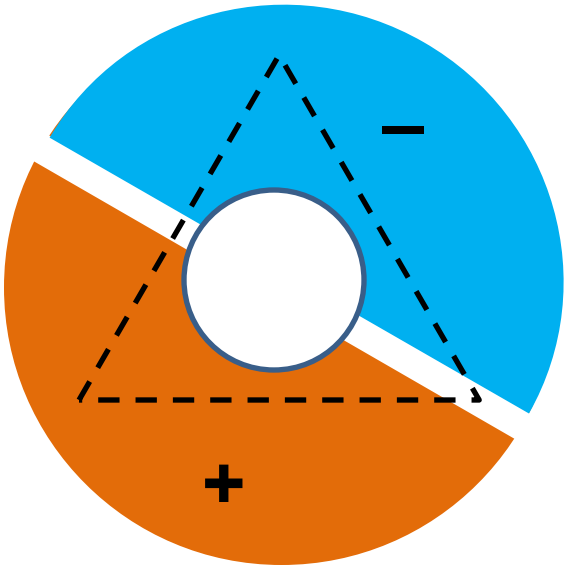


1 узел

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



Вид сверху



1 узел

Атомные орбитали

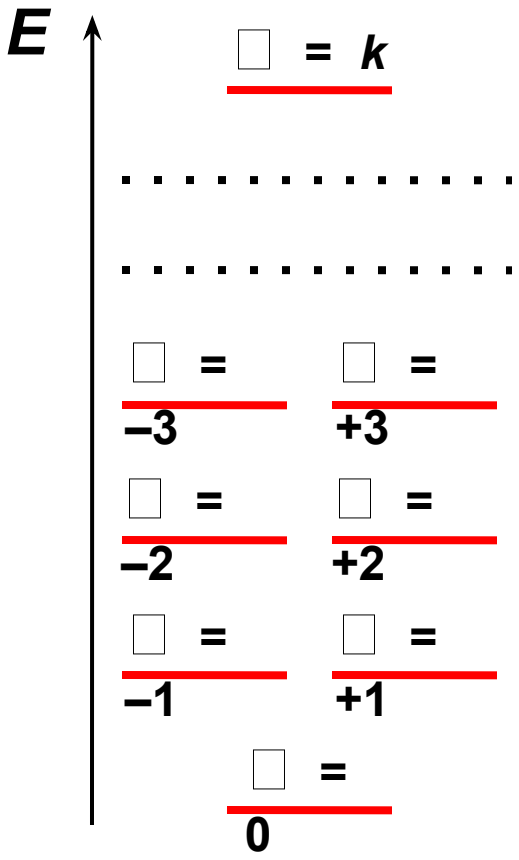
$$\begin{pmatrix} 2p_o \\ 2p_{+1} \\ 2p_{-1} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 2p_z \\ 2p_x \\ 2p_y \end{pmatrix}$$

Комплексный базис **Действительный базис**

Молекулярные орбитали

$$\begin{pmatrix} \pi_3 \\ \pi_2 \\ \pi_1 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \pi_3 \\ \pi^+ \\ \pi^- \end{pmatrix}$$

Процедура преобразования к действительному базису возможна для любого аннулена



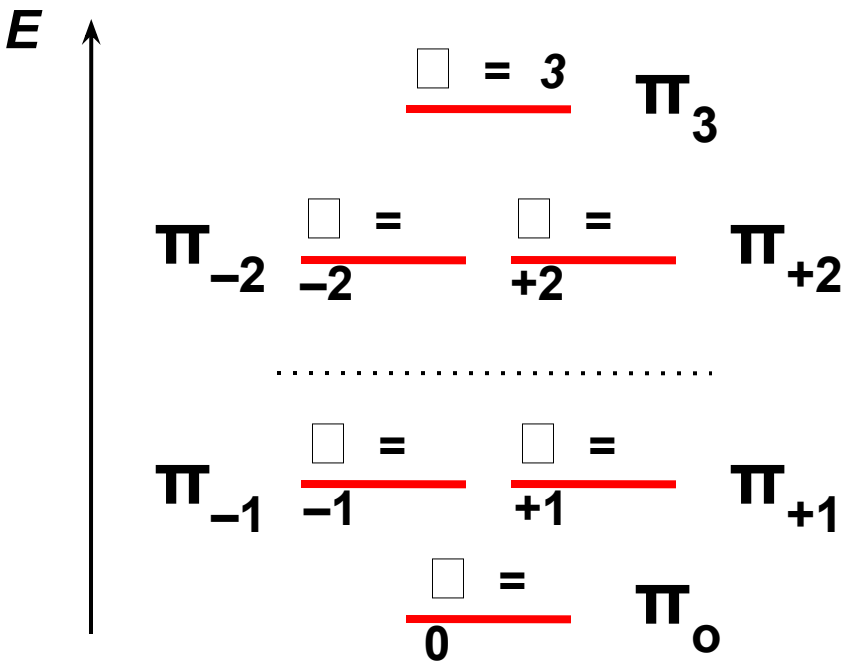
$$C_{k,v} = (-1)^{(v-1)} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

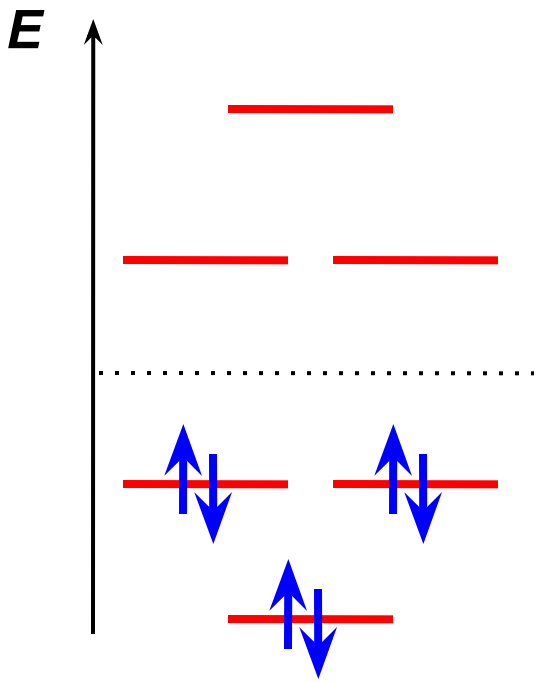
$$C_{-\square,v} = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(\frac{2\pi \square v}{N}\right)$$

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

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

Бензол

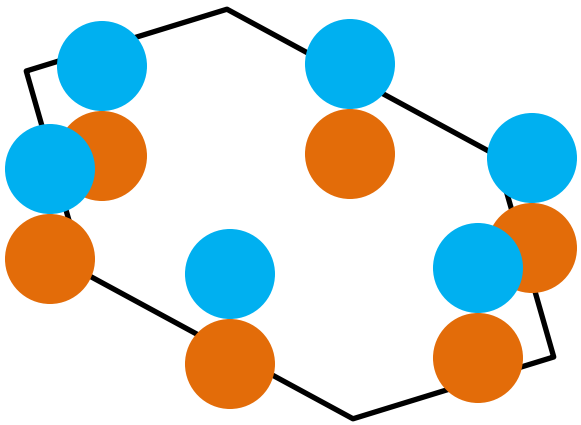


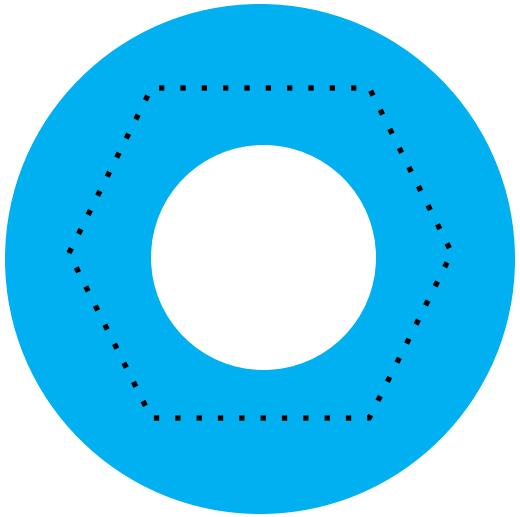


Энергетическая диаграмма

Электронная конфигурация

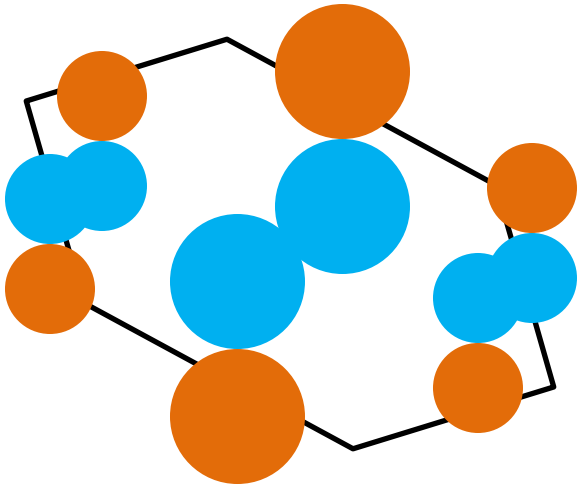
$$\begin{pmatrix} \pi_3 \\ \pi_{-2} \\ \pi_{+2} \\ \pi_{-1} \\ \pi_{+1} \\ \pi_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} .41 & -.41 & .41 & -.41 & .41 & -.41 \\ .50 & -.50 & 0 & .50 & -.50 & 0 \\ -.29 & -.29 & .58 & -.29 & -.29 & .58 \\ .50 & .50 & 0 & -.50 & -.50 & 0 \\ .29 & -.29 & .58 & .29 & -.29 & .58 \\ .41 & .41 & .41 & .41 & .41 & .41 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \\ p_5 \\ p_6 \end{pmatrix}$$

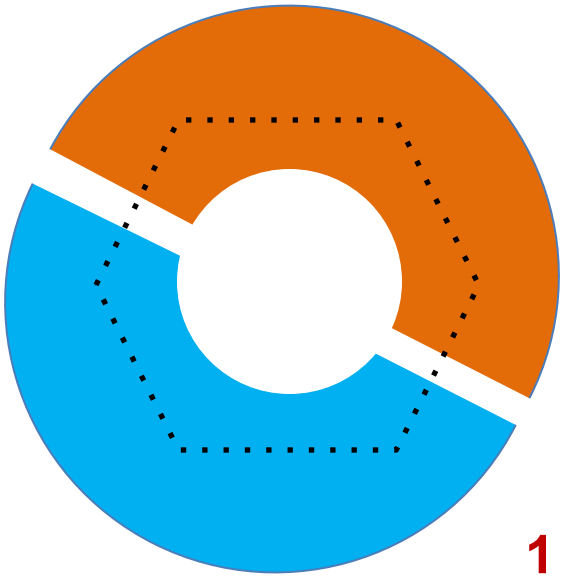




Нет узлов

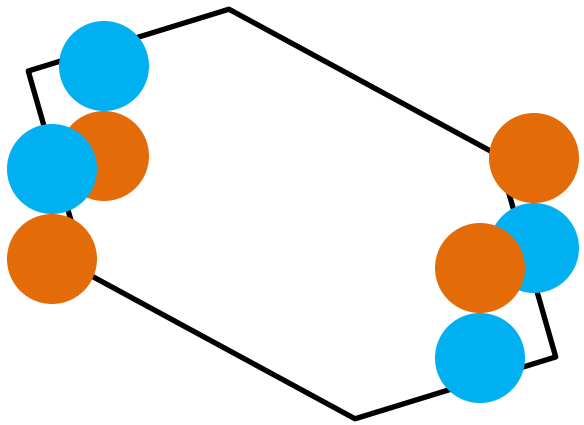
$$
\begin{pmatrix} \pi_3 \\ \pi_{-2} \\ \pi_{+2} \\ \pi_{-1} \\ \pi_{+1} \\ \pi_o \end{pmatrix}
=
\begin{pmatrix}
.41 & -.41 & .41 & -.41 & .41 & -.41 \\
.50 & -.50 & 0 & .50 & -.50 & 0 \\
-.29 & -.29 & .58 & -.29 & -.29 & .58 \\
.50 & .50 & 0 & -.50 & -.50 & 0 \\
.29 & -.29 & -.58 & -.29 & .29 & .58 \\
.41 & .41 & .41 & .41 & .41 & .41
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \\ p_5 \\ p_6 \end{pmatrix}
$$

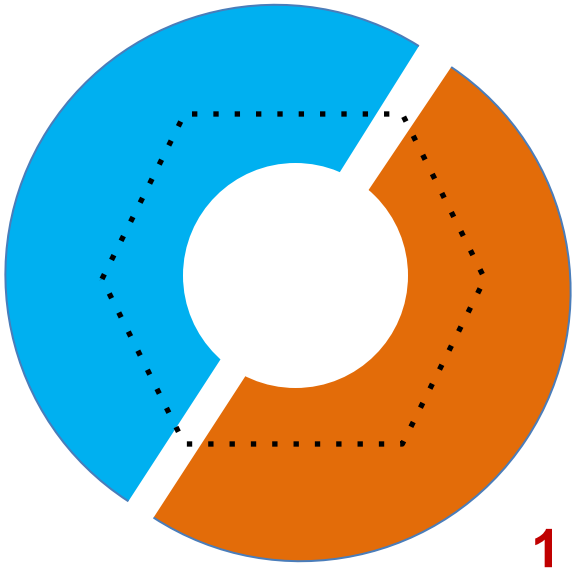




1 узел

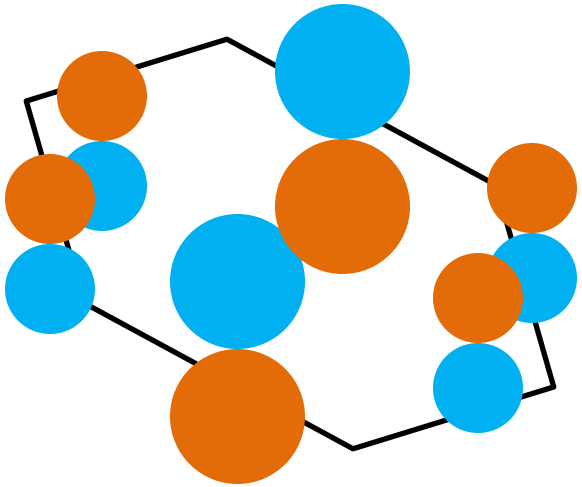
$$
\begin{pmatrix} \pi_3 \\ \pi_{-2} \\ \pi_{+2} \\ \pi_{-1} \\ \pi_{+1} \\ \pi_o \end{pmatrix}
=
\begin{pmatrix}
.41 & -.41 & .41 & -.41 & .41 & -.41 \\
.50 & -.50 & 0 & .50 & -.50 & 0 \\
-.29 & -.29 & .58 & -.29 & -.29 & .58 \\
.50 & .50 & 0 & -.50 & -.50 & 0 \\
.29 & -.29 & -.58 & -.29 & .29 & .58 \\
.41 & .41 & .41 & .41 & .41 & .41
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \\ p_5 \\ p_6 \end{pmatrix}
$$

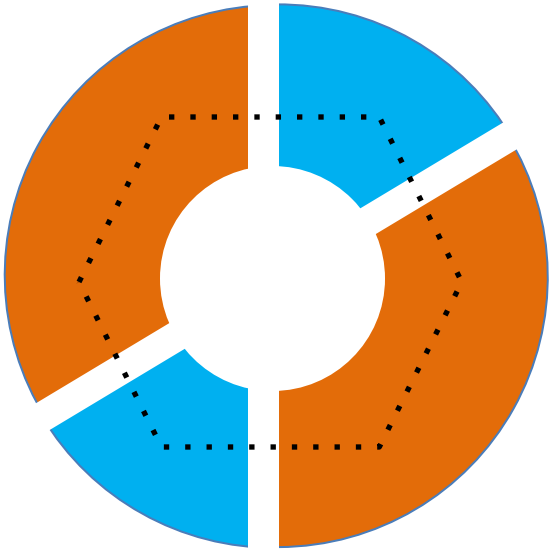




1 узел

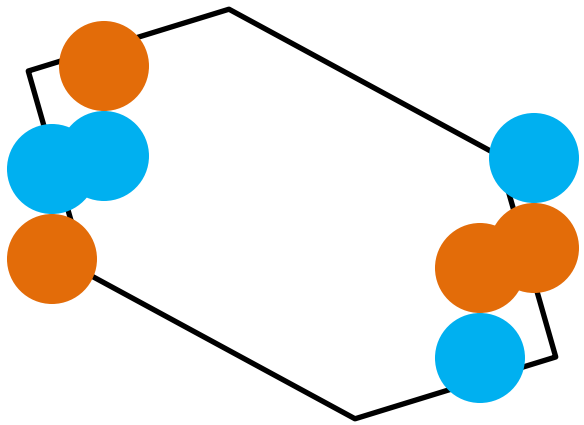
$$
\begin{pmatrix} \pi_3 \\ \pi_{-2} \\ \pi_{+2} \\ \pi_{-1} \\ \pi_{+1} \\ \pi_o \end{pmatrix}
=
\begin{pmatrix}
.41 & -.41 & .41 & -.41 & .41 & -.41 \\
.50 & -.50 & 0 & .50 & -.50 & 0 \\
-.29 & -.29 & .58 & -.29 & -.29 & .58 \\
.50 & .50 & 0 & -.50 & -.50 & 0 \\
.29 & -.29 & -.58 & -.29 & .29 & .58 \\
.41 & .41 & .41 & .41 & .41 & .41
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \\ p_5 \\ p_6 \end{pmatrix}
$$

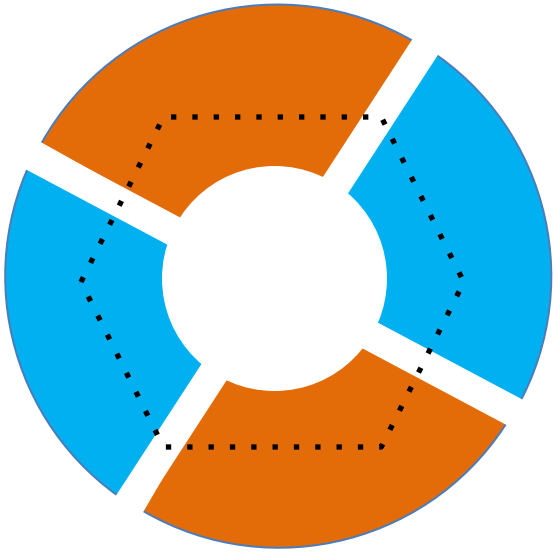




2 узла

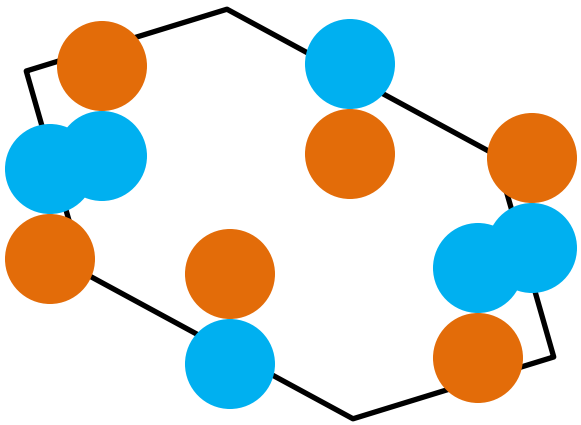
$$
\begin{pmatrix} \pi_3 \\ \pi_{-2} \\ \pi_{+2} \\ \pi_{-1} \\ \pi_{+1} \\ \pi_o \end{pmatrix}
=
\begin{pmatrix}
.41 & -.41 & .41 & -.41 & .41 & -.41 \\
.50 & -.50 & 0 & .50 & -.50 & 0 \\
-.29 & -.29 & .58 & -.29 & -.29 & .58 \\
.50 & .50 & 0 & -.50 & -.50 & 0 \\
.29 & -.29 & -.58 & -.29 & .29 & .58 \\
.41 & .41 & .41 & .41 & .41 & .41
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \\ p_5 \\ p_6 \end{pmatrix}
$$

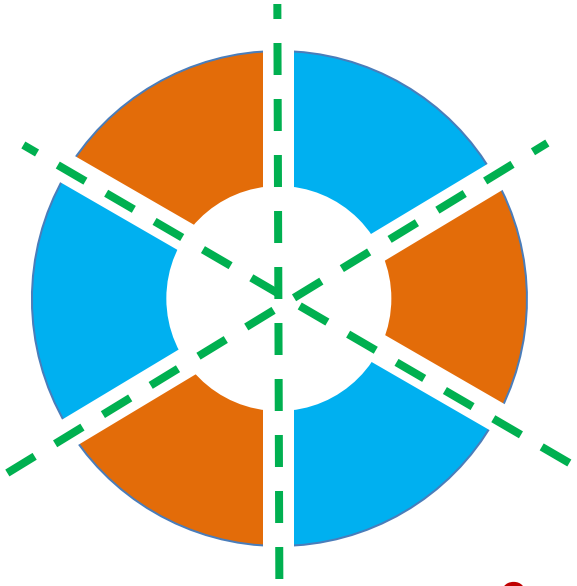




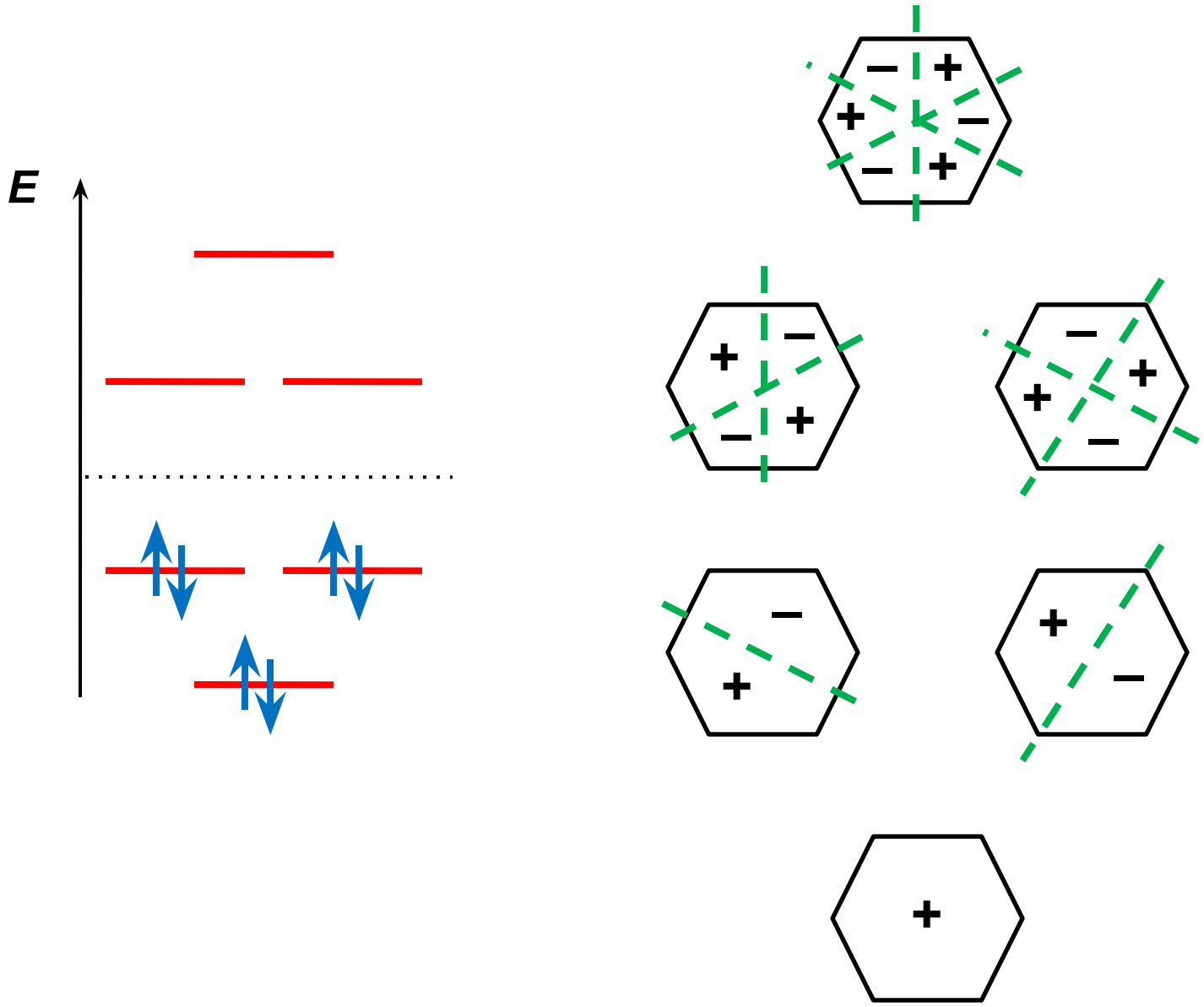
2 узла

$$\begin{pmatrix} \pi_3 \\ \pi_{-2} \\ \pi_{+2} \\ \pi_{-1} \\ \pi_{+1} \\ \pi_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} .41 & -.41 & .41 & -.41 & .41 & -.41 \\ .50 & -.50 & 0 & .50 & -.50 & 0 \\ -.29 & -.29 & .58 & -.29 & -.29 & .58 \\ .50 & .50 & 0 & -.50 & -.50 & 0 \\ .29 & -.29 & -.58 & -.29 & .29 & .58 \\ .41 & .41 & .41 & .41 & .41 & .41 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \\ p_5 \\ p_6 \end{pmatrix}$$

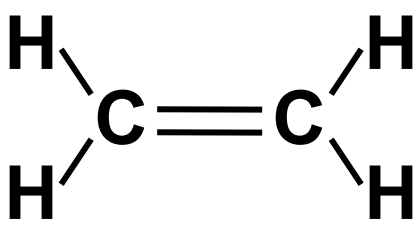




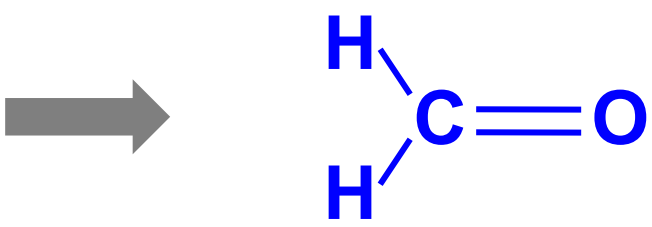
3 узла


E

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

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

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

Уравнение Хюккеля

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

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

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

$$\varepsilon_1 = \alpha - 0{,}618\,\beta$$
$$\varepsilon_2 = \alpha + 1{,}618\,\beta$$

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 $X = -1{,}618$

$$-1{,}618\, C_1 + C_2 = 0$$

$$C_2 = 1{,}618\, C_1$$

$$\pi_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ -0{,}618 \end{bmatrix} \qquad \pi_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1{,}618 \end{bmatrix}$$

Атомно-молекулярная матрица

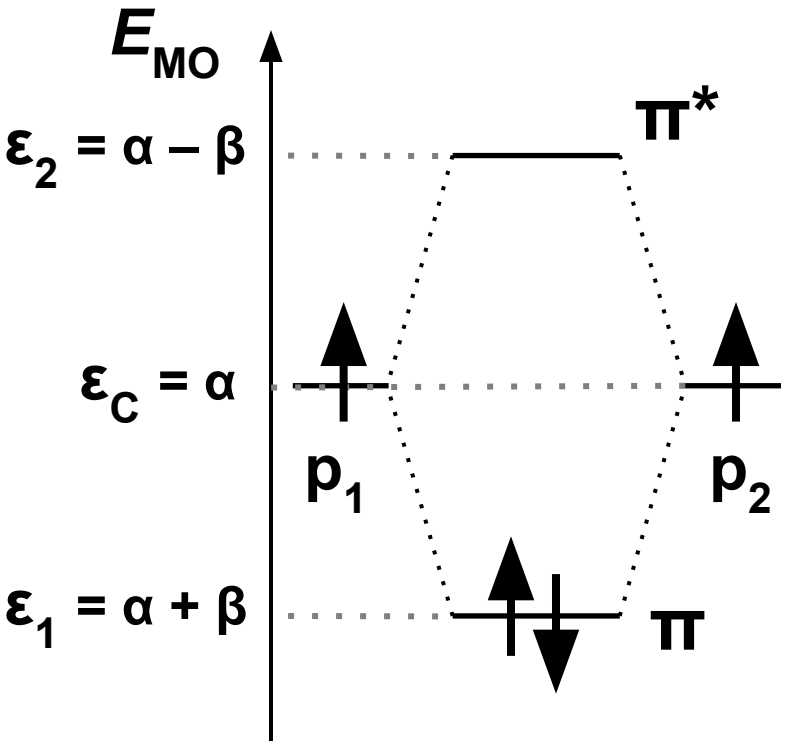
этилен

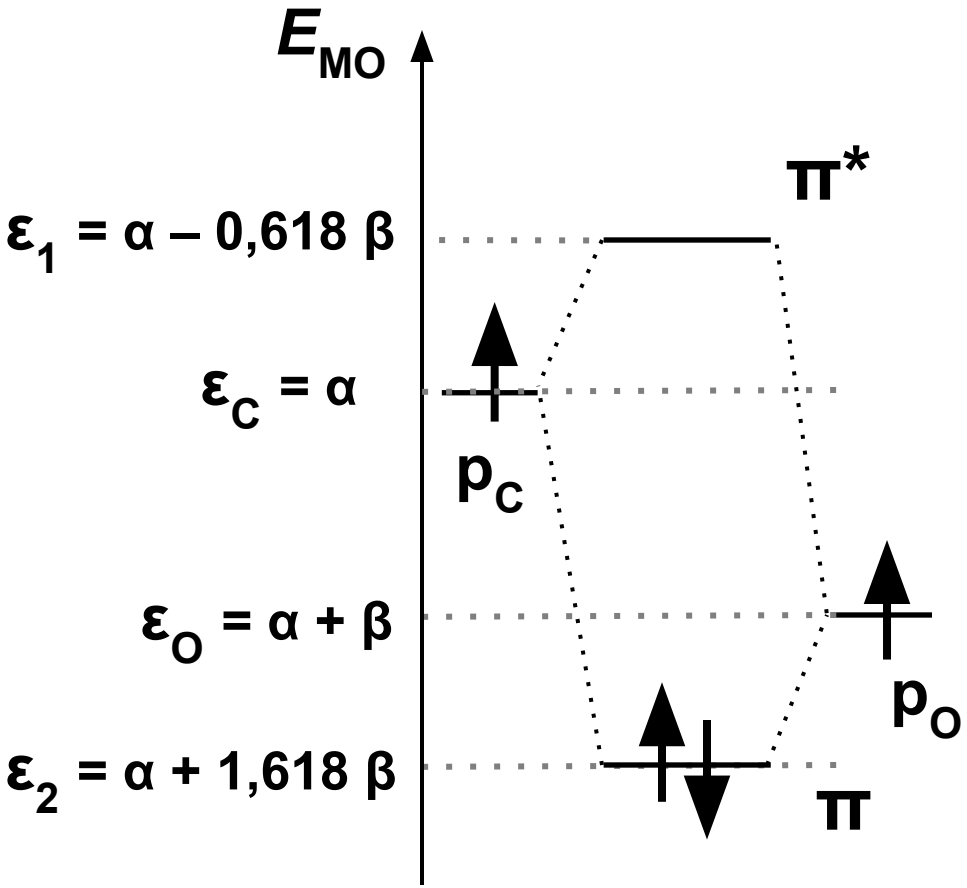
$$\begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0{,}707 & -0{,}707 \\ 0{,}707 & 0{,}707 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix}$$

формальдегид

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

Корреляционная диаграмма

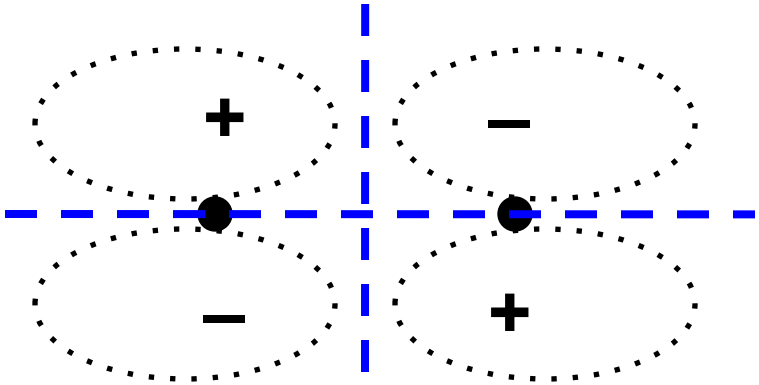




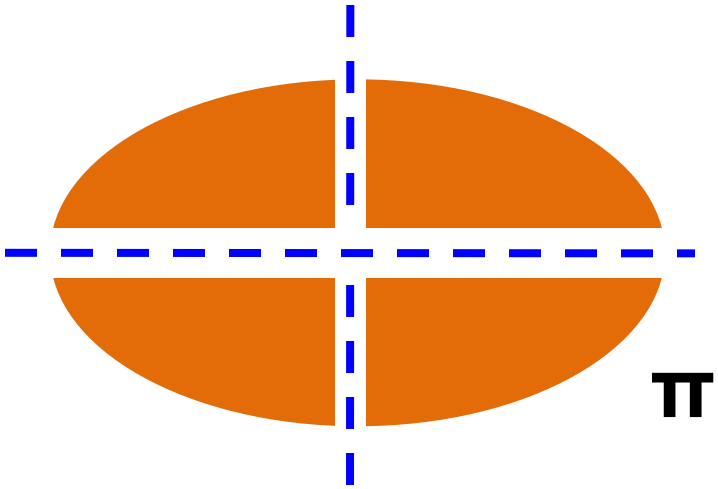
$\Delta E = 2\ \beta$

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

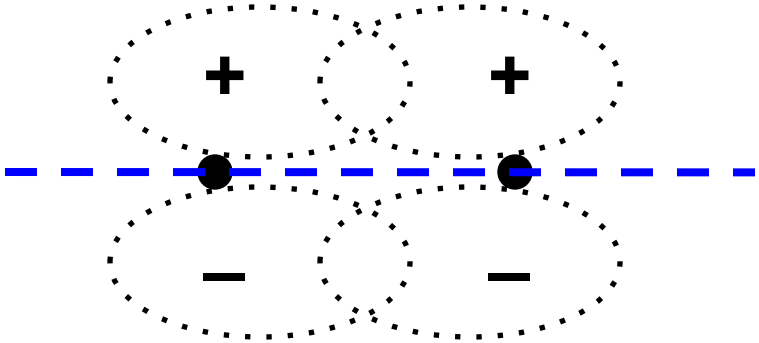
ЭТИЛЕН



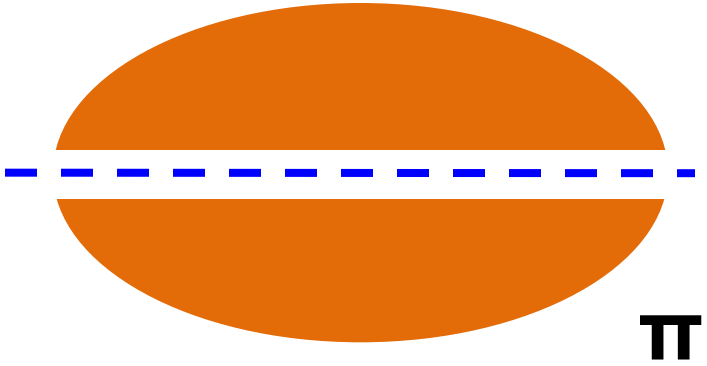
Орбиталь π^*



Электронное облако $_2$

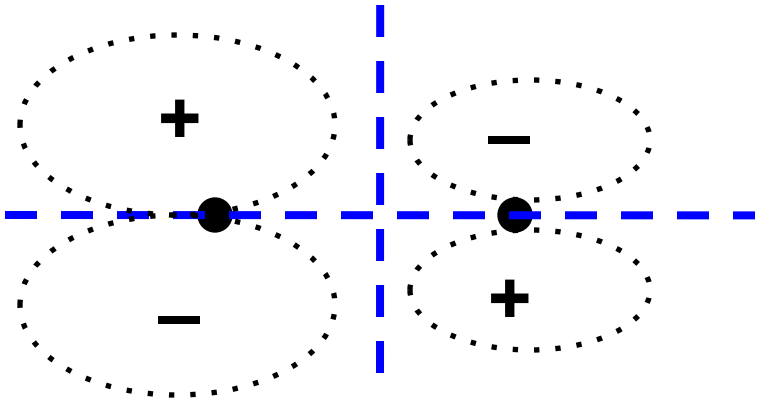


Орбиталь π

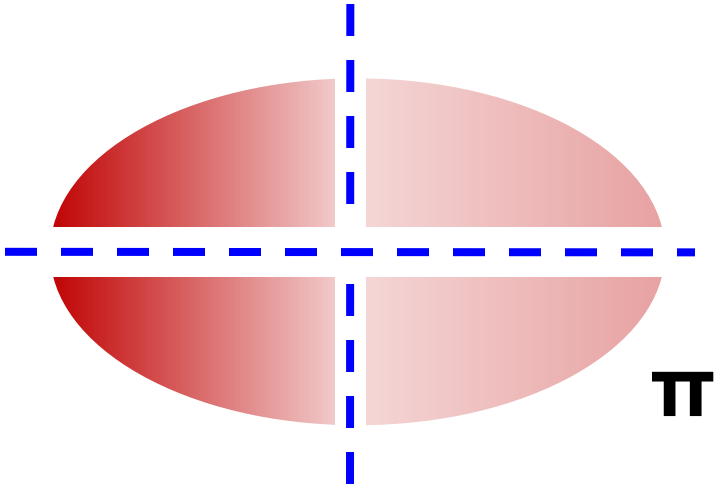


Электронное облако $_1$

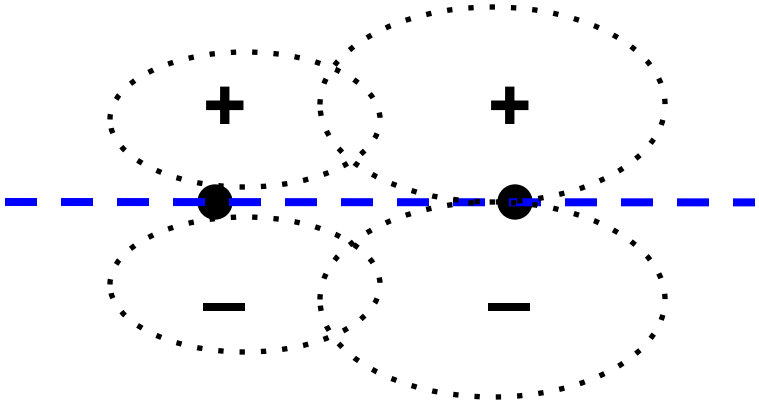
ФОРМАЛЬДЕГИД



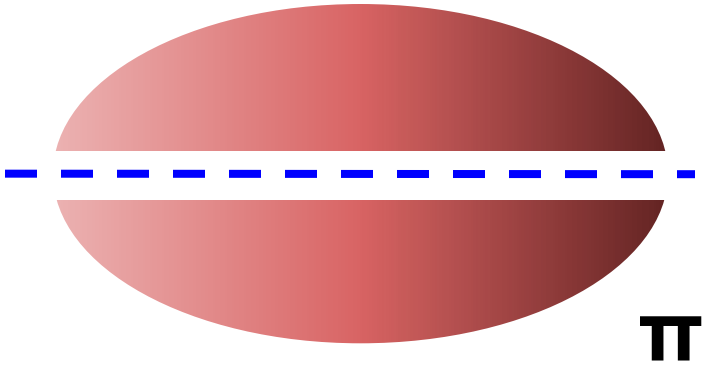
Орбиталь π^*



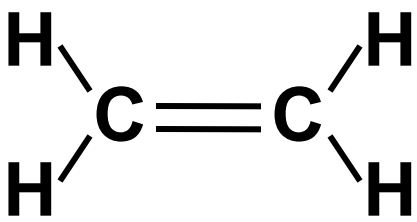
Электронное облако ^{2}



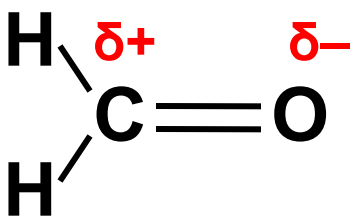
Орбиталь π



Электронное облако $_1$



Неполярная молекула



Полярная молекула

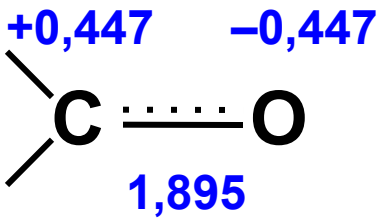
$$\begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0{,}851 & -0{,}526 \\ 0{,}526 & 0{,}851 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix}$$

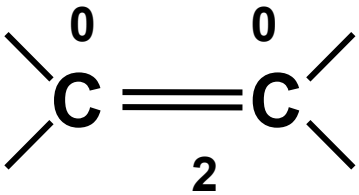
$$N_C = (0{,}526)^2 + (0{,}526)^2 = 0{,}553$$

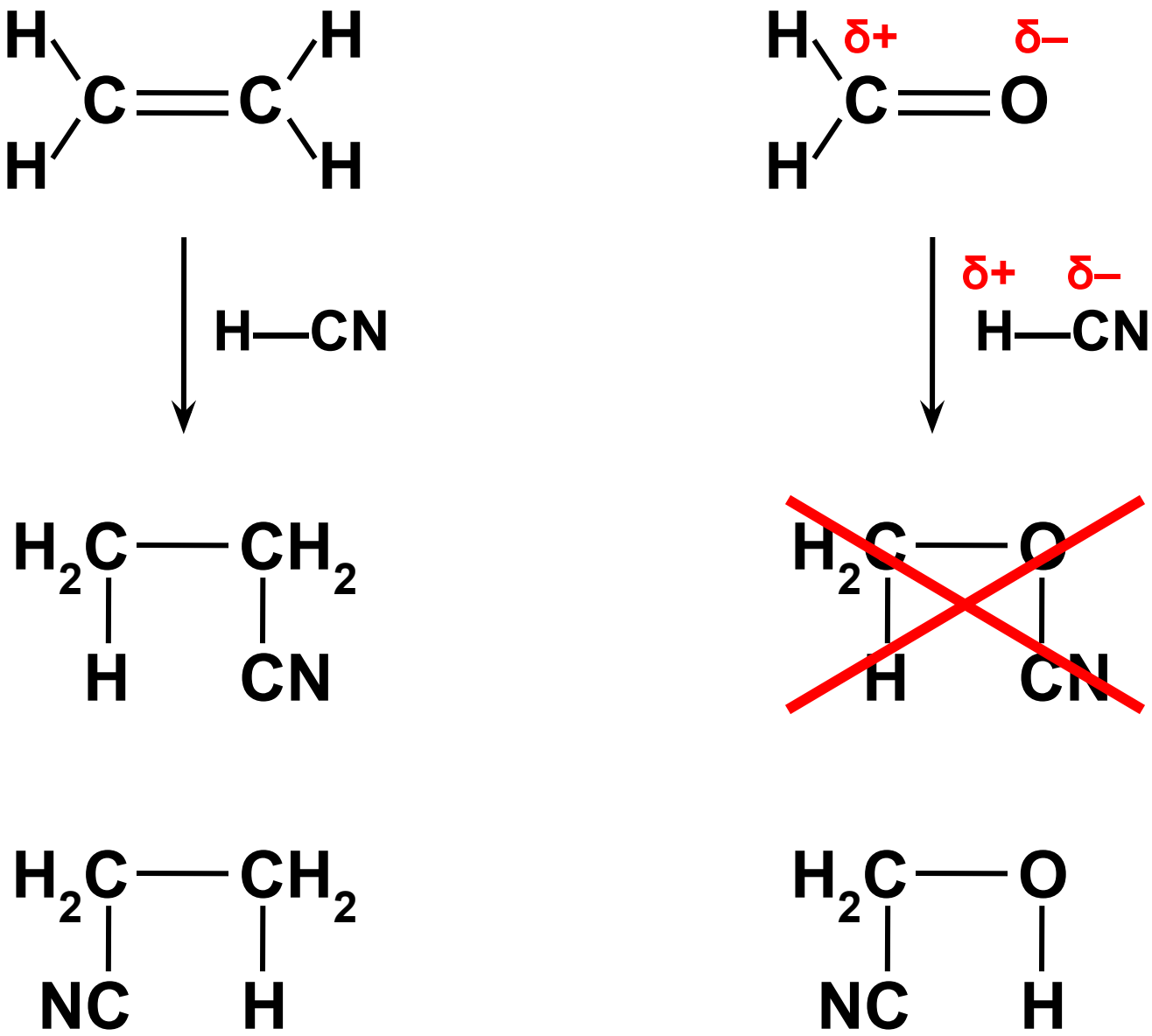
$$N_O = (0{,}851)^2 + (0{,}851)^2 = 1{,}447$$

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

Молекулярная диаграмма

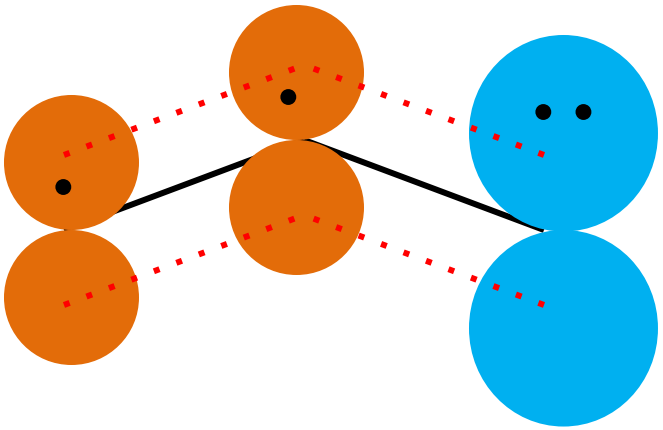





H
H
C
C
H
H
H—CN
H2C
CH2
H
CN
H2C
CH2
NC
H
δ+
δ–
H
C
O
H
δ+
δ–
H—CN
H2C
O
H
CN
H2C
O
NC
H

Винилхлорид

>C=C—Cl: $h = 2{,}0$ $K = 0{,}4$



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

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

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

$$\pi = \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & Cl \end{array} \\ \begin{pmatrix} 0{,}695 & -0{,}713 & 0{,}094 \\ 0{,}710 & 0{,}659 & -0{,}246 \\ 0{,}113 & 0{,}238 & 0{,}965 \end{pmatrix} \end{array} \begin{array}{c} \\ \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} \end{array} \begin{array}{c} v \\ \\ 0 \\ 2 \\ 2 \end{array}$$

$n_{C1} = 1{,}035$ $\quad n_o = 1$ $\quad Q = -0{,}035$

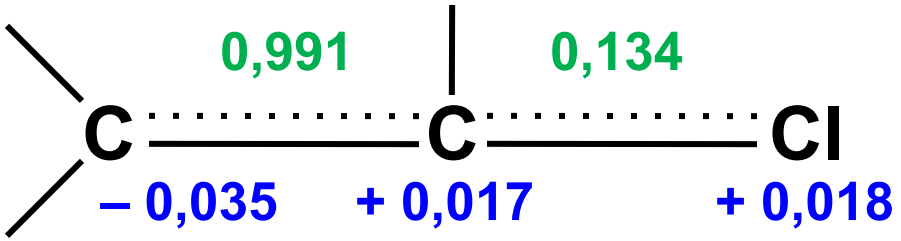
$n_{C2} = 0{,}983$ $\quad n_o = 1$ $\quad Q = +0{,}017$

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

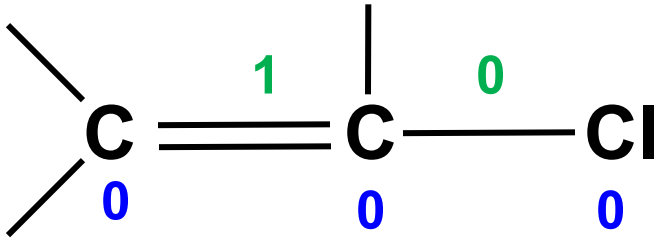
$P_{C\text{-}C} = 0{,}991$

$P_{C\text{-}Cl} = 0{,}134$

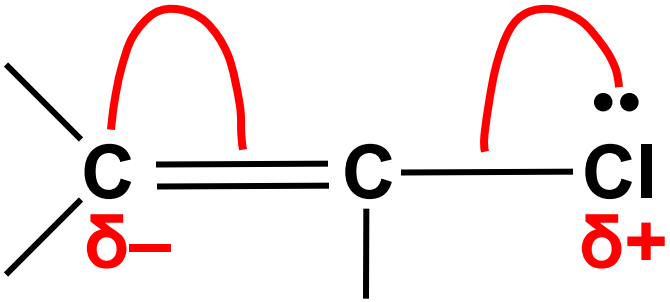
Молекулярная диаграмма



Классическая формула



n,π – сопряжение



$$H_3C\text{–}\overset{\delta+}{C}H_2\rightarrow\overset{\delta-}{Cl}$$

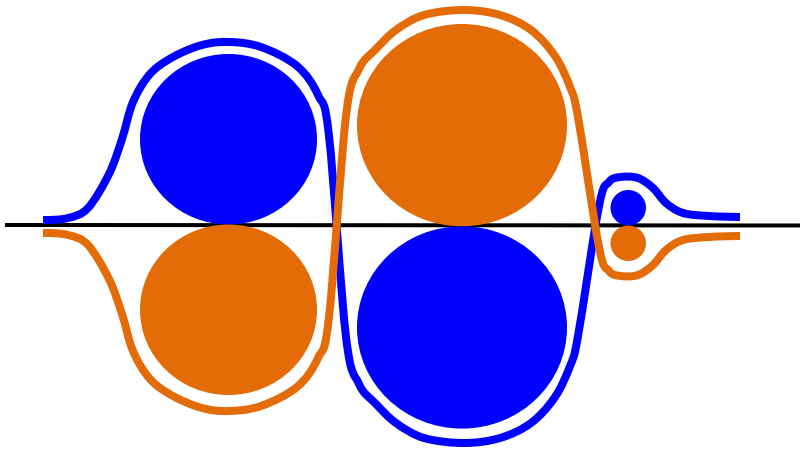
$$H_2\overset{\delta-}{C}=\overset{\delta+}{C}H\rightarrow\overset{\delta-}{Cl}$$

+12,3 °C

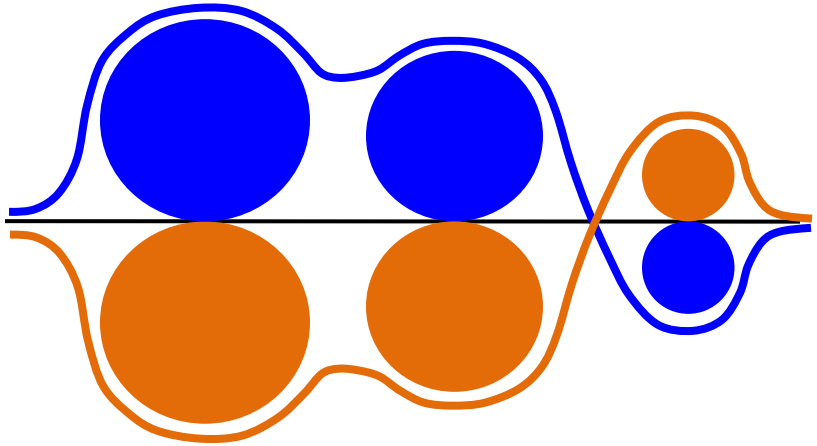
$T_{кип.}$

–13,7 °C

$$\begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & Cl \\ \end{array}$$
$$\begin{pmatrix} 0{,}695 & -0{,}713 & 0{,}094 \\ 0{,}710 & 0{,}659 & -0{,}246 \\ 0{,}113 & 0{,}238 & 0{,}965 \end{pmatrix}$$

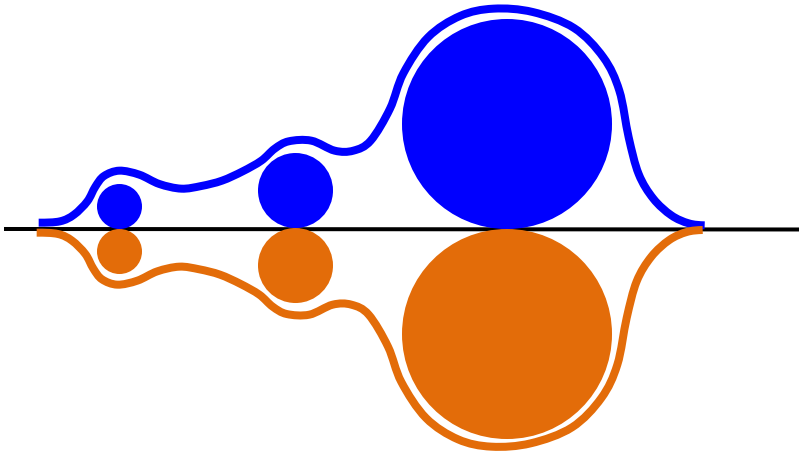


π_3 (2 узла)

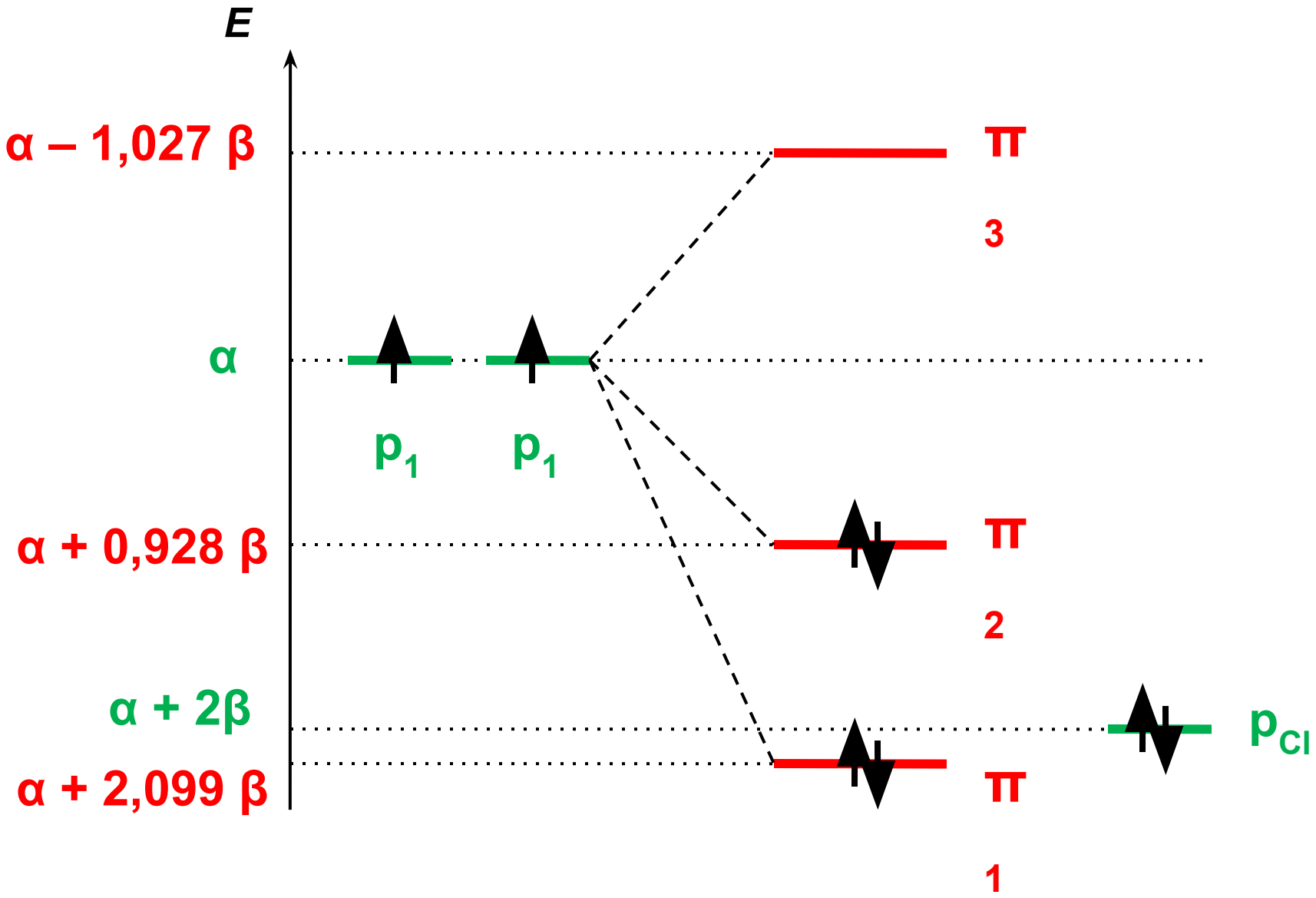


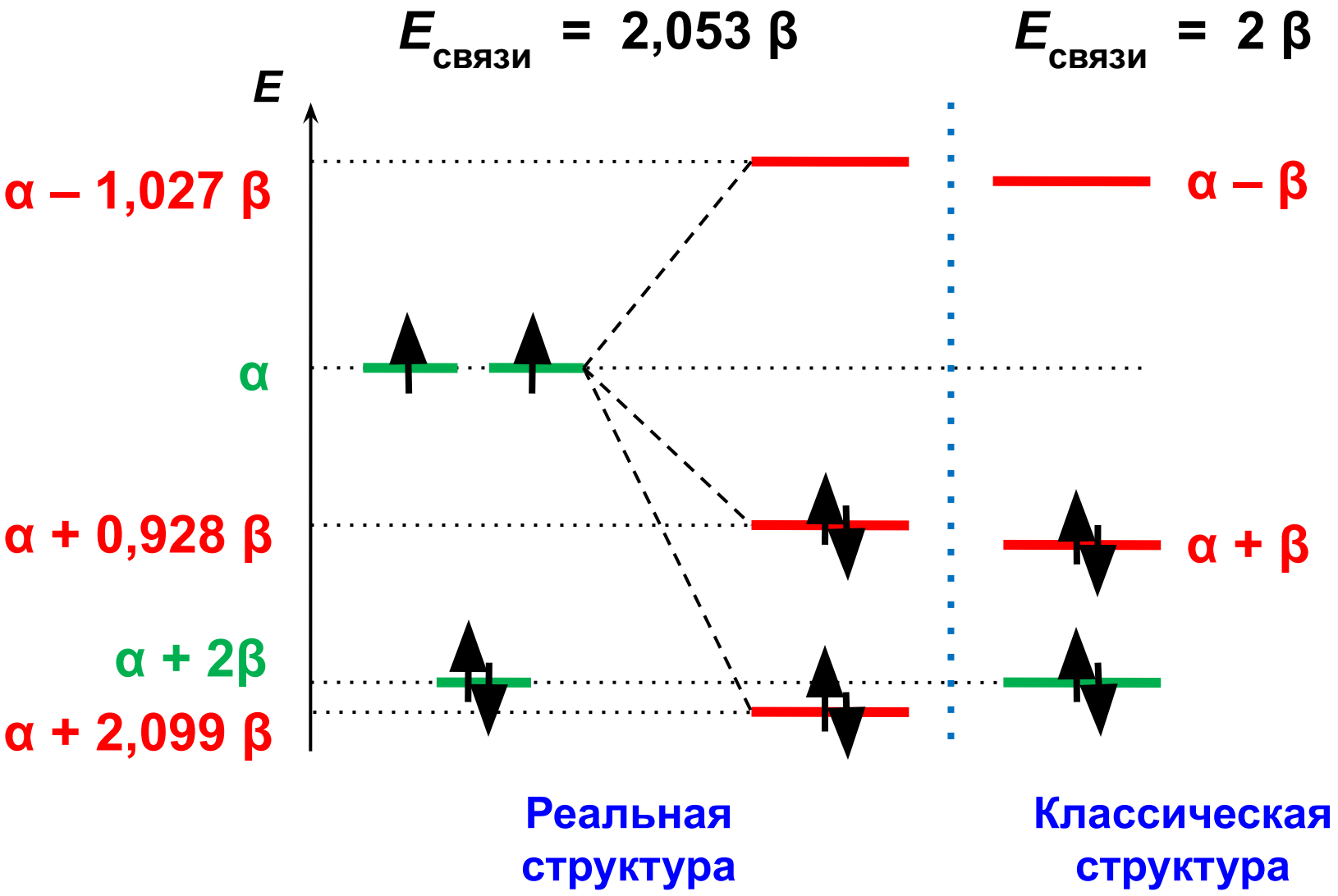
π_2 (1 узел)

π_1 (нет узлов)

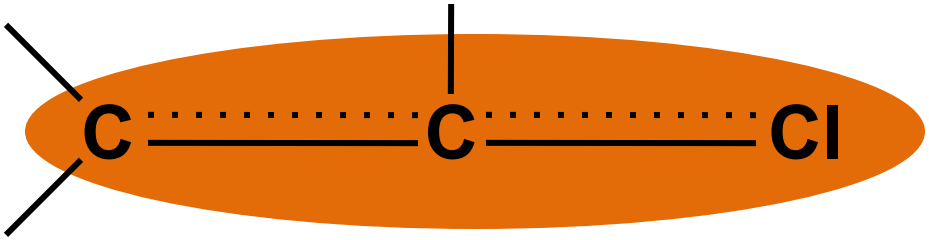


Корреляционная диаграмма




$E_{связи}$ = 2,053 β
$E_{связи}$ = 2 β
E
α – 1,027 β
α
α + 0,928 β
α + 2β
α + 2,099 β
α – β
α + β
Реальная структура
Классическая структура

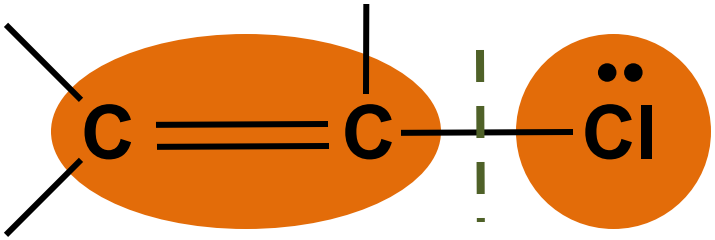
Реальная структура



$E_{связи}$ = 2,053 β

n,π – сопряжение

Классическая структура

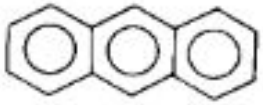
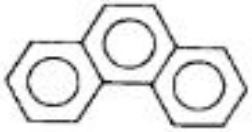
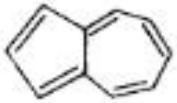
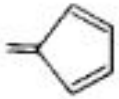


$E_{связи}$ = 2,000 β

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

Энергия резонанса (сопряжения)

Таблица 8.5. **Энергии резонанса бензоидных (Б) и небензоидных (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

$$H_3C–CH_2–Cl \xrightarrow[-\ NaCl]{+\ NaOH} H_3C–CH_2–OH$$

$\Delta H_{C–Cl}$ = 336 кДж/моль

$$H_2C=CH–Cl \xrightarrow{+\ NaOH} \cancel{}$$

$\Delta H_{C–Cl}$ = 392 кДж/моль

$$H_2C=CH_2 \xrightarrow[200\ °C]{+\ HCl} H_3C–CH_2Cl$$

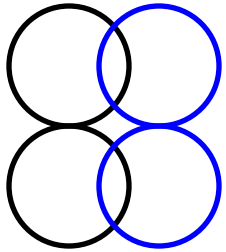
$$H_2C=CH–Cl \xrightarrow[100\ °C]{+\ HCl} H_3C–CHCl_2$$

$H_2C{=}CH{-}X$:

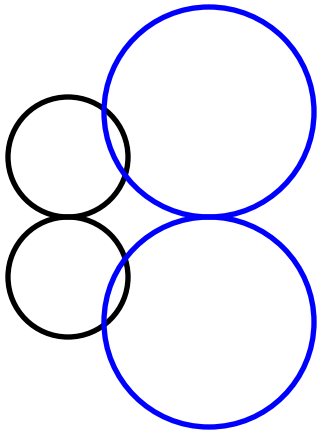
X	Q_1	Q_2	Q_X	P_{12}	P_{23}	E_{Rez}
F	–0,075	0,044	0,031	0,983	0,180	0,126
Cl	–0,035	0,017	0,018	0,991	0,134	0,053
Br	–0,025	0,011	0,014	0,993	0,120	0,036
I	–0,019	0,008	0,011	0,994	0,109	0,028

Значения параметров *h* связаны с электро-отрицательностями атомов (способностью захватывать и удерживать электроны)

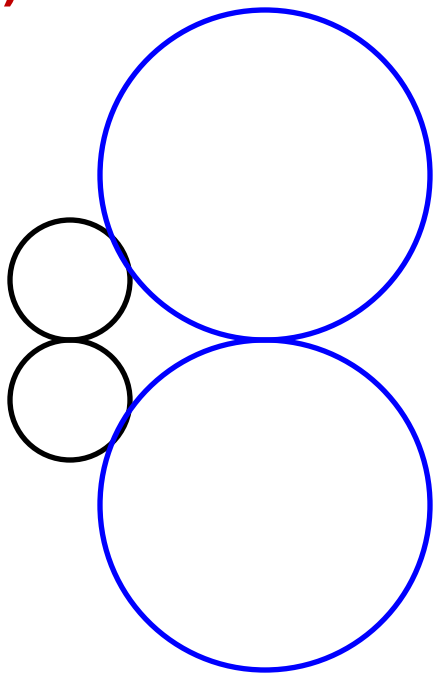
Значения параметров *K* связаны с разницей в размерах гетероатома и атома углерода (с эффективностью перекрывания АО).



C—F



C—Cl



C—Br

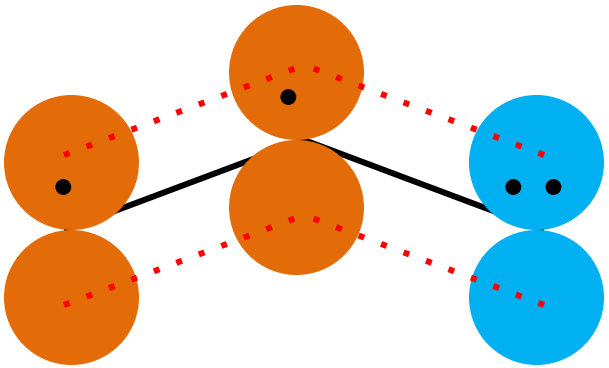
$H_2C{=}CH{-}X$:

E_{Rez} (энергия сопряжения, в единицах β)

Максимальный эффект сопряжения — у фтора (АО $2p_z$, такая же, как у соседнего углерода)

Виниловый спирт

$$>C=\underset{|}{C}—\ddot{O}—H \qquad h = 2{,}0 \quad K = 0{,}8$$



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

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

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

$$\pi = \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & O \end{array} \\ \begin{pmatrix} 0{,}658 & -0{,}729 & 0{,}188 \\ 0{,}735 & 0{,}568 & -0{,}370 \\ 0{,}163 & 0{,}382 & 0{,}910 \end{pmatrix} \end{array} \begin{array}{c} \\ \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} \end{array} \begin{array}{c} v \\ \\ 0 \\ 2 \\ 2 \end{array}$$

$n_{C1} = 1{,}134$ $\quad n_o = 1$ $\quad Q = -0{,}134$

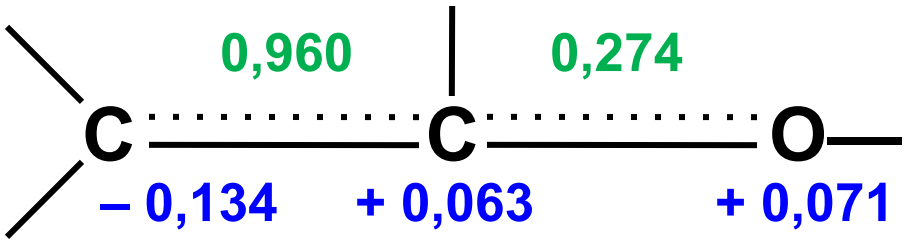
$n_{C2} = 0{,}937$ $\quad n_o = 1$ $\quad Q = +0{,}063$

$n_O = 1{,}929$ $\quad n_o = 2$ $\quad Q = +0{,}071$

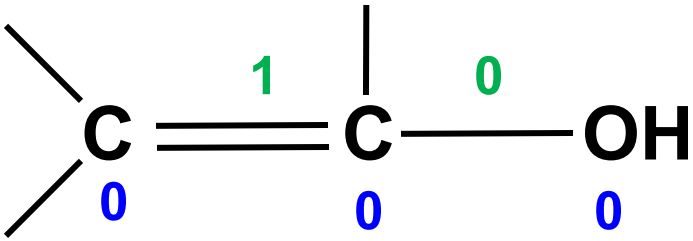
$P_{C\text{-}C} = 0{,}960$

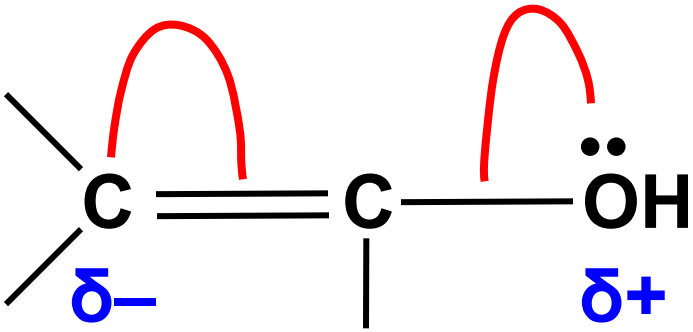
$P_{C\text{-}O} = 0{,}274$

Молекулярная диаграмма



Классическая формула

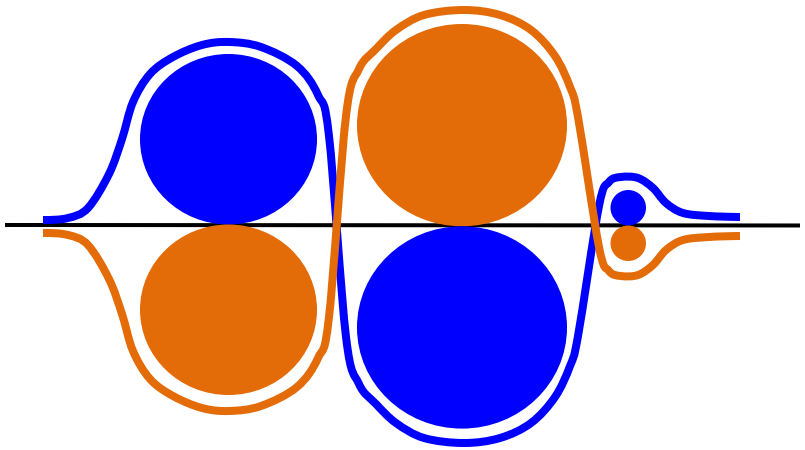




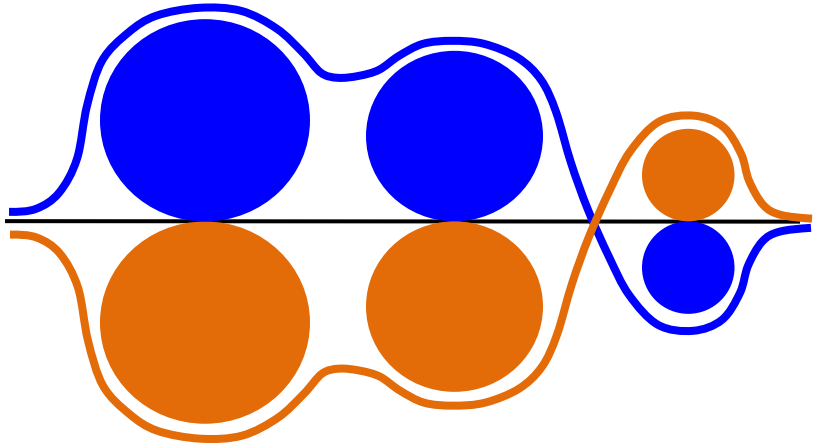
***n*,π – сопряжение**

$$\begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & O \end{array}$$

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

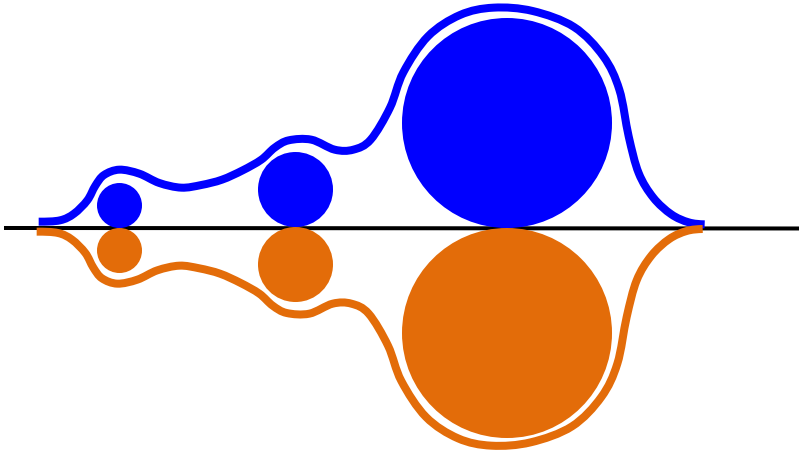


π_3 (2 узла)

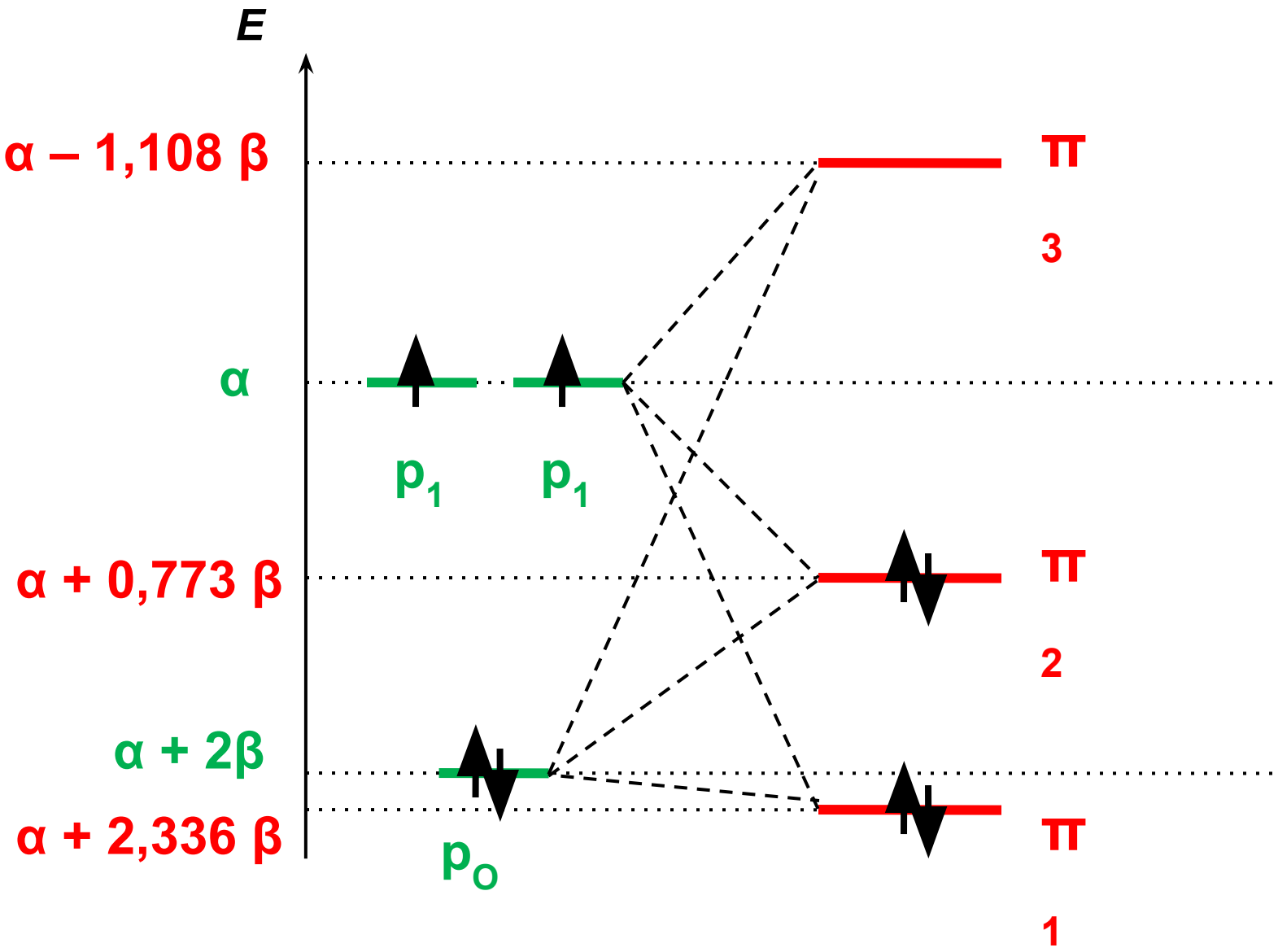


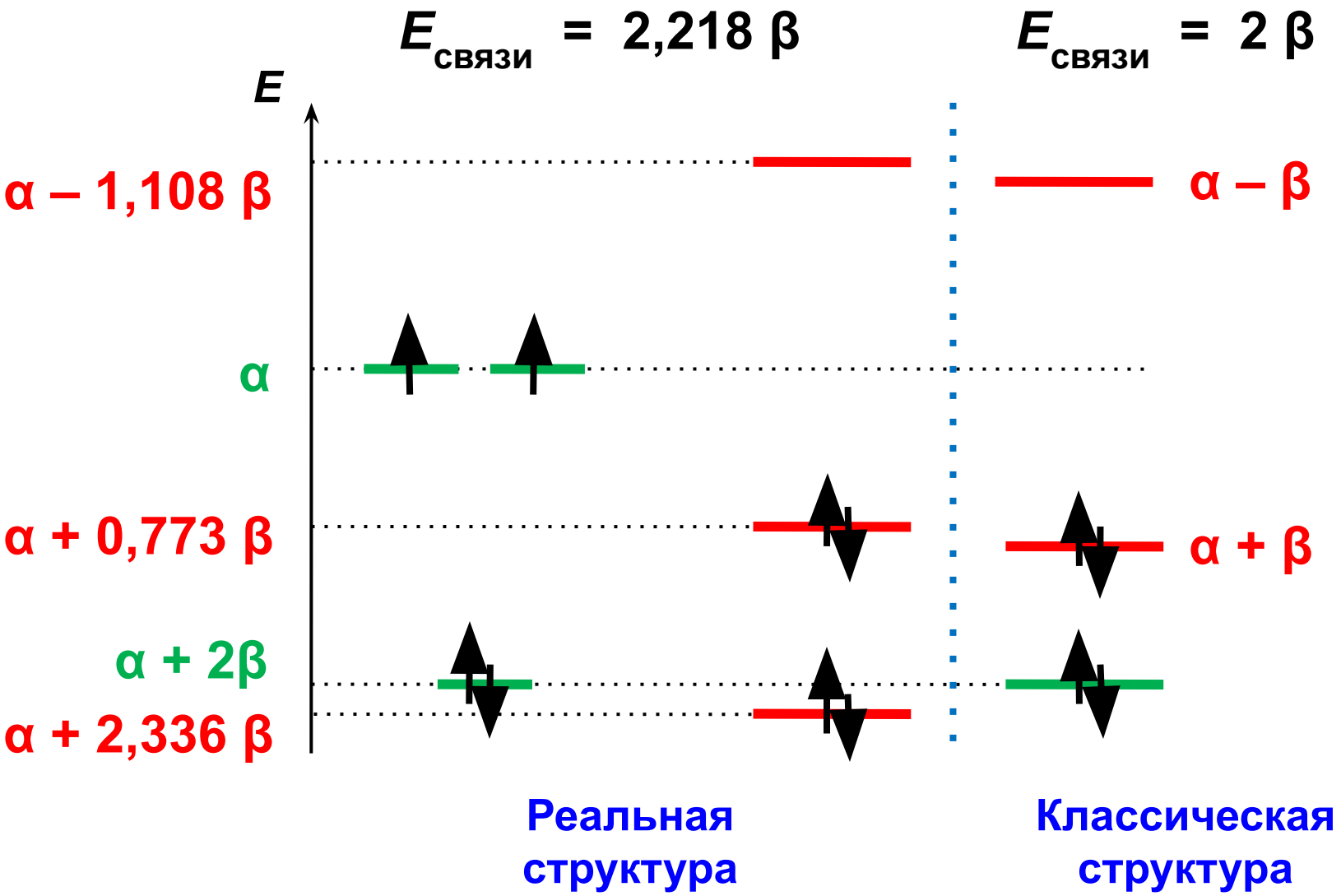
π_2 (1 узел)

π_1 (нет узлов)



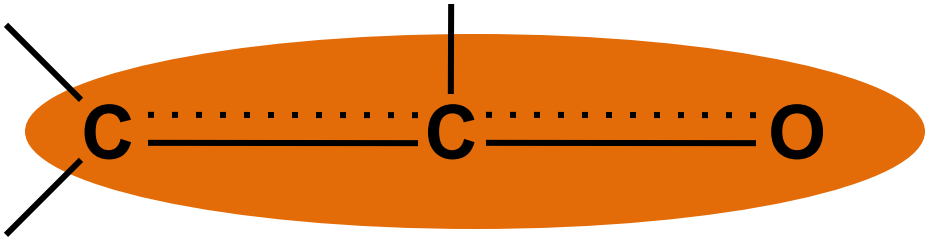
Корреляционная диаграмма




$E_{связи}$ = 2,218 β
$E_{связи}$ = 2 β
E
α – 1,108 β
α – β
α
α + 0,773 β
α + β
α + 2β
α + 2,336 β
Реальная структура
Классическая структура

E_{Res} = 0,218 β

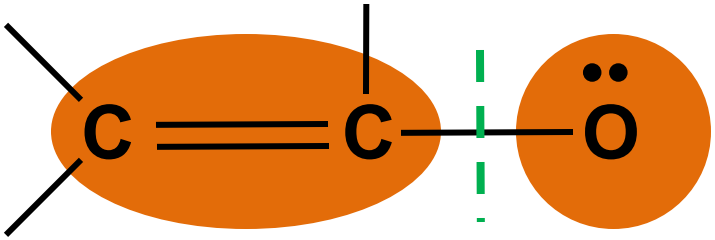
Реальная структура



$E_{связи}$ = 2,218 β

n,π – сопряжение

Классическая структура

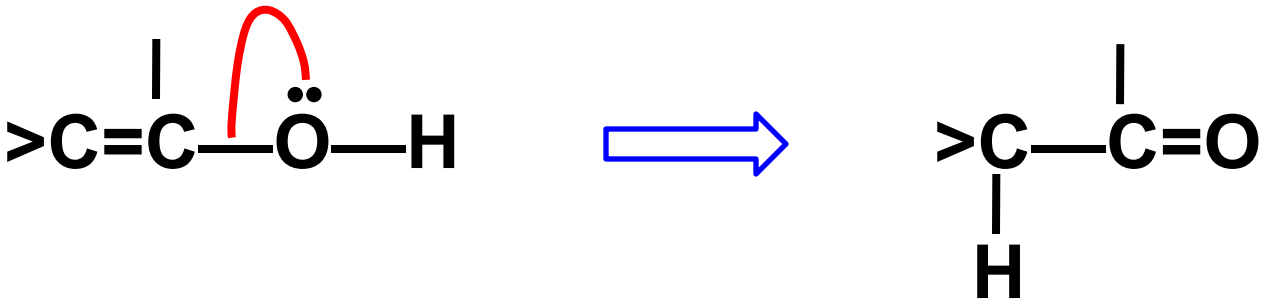


$E_{связи}$ = 2,000 β

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

Энергия резонанса (сопряжения)

Виниловый спирт **Ацетальдегид**



ΔE_{π} = 2,218 β

ΔE_{π} = 2,336 β

Виниловые спирты быстро перегруппировываются в соответствующие карбонильные соединения

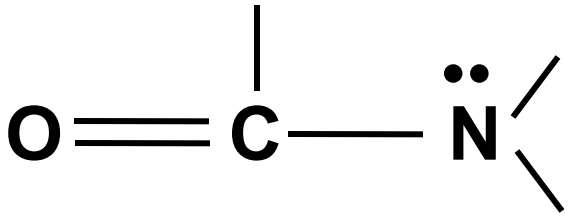
$$HC{\equiv}CH + H{-}OH \longrightarrow [\,H_2C{=}CH{-}OH\,] \longrightarrow H_3C{-}CH{=}O$$

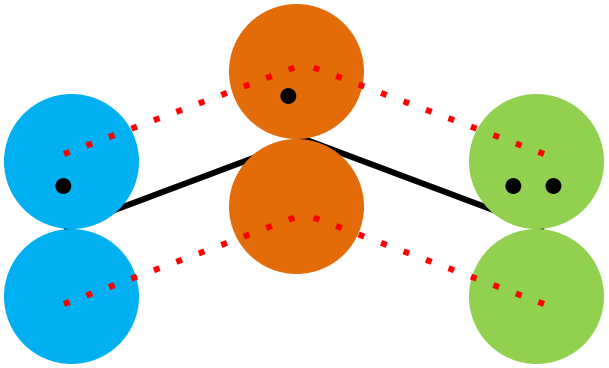
Реакция Кучерова

Амидная группа

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

$h_N = 1{,}5 \quad K_N = 0{,}8$





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

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

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

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

$n_O = 1{,}575$ $\quad n_o = 1$ $\quad Q = -0{,}575$

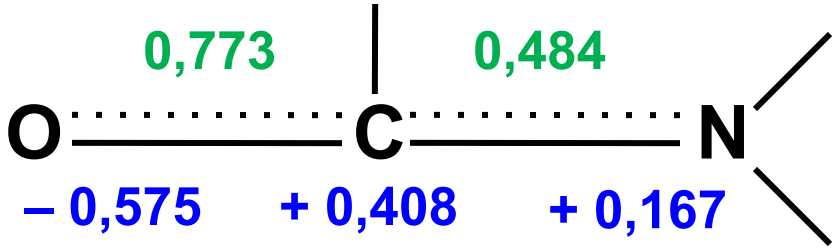
$n_C = 0{,}592$ $\quad n_o = 1$ $\quad Q = +0{,}408$

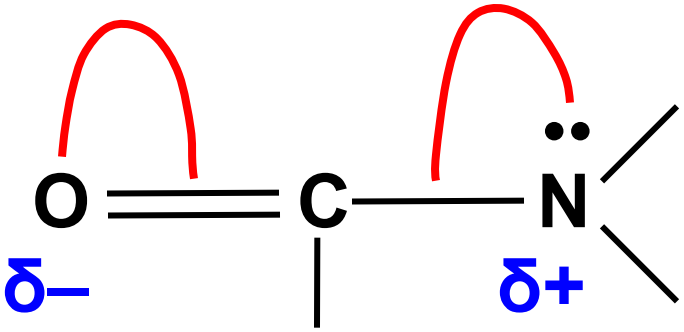
$n_N = 1{,}833$ $\quad n_o = 2$ $\quad Q = +0{,}167$

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

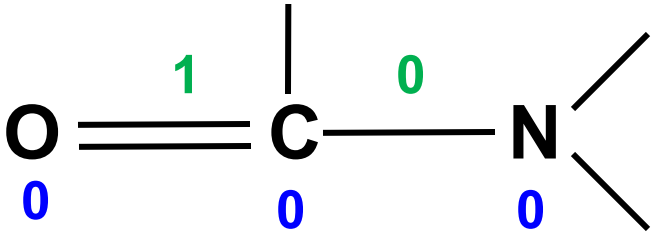
$P_{C\text{-}N} = 0{,}484$

Молекулярная диаграмма (реальная структура)





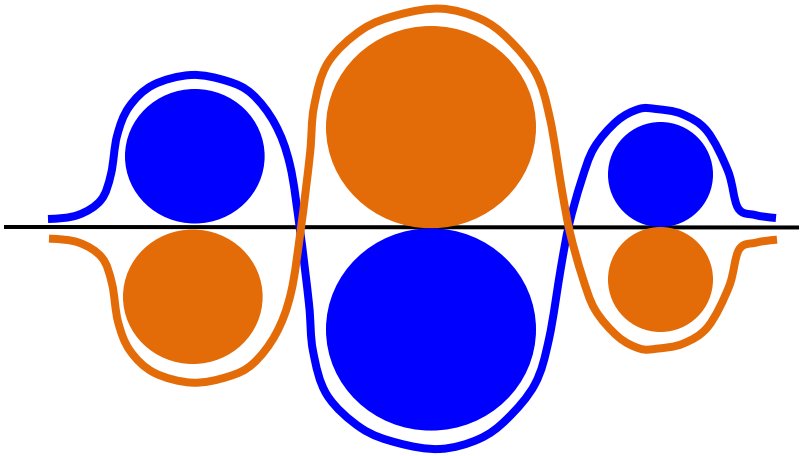
Классическая формула



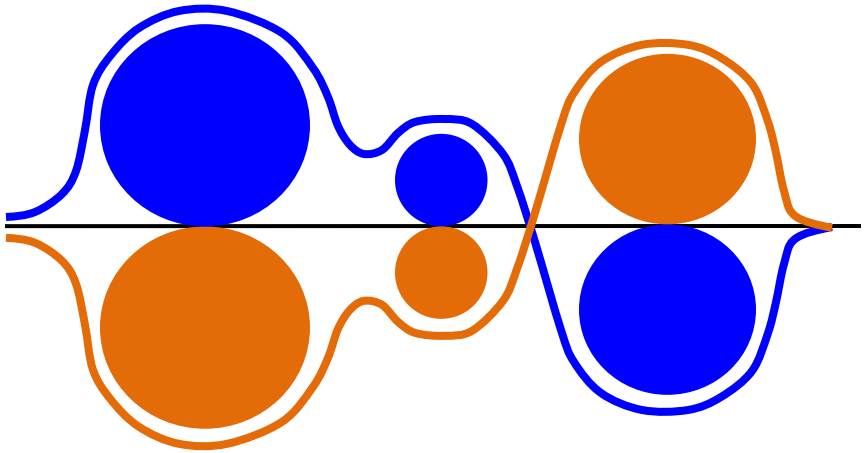
n,π – сопряжение

$$\begin{array}{ccc} O & C & N \\ \end{array}$$

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

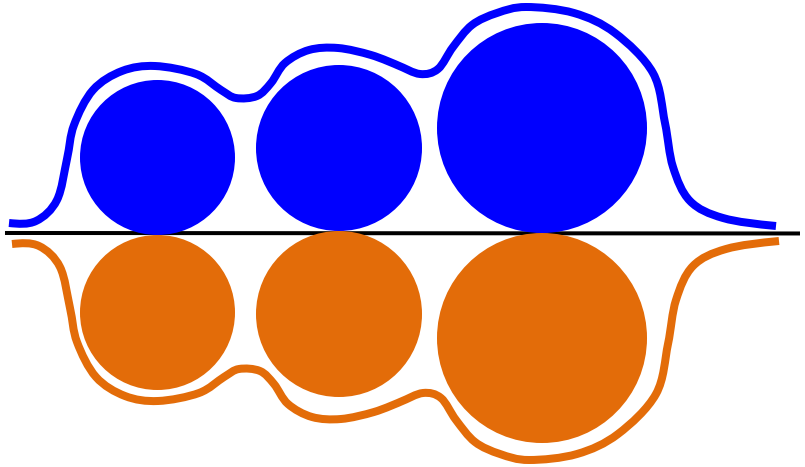


π_3 (2 узла)

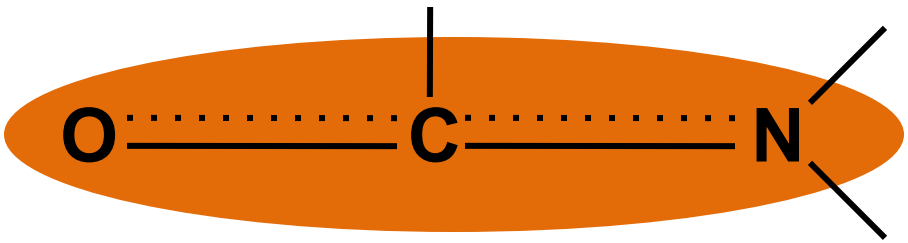


π_2 (1 узел)

π_1 (нет узлов)



Реальная структура

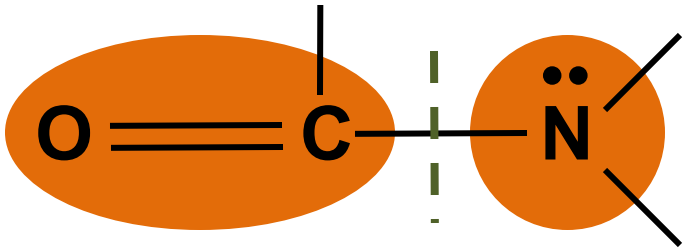


$E_{\text{связи}}$ = 2,642 β

n,π – сопряжение

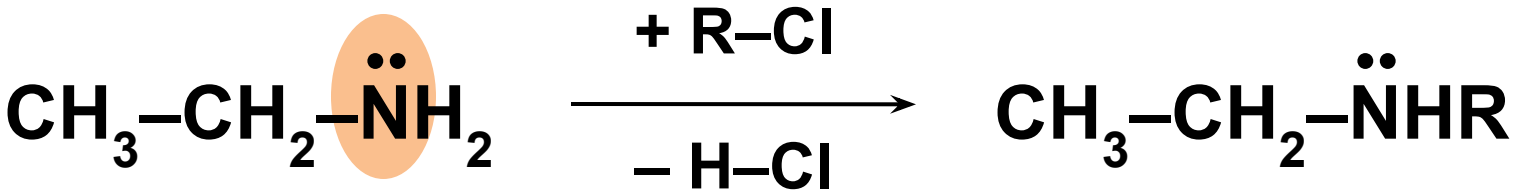
$E_{\text{связи}}$ = 2,236 β

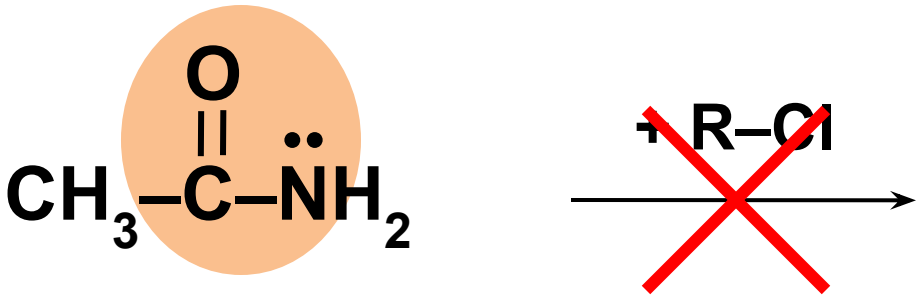
Классическая структура

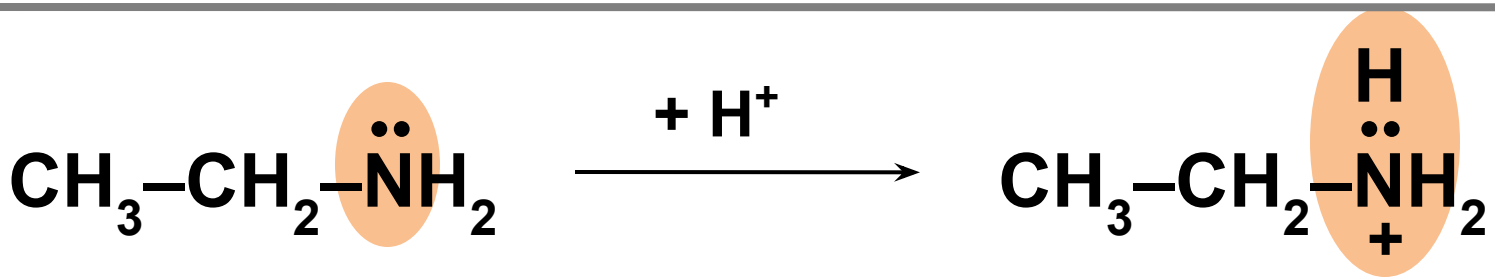


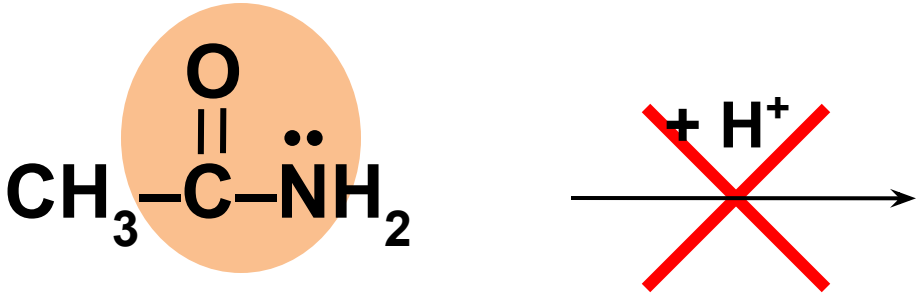
ΔE = 2,642 β – 2,236 β = 0,306 β = E_{Res}

(для винилхлорида E_{Res} = 0,053 β)





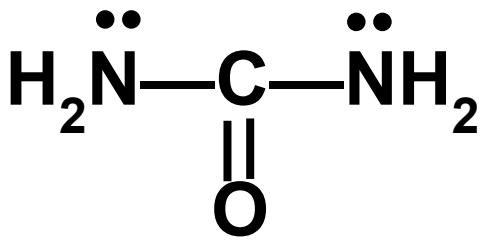




$K_b = 4{,}7 \cdot 10^{-4}$

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

Мочевина



$h_N = 1{,}5 \quad K_N = 0{,}8$

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

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

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

$$
\begin{array}{cccc}
N_1 & C & N_2 & O
\end{array}
\qquad v
$$

$$
\Pi = \begin{pmatrix} 0{,}265 & -0{,}830 & 0{,}265 & -0{,}413 \\ 0{,}395 & -0{,}154 & 0{,}395 & -0{,}815 \\ 0{,}707 & 0 & -0{,}707 & 0 \\ 0{,}523 & 0{,}536 & 0{,}523 & 0{,}406 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} 0 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \end{matrix}
$$

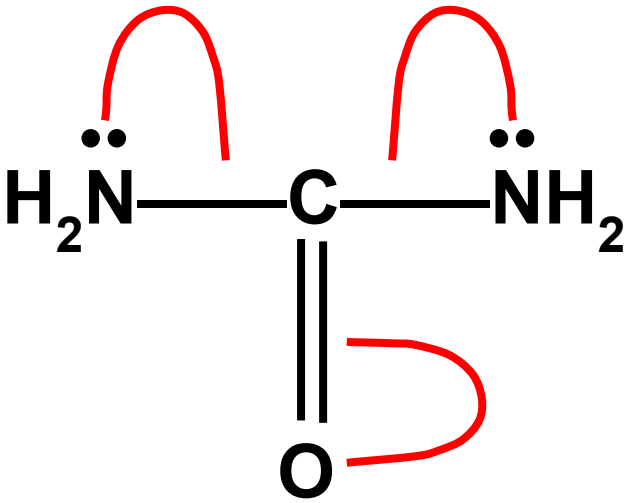
$n_{N1} = 1{,}860$ $\quad n_o = 2$ $\quad Q = +\,0{,}140$

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

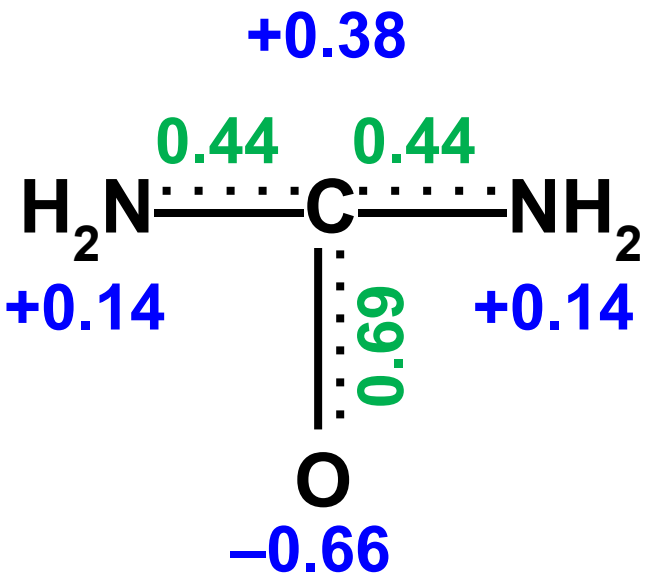
$n_{N2} = 1{,}860$ $\quad n_o = 2$ $\quad Q = +\,0{,}140$

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

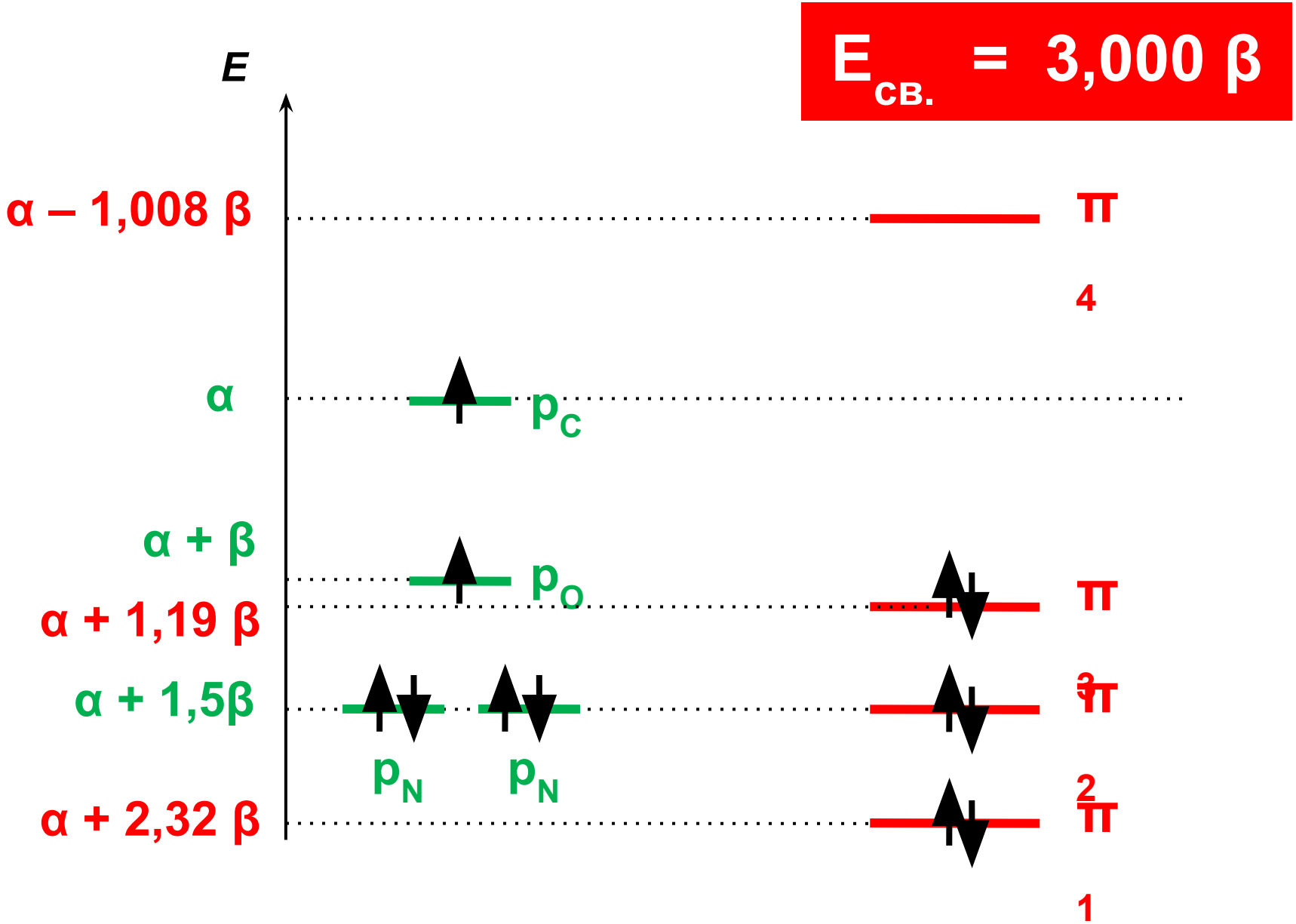
$P_{N\text{-}C} = 0{,}439 \quad P_{C\text{-}O} = 0{,}686$



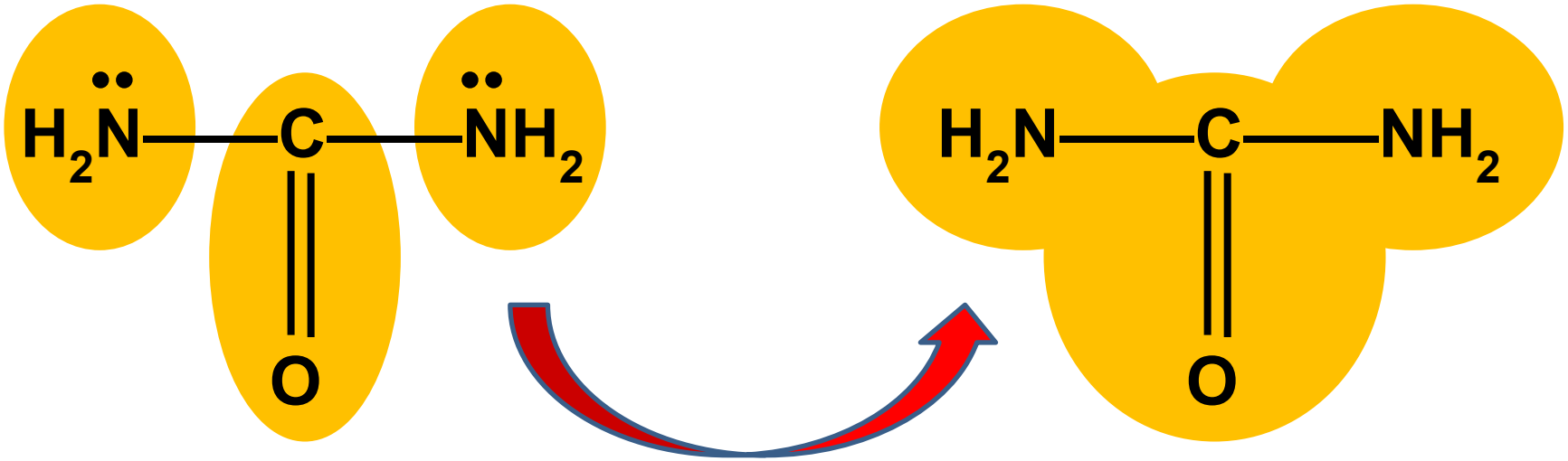
n-π-сопряжение



Корреляционная диаграмма



Классическая структура **Реальная структура**

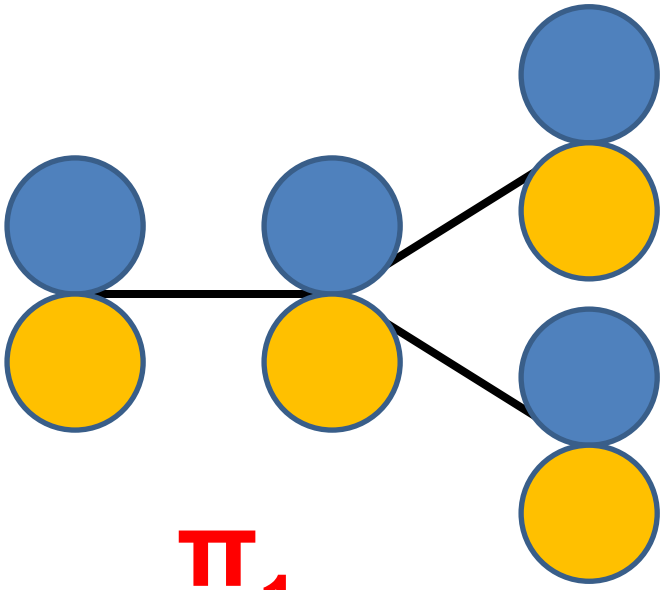


n-π-сопряжение

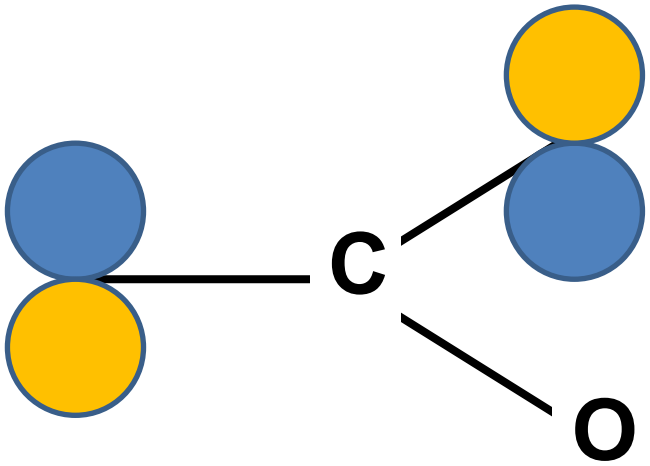
$E_{св.} = 2{,}236\ \beta$ $E_{св.} = 3{,}000\ \beta$

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

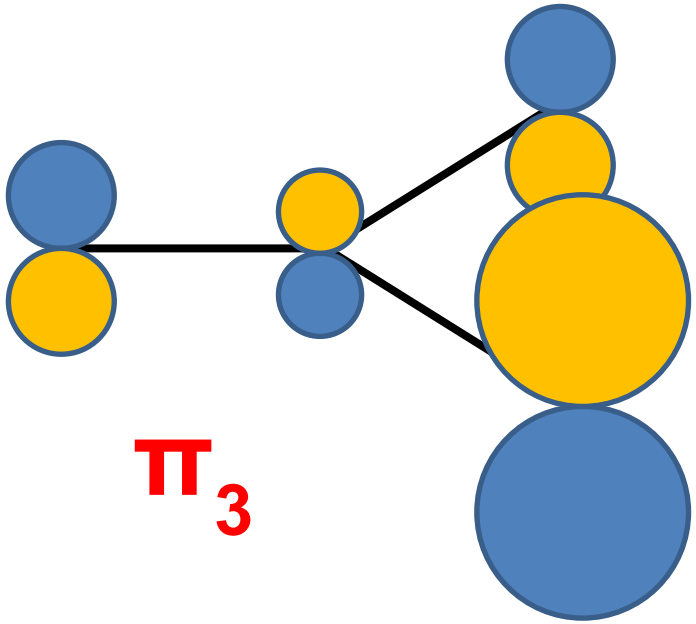
(для амидной группы 0,306 β)



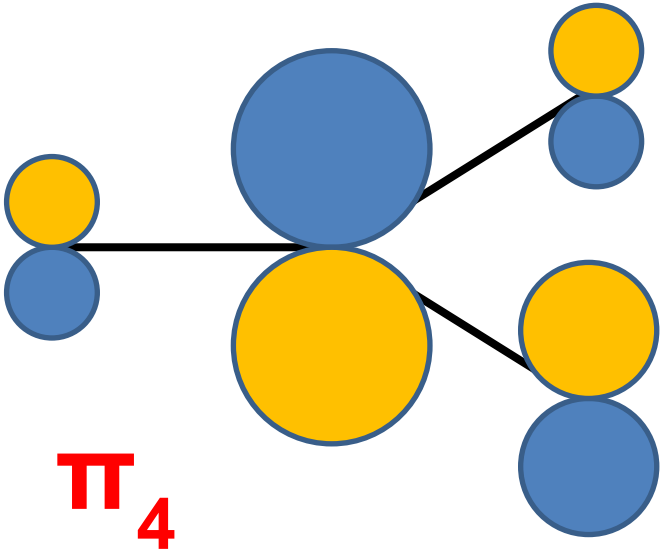
π_1



π_2

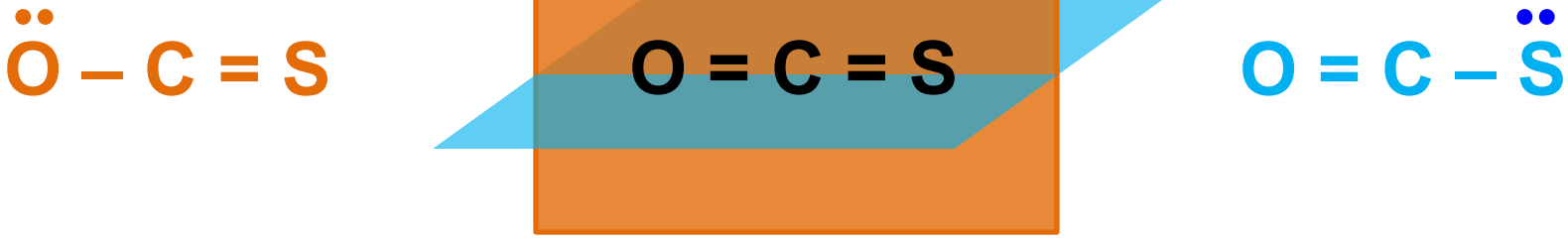


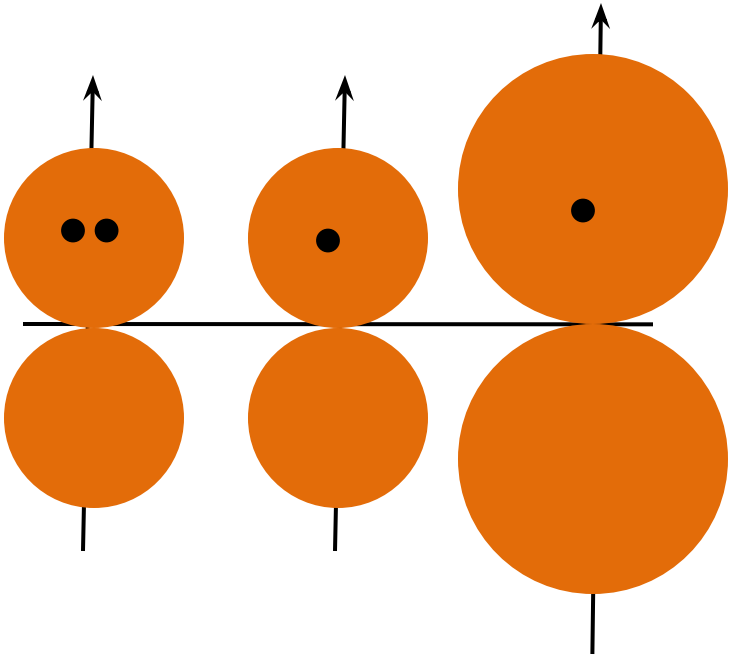
π_3

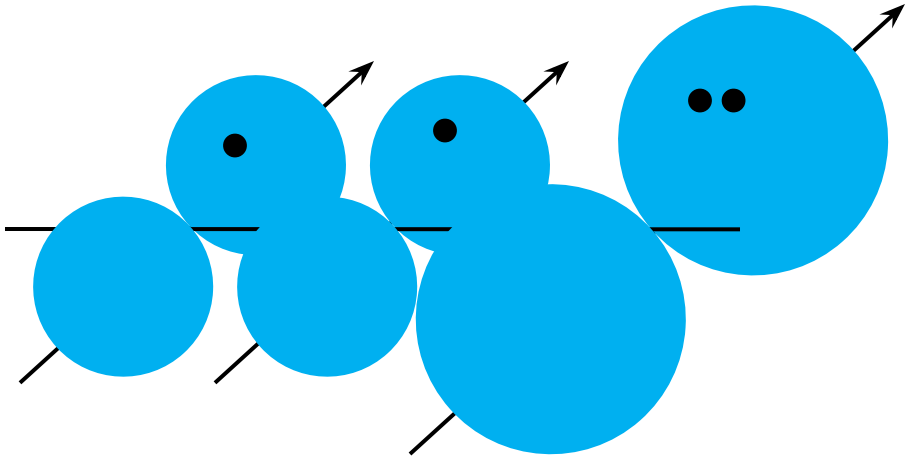


π_4

Сероокись углерода



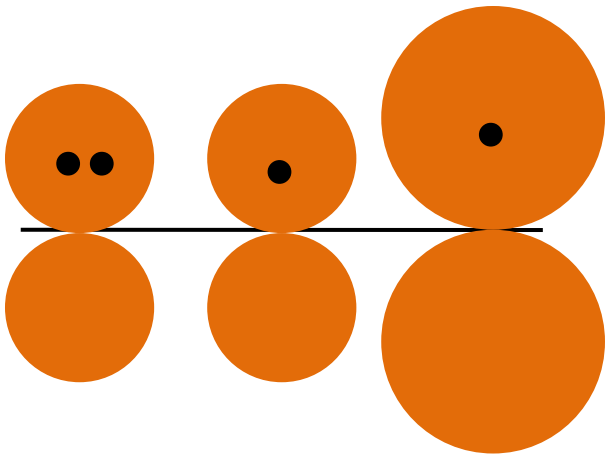




$\ddot{O} - C = S$

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

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



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

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

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

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

$n_O = 1{,}909$ $\quad n_o = 2$ $\quad Q = +\,0{,}091$

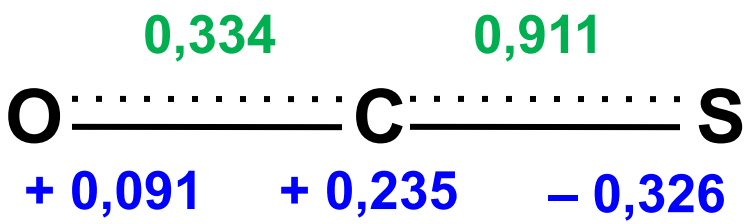
$n_C = 0{,}765$ $\quad n_o = 1$ $\quad Q = +\,0{,}235$

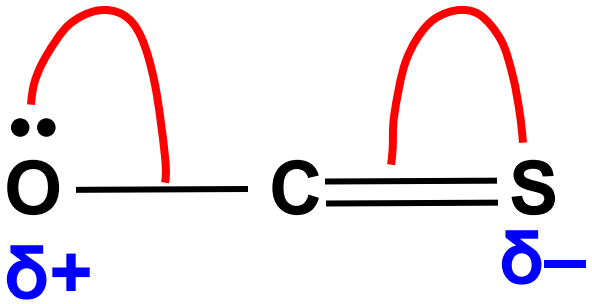
$n_S = 1{,}326$ $\quad n_o = 1$ $\quad Q = -\,0{,}326$

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

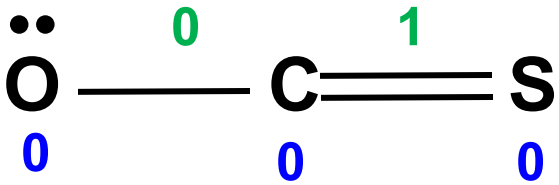
$P_{C\text{-}S} = 0{,}911$

Молекулярная диаграмма (реальная структура)

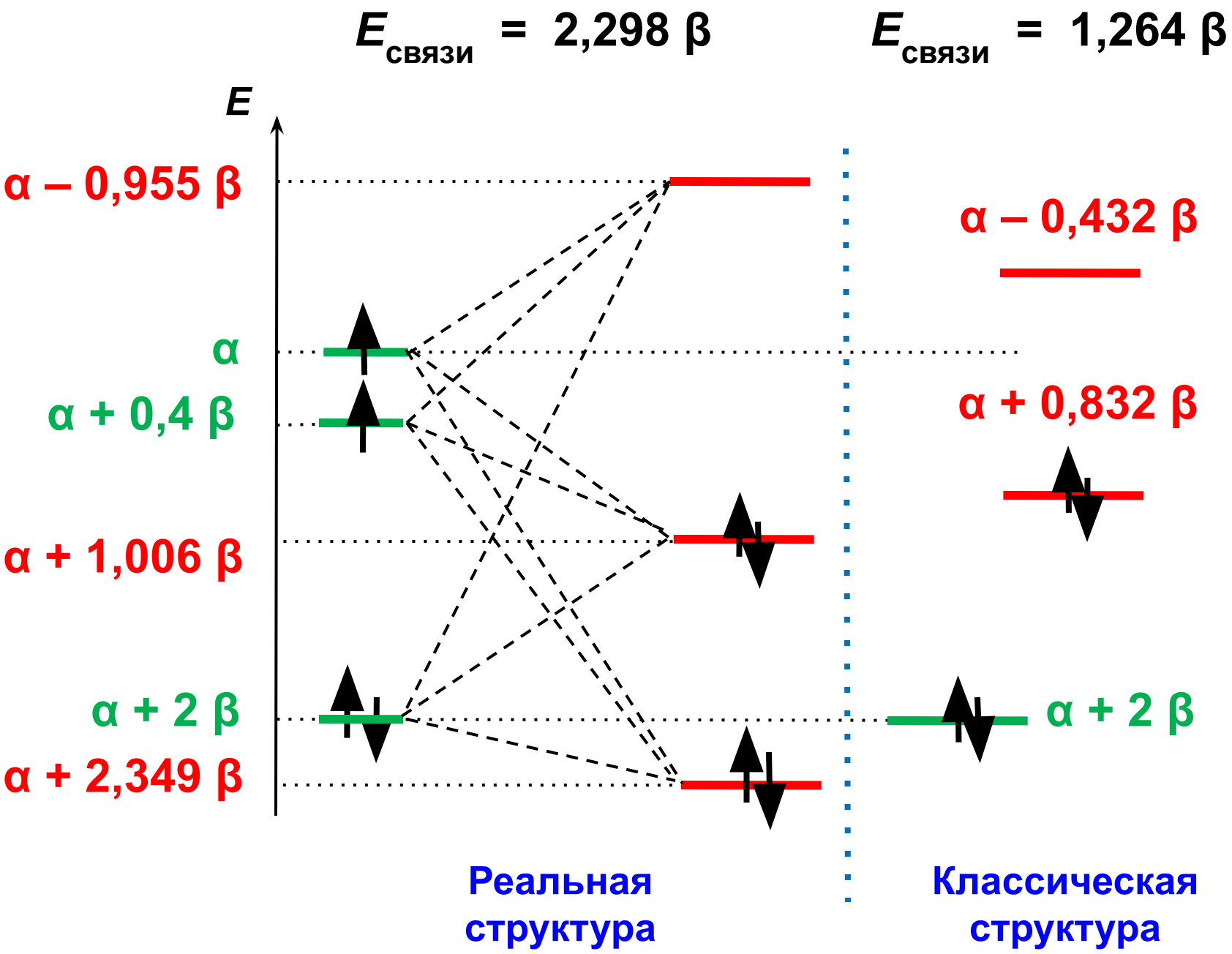




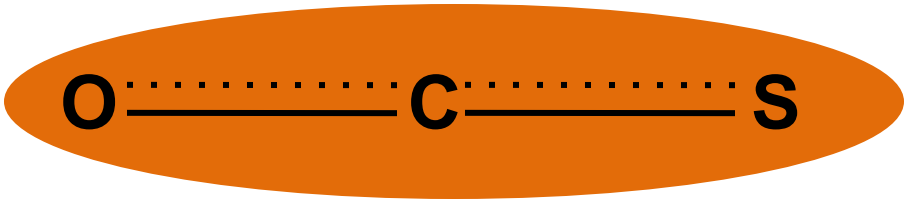
Классическая формула



n,π – сопряжение


$E_{связи}$ = 2,298 β
$E_{связи}$ = 1,264 β
E
α – 0,955 β
α
α + 0,4 β
α + 1,006 β
α + 2 β
α + 2,349 β
α – 0,432 β
α + 0,832 β
α + 2 β
Реальная структура
Классическая структура

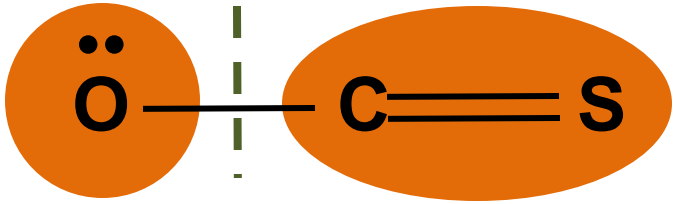
Реальная структура



$E_{связи}$ = 2,298 β

n,π – сопряжение

Классическая структура

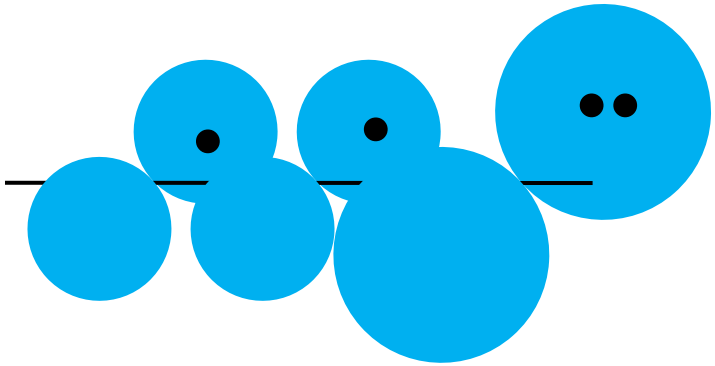


$E_{связи}$ = 1,264 β

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

(для винилхлорида E_{Res} = 0,053 β)

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



$$h_O = 1{,}0 \qquad K_O = 1{,}0$$

$$h_S = 1{,}3 \qquad K_S = 0{,}6$$

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

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

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

$$
\begin{array}{cccc}
 & \mathbf{O} & \mathbf{C} & \mathbf{S} \\
\boldsymbol{\pi} = & \begin{pmatrix} 0{,}481 & -0{,}841 & 0{,}246 \\ 0{,}612 & 0{,}125 & -0{,}781 \\ 0{,}623 & 0{,}526 & 0{,}579 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} & \begin{matrix} \mathbf{v} \\ 0 \\ 2 \\ 2 \end{matrix}
\end{array}
$$

$n_O = 1{,}525$ $\quad n_o = 1$ $\quad Q = -0{,}525$

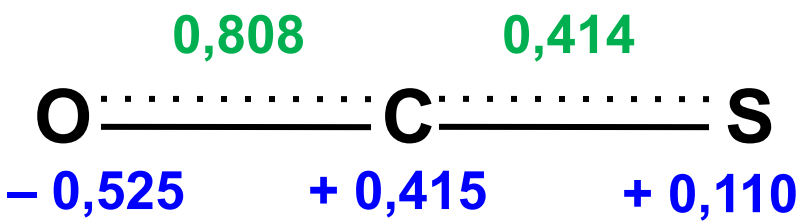
$n_C = 0{,}585$ $\quad n_o = 1$ $\quad Q = +0{,}415$

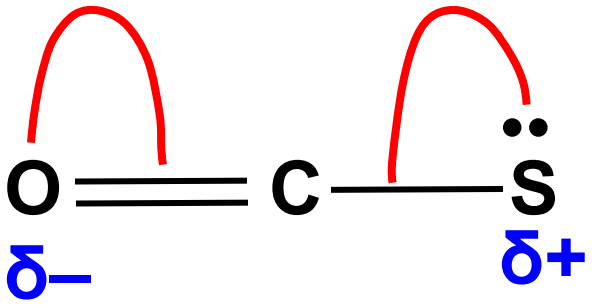
$n_S = 1{,}890$ $\quad n_o = 2$ $\quad Q = +0{,}110$

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

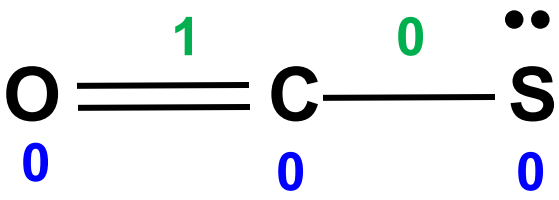
$P_{C\text{-}S} = 0{,}414$

Молекулярная диаграмма (реальная структура)

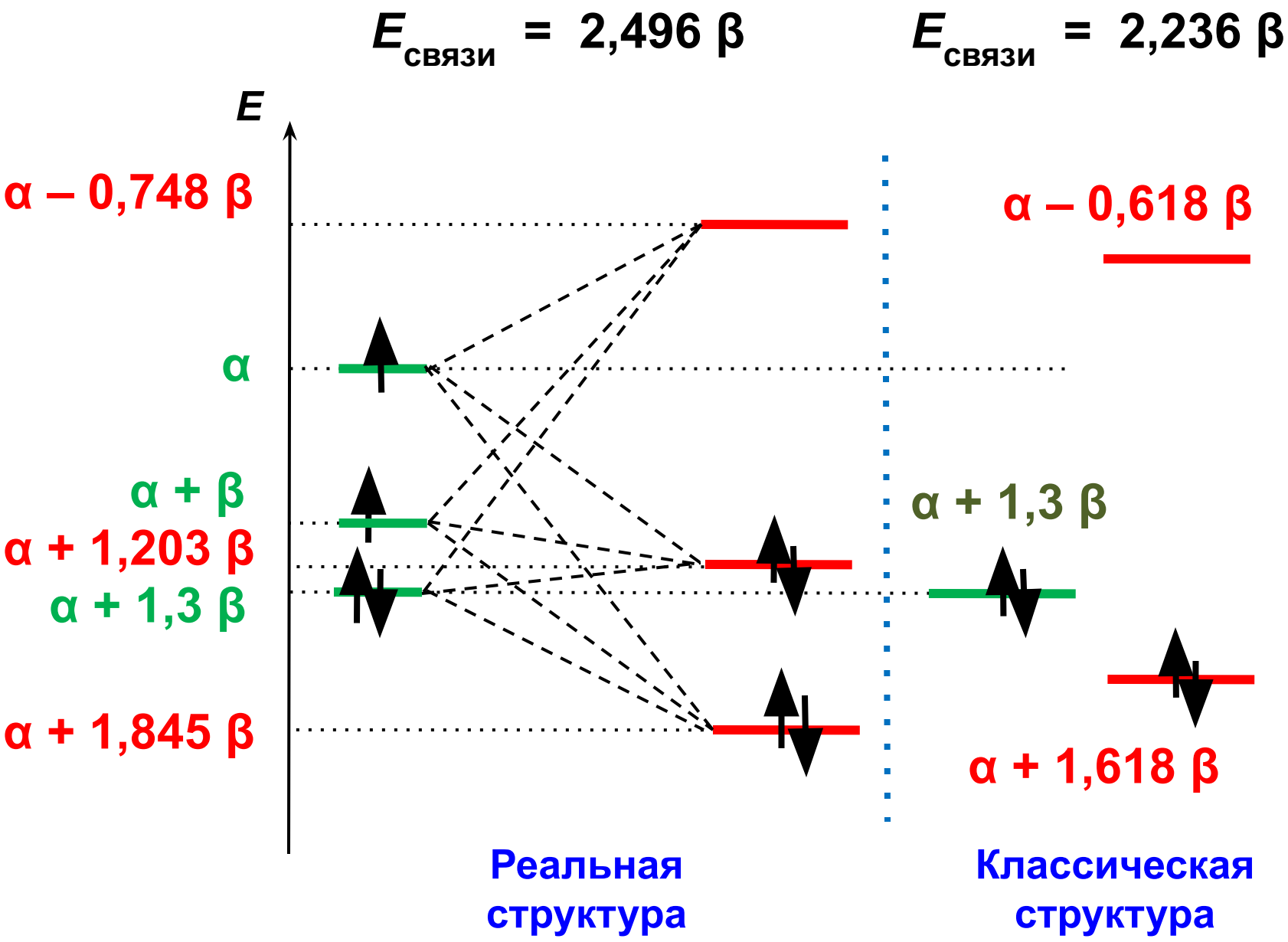




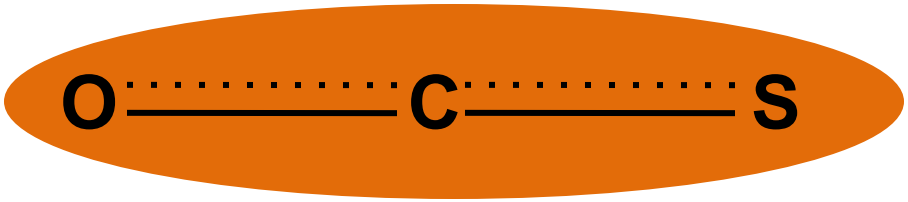
Классическая формула



n,π – сопряжение


$E_{связи}$ = 2,496 β
$E_{связи}$ = 2,236 β
E
α – 0,748 β
α
α + β
α + 1,203 β
α + 1,3 β
α + 1,845 β
α – 0,618 β
α + 1,3 β
α + 1,618 β
Реальная структура
Классическая структура

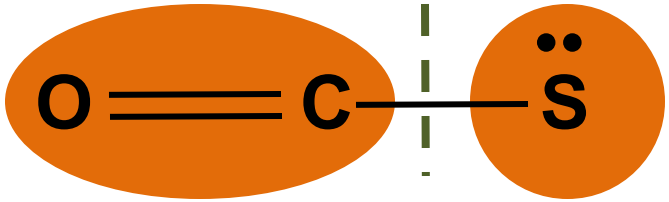
Реальная структура



$E_{связи}$ = 2,496 β

n,π – сопряжение

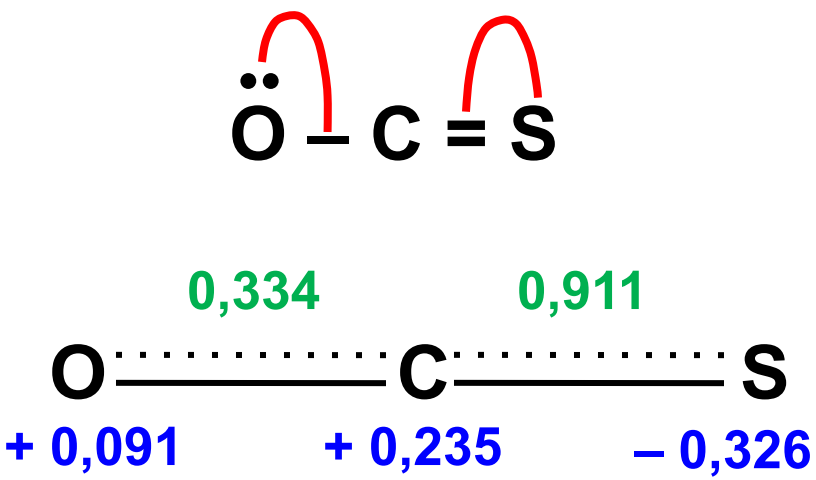
Классическая структура

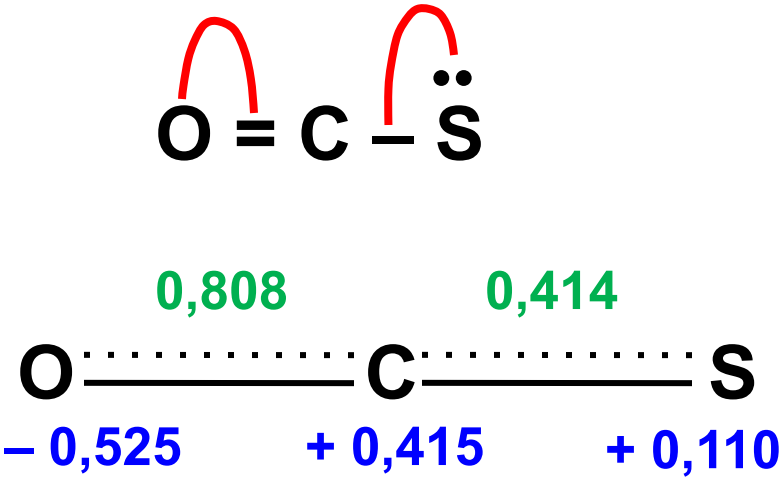


$E_{связи}$ = 2,236 β

ΔE = 2,496 β – 2,236 β = 0,260 β = E_{Res}

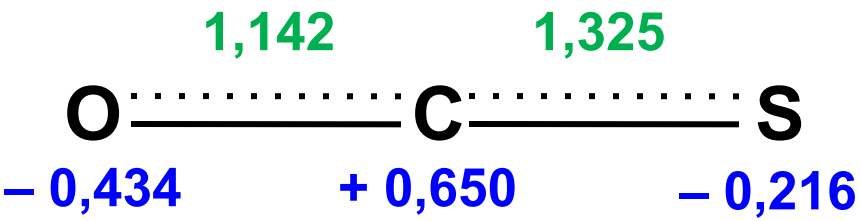
(для винилхлорида E_{Res} = 0,053 β)

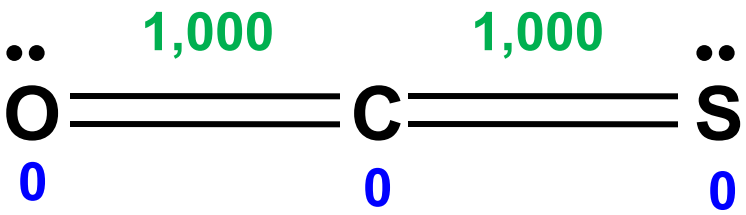




Реальная структура

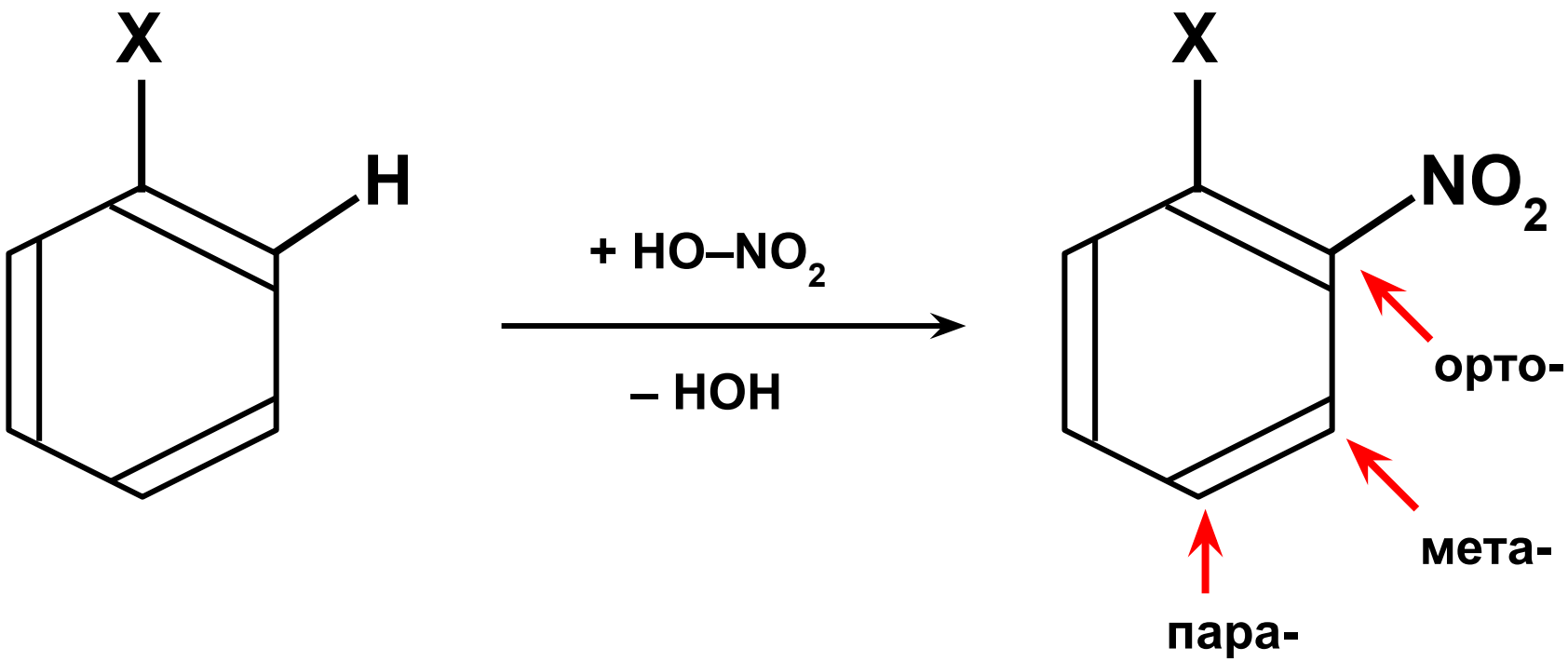
Классическая структура

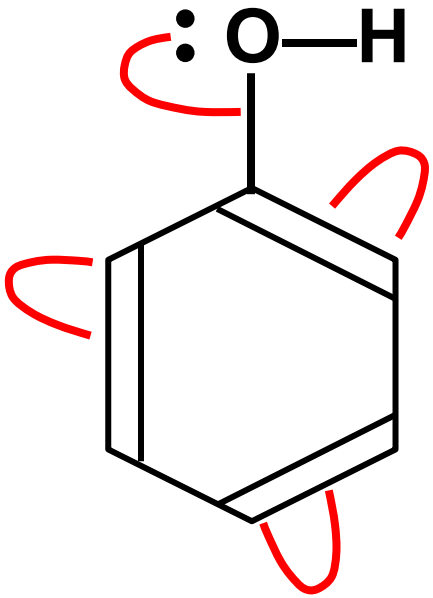


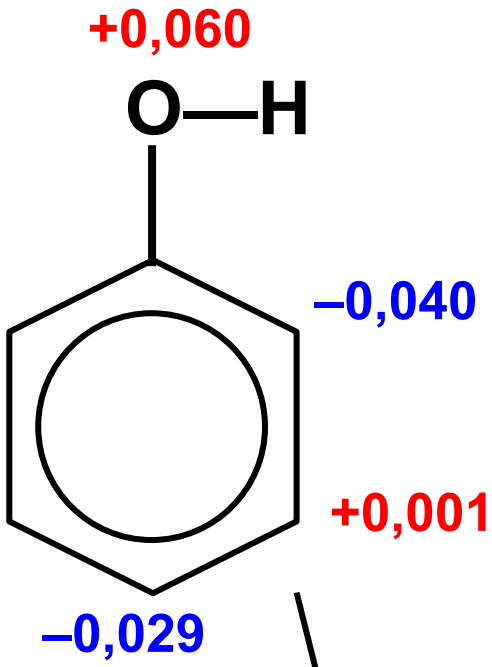


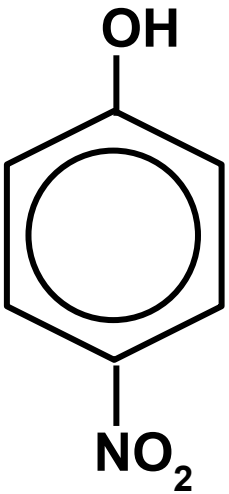
$$E_{Res} = 1{,}034\ \beta + 0{,}260\ \beta = 1{,}294\ \beta \quad (\approx 84\ \text{кДж/моль})$$

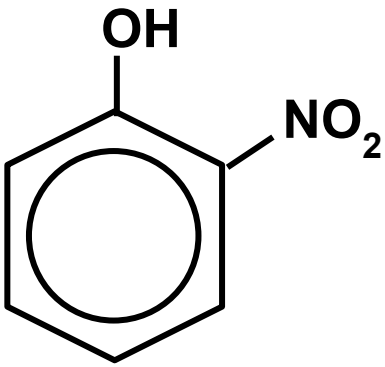
Правила ориентации в реакциях электрофильного замещения

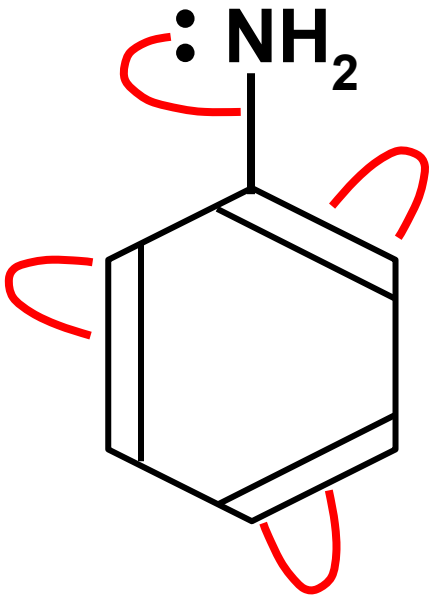


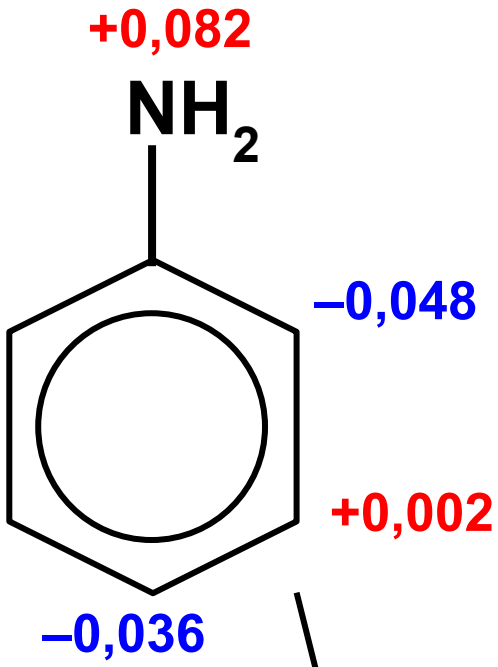

O—H

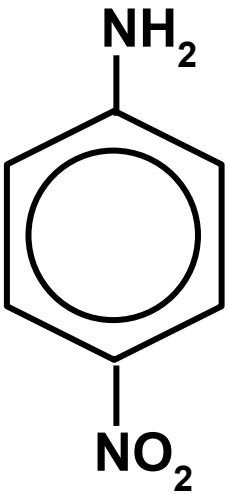

+0,060
O—H
–0,040
+0,001
–0,029

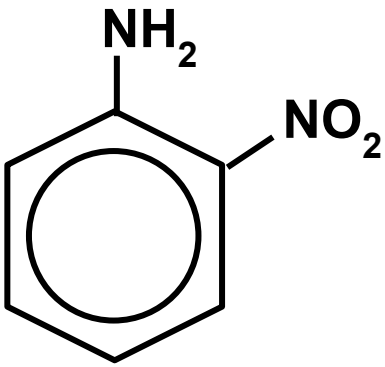

OH
NO2

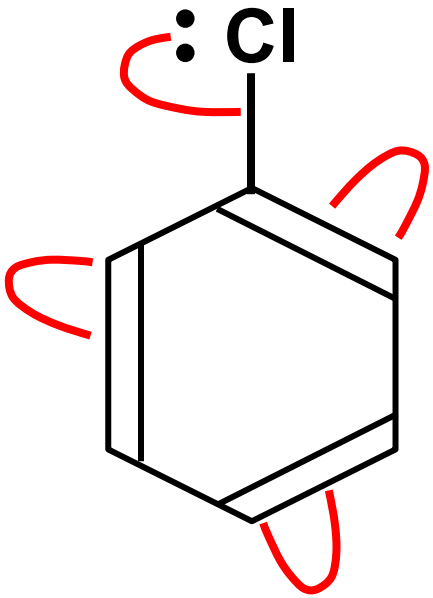

OH
NO2

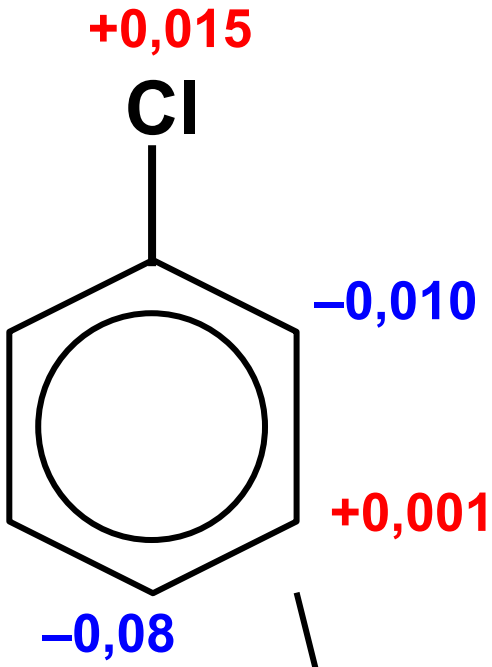

NH2

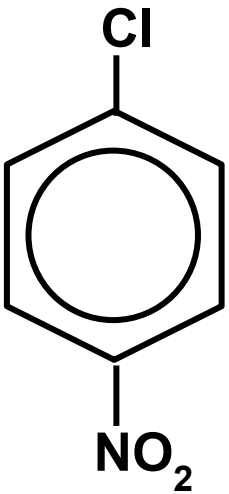

+0,082
NH2
–0,048
+0,002
–0,036

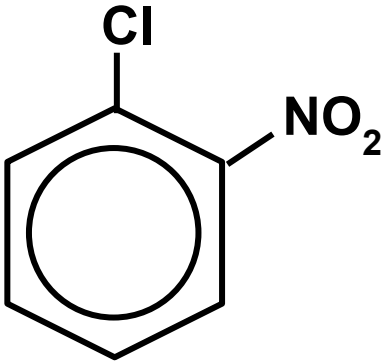

NH2
NO2

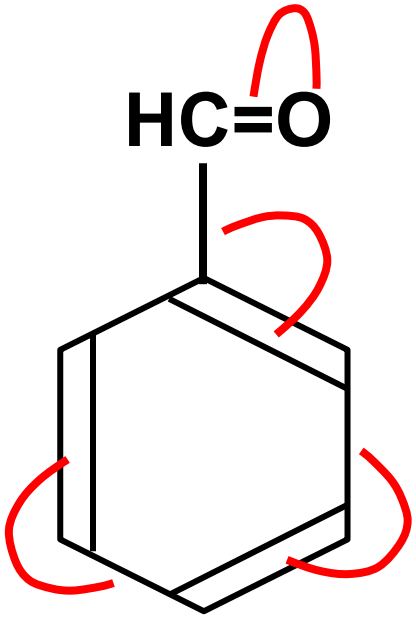

NH2
NO2

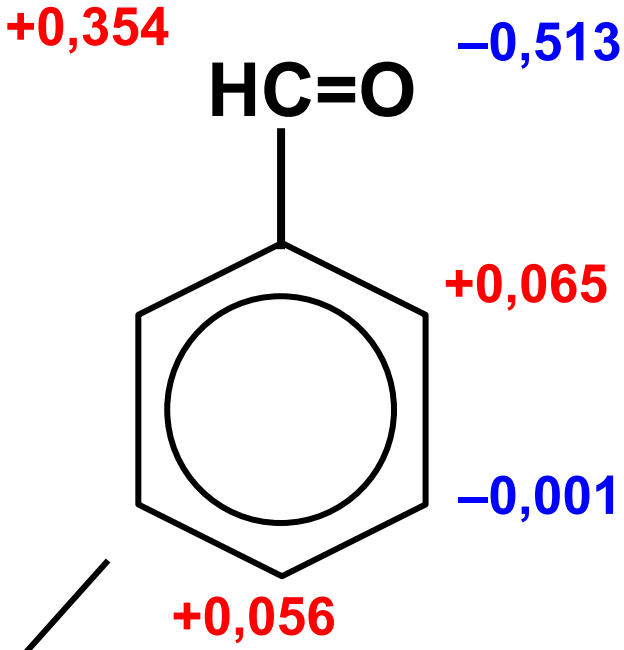

Cl

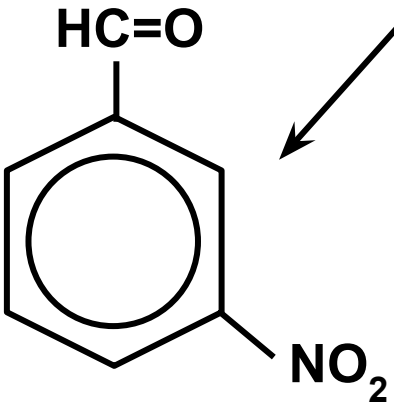

+0,015
Cl
–0,010
+0,001
–0,08

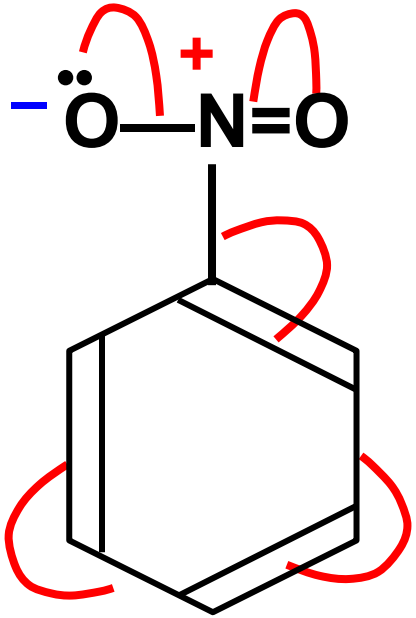

Cl
NO2

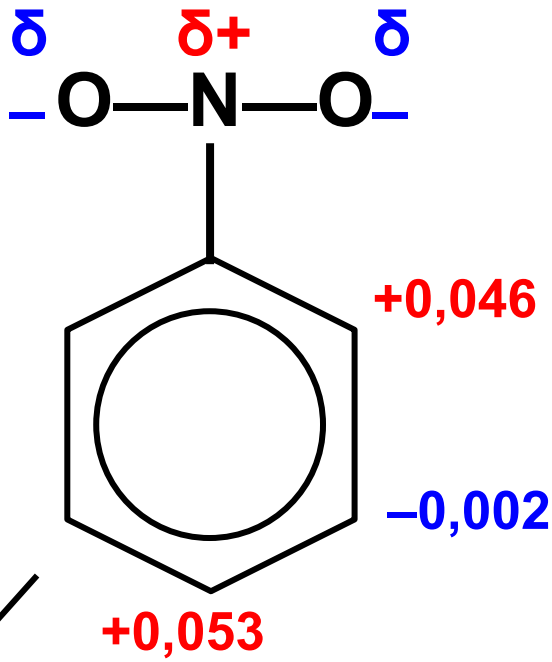

Cl
NO2

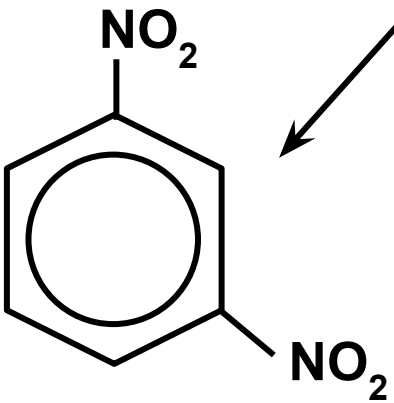

HC=O


+0,354
HC=O
–0,513
+0,065
–0,001
+0,056


HC=O
NO2


+
O
N
O


δ
δ+
δ
O
N
O
+0,046
–0,002
+0,053

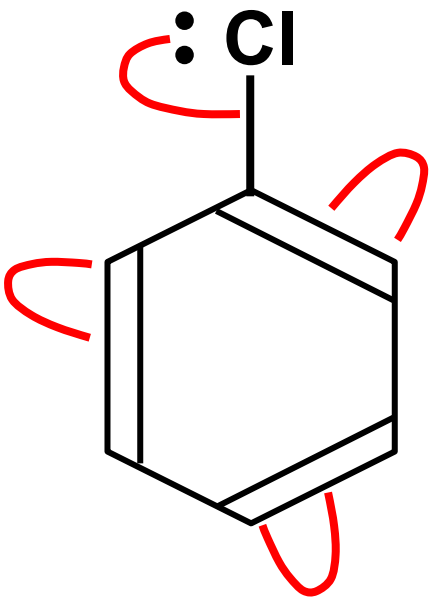

NO2
NO2

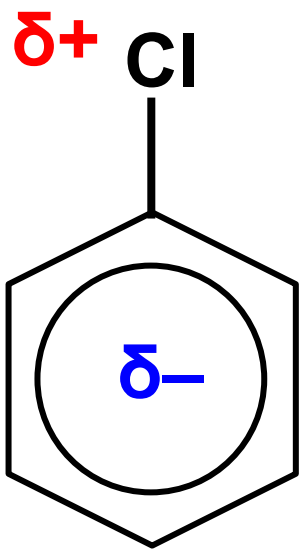
Заместители I-го рода (орто-, пара-ориентанты)

Группа	орто-	мета-	пара-
–OH	–0,040	+0,001	–0,029
$–NH_2$	–0,048	+0,002	–0,036
–Cl	–0,010	+0,001	–0,008

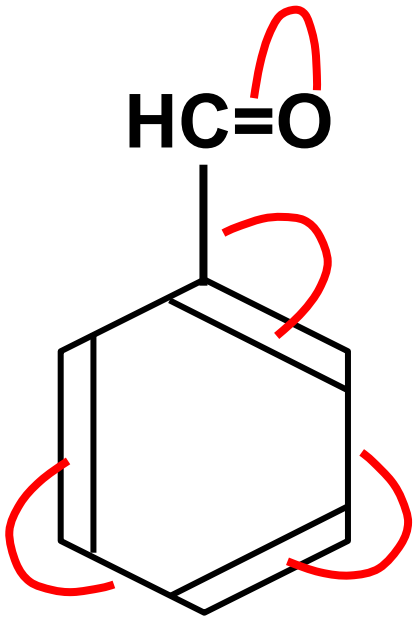
Заместители II-го рода (мета-ориентанты)

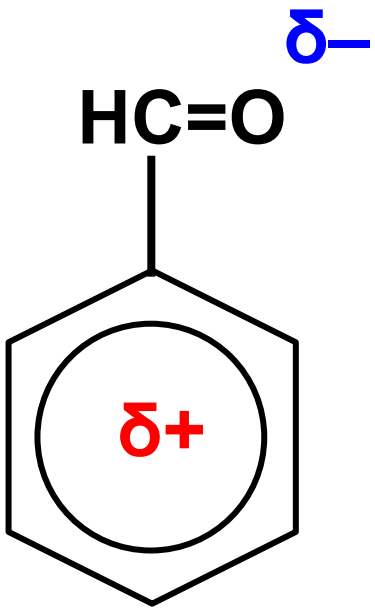
Группа	орто-	мета-	пара-
–CH=O	+0,065	–0,001	+0,056
$–NO_2$	+0,046	–0,001	+0,053



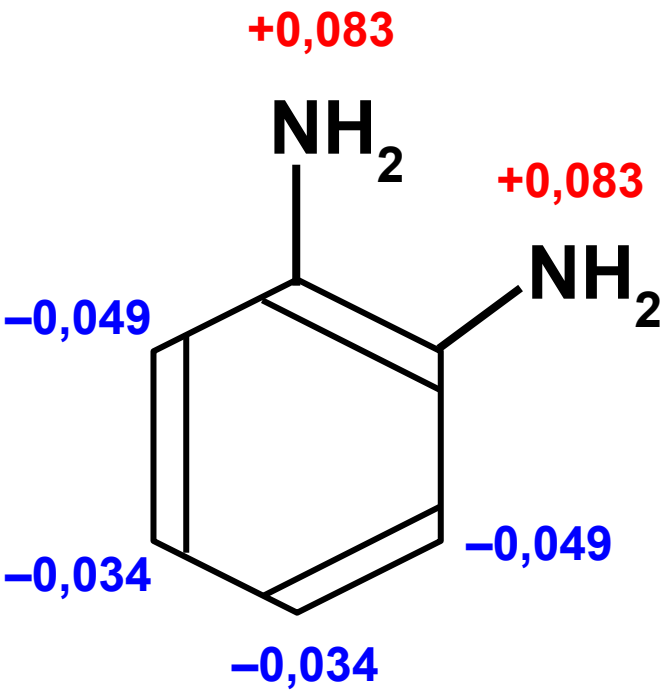


Заместители I рода (орто-, пара-ориентанты) активируют бензольное кольцо по отношению к электрофильным частицам

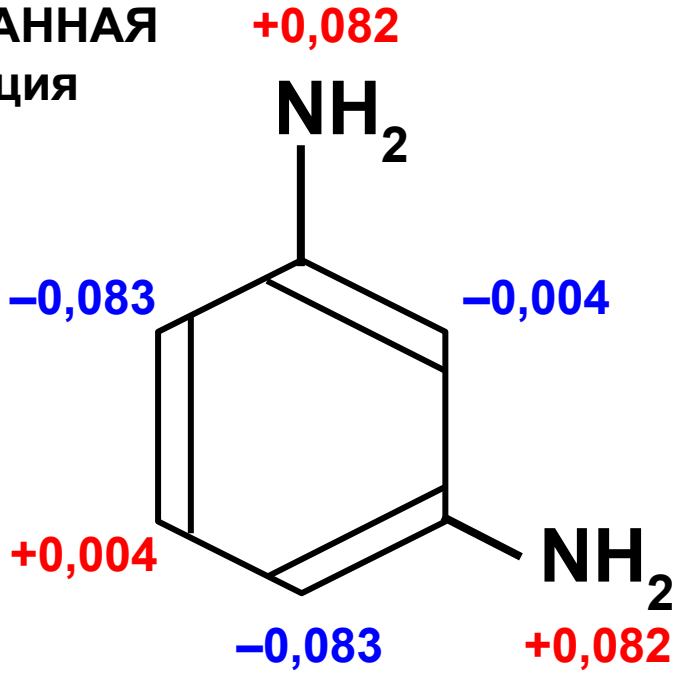




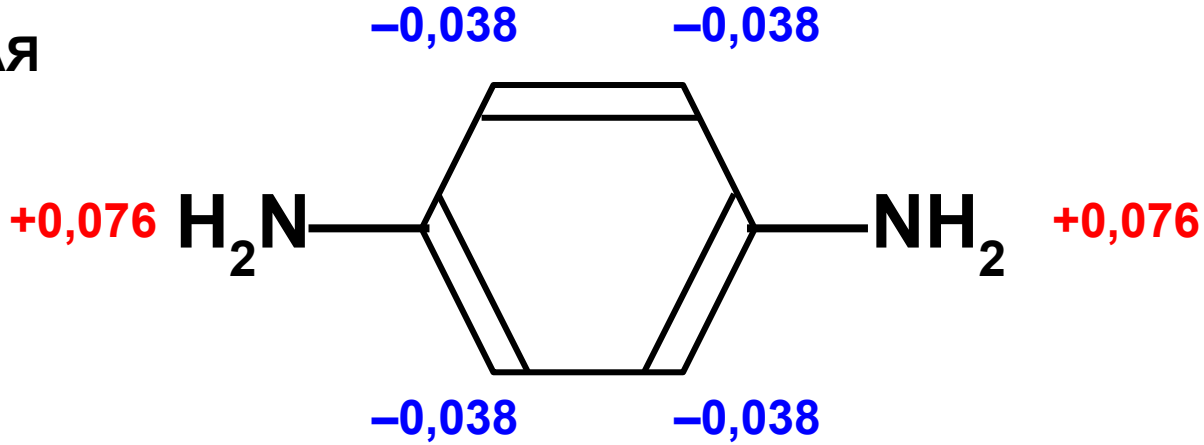
Заместители II рода (мета-ориентанты) дезактивируют бензольное кольцо по отношению к электрофильным частицам

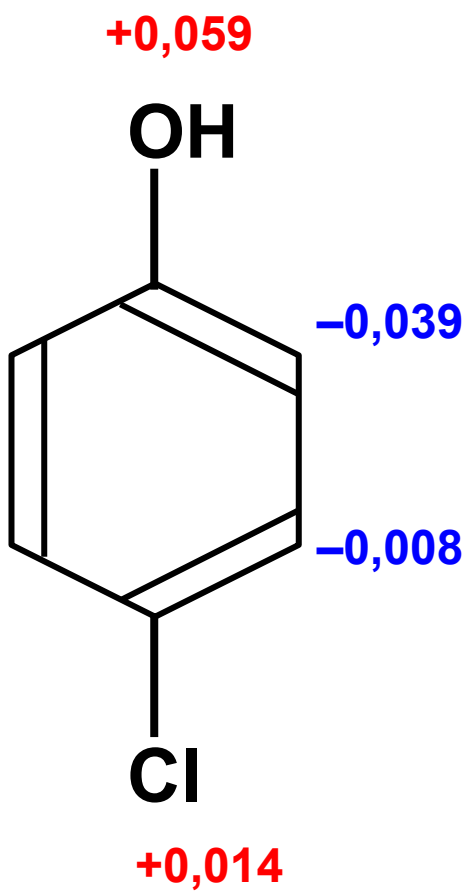


СОГЛАСОВАННАЯ ориентация



НЕСОГЛАСОВАННАЯ ориентация



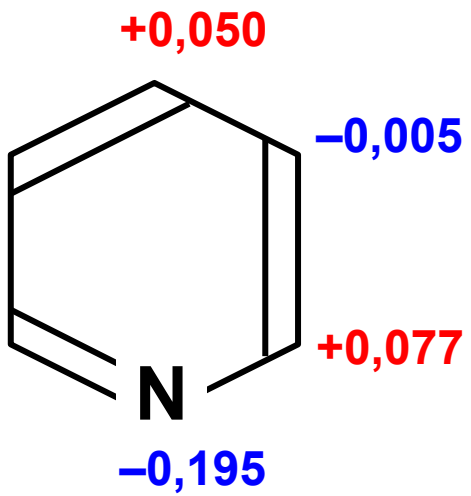


НО- группа — сильный ориентант I-го рода

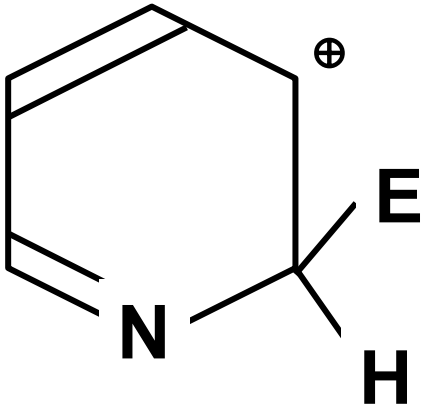
атом Cl — слабый ориентант I-го рода

Замещение идет в орто-положение (относительно НО-группы

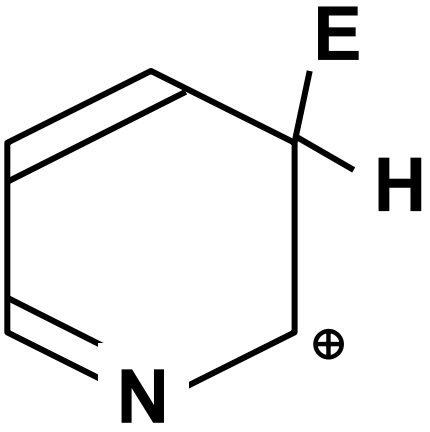
НЕСОГЛАСОВАННАЯ ориентация



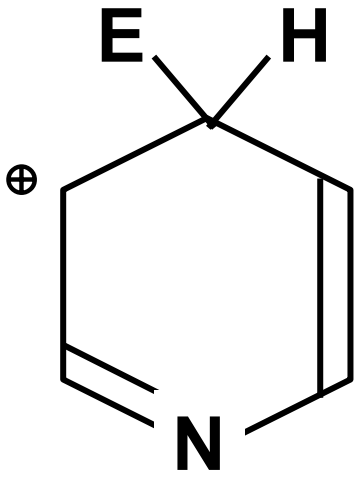
Электрофильное замещение идет в положение 3 (относительно атома азота)



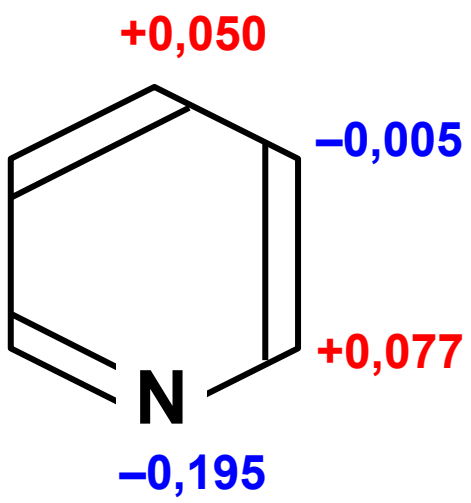
$E_{св.}$ = 5,378 β



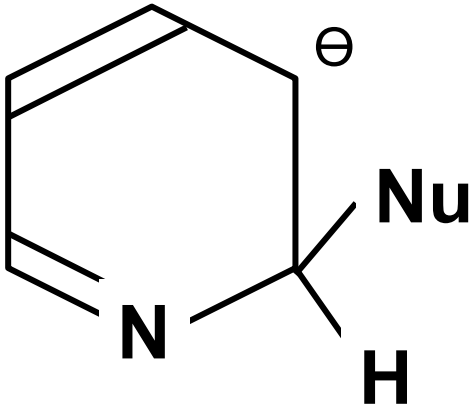
$E_{св.}$ = 5,512 β



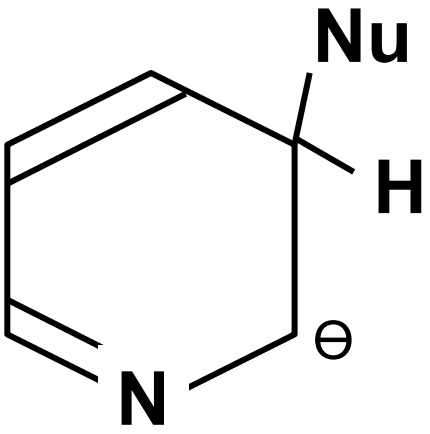
$E_{св.}$ = 5,348 β



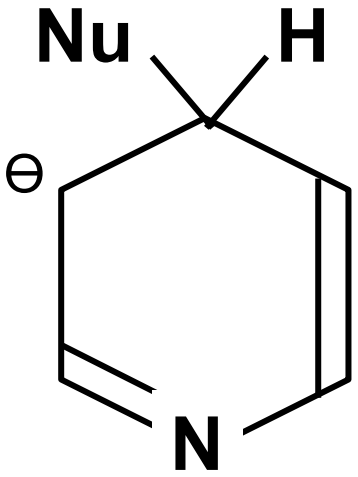
Нуклеофильное замещение идет в положения 2 и 4 (относительно атома азота)



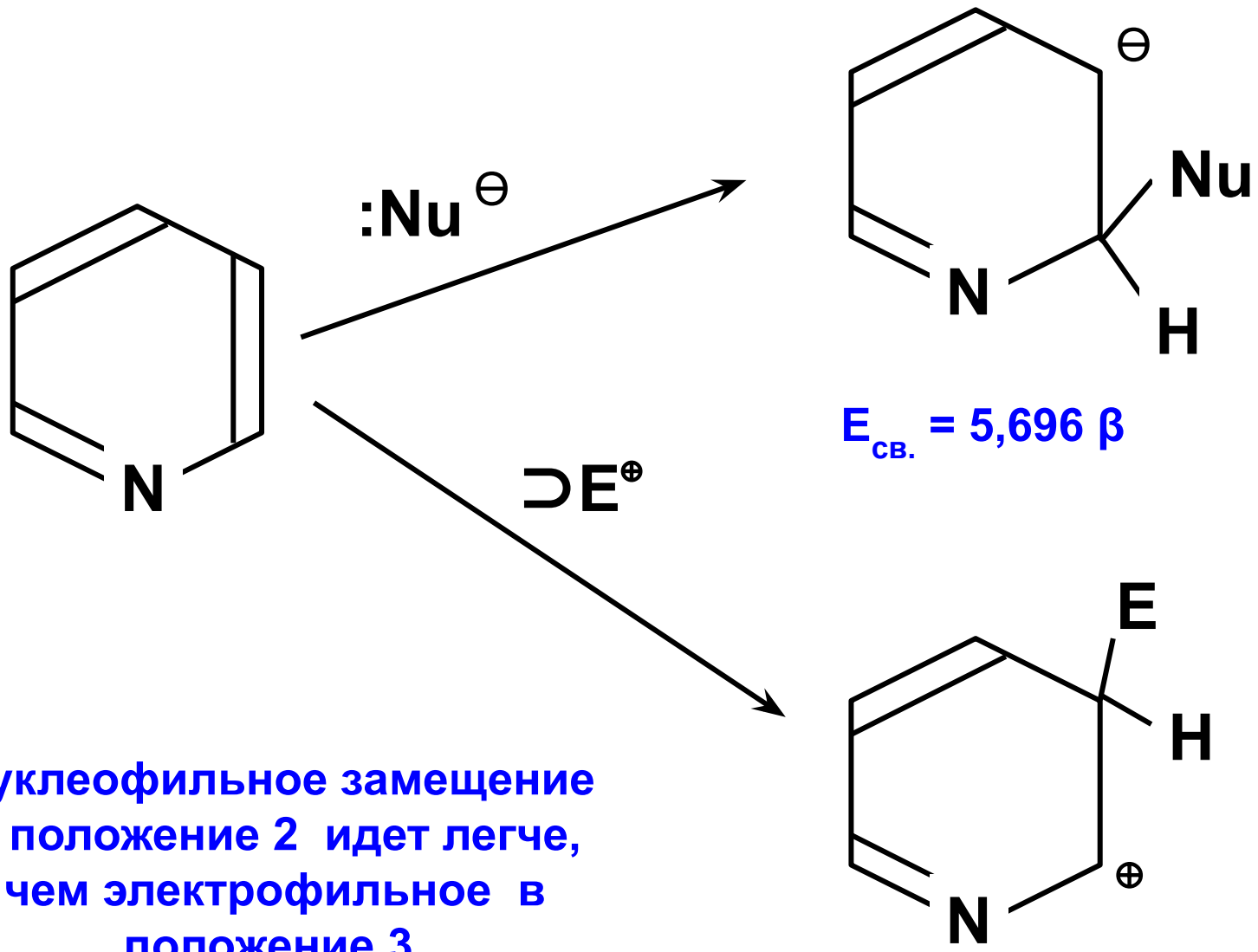
$E_{св.}$ = 5,696 β



$E_{св.}$ = 5,512 β



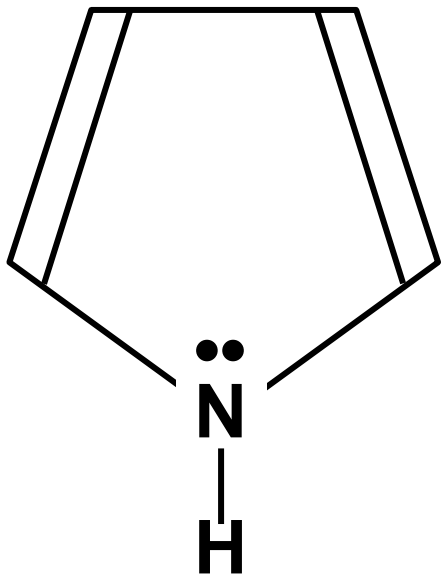
$E_{св.}$ = 5,676 β

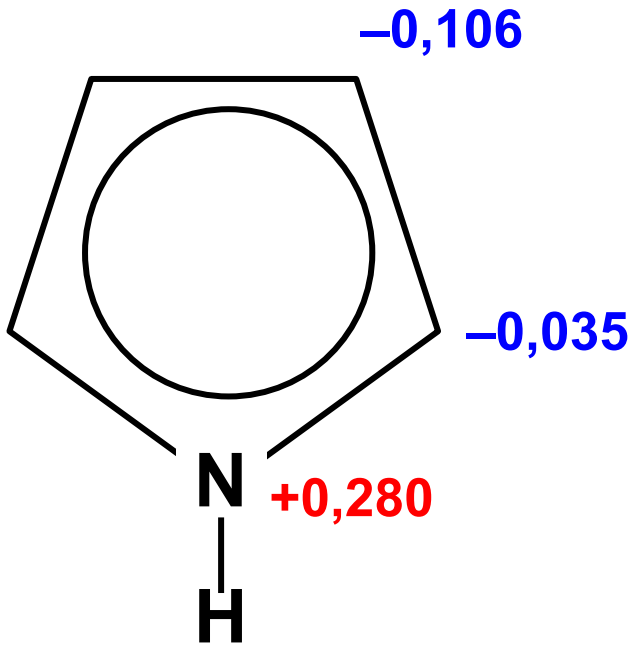


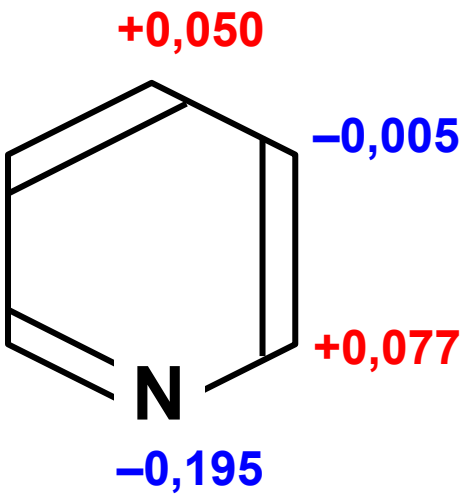
$E_{св.}$ = 5,696 β

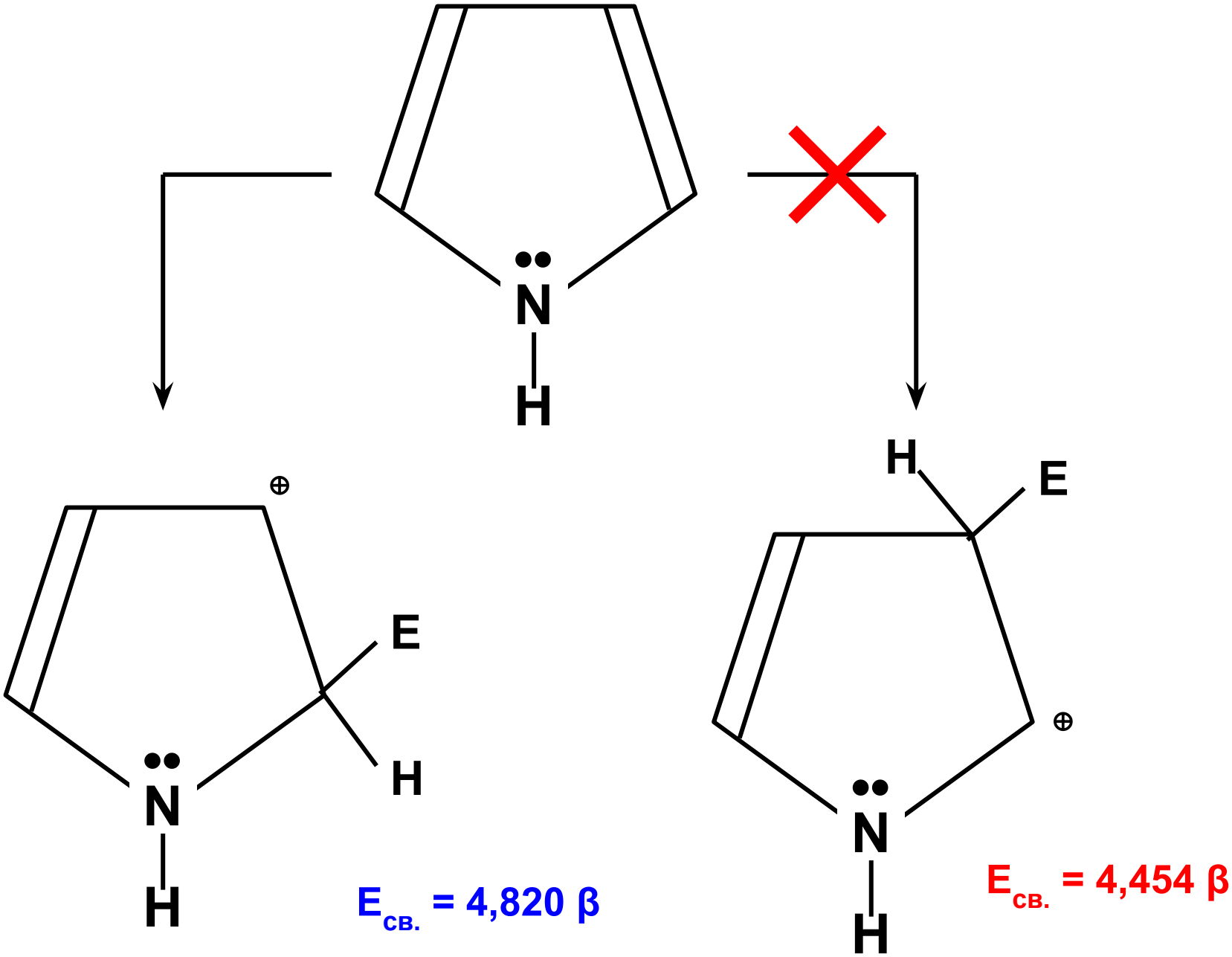
$E_{св.}$ = 5,512 β

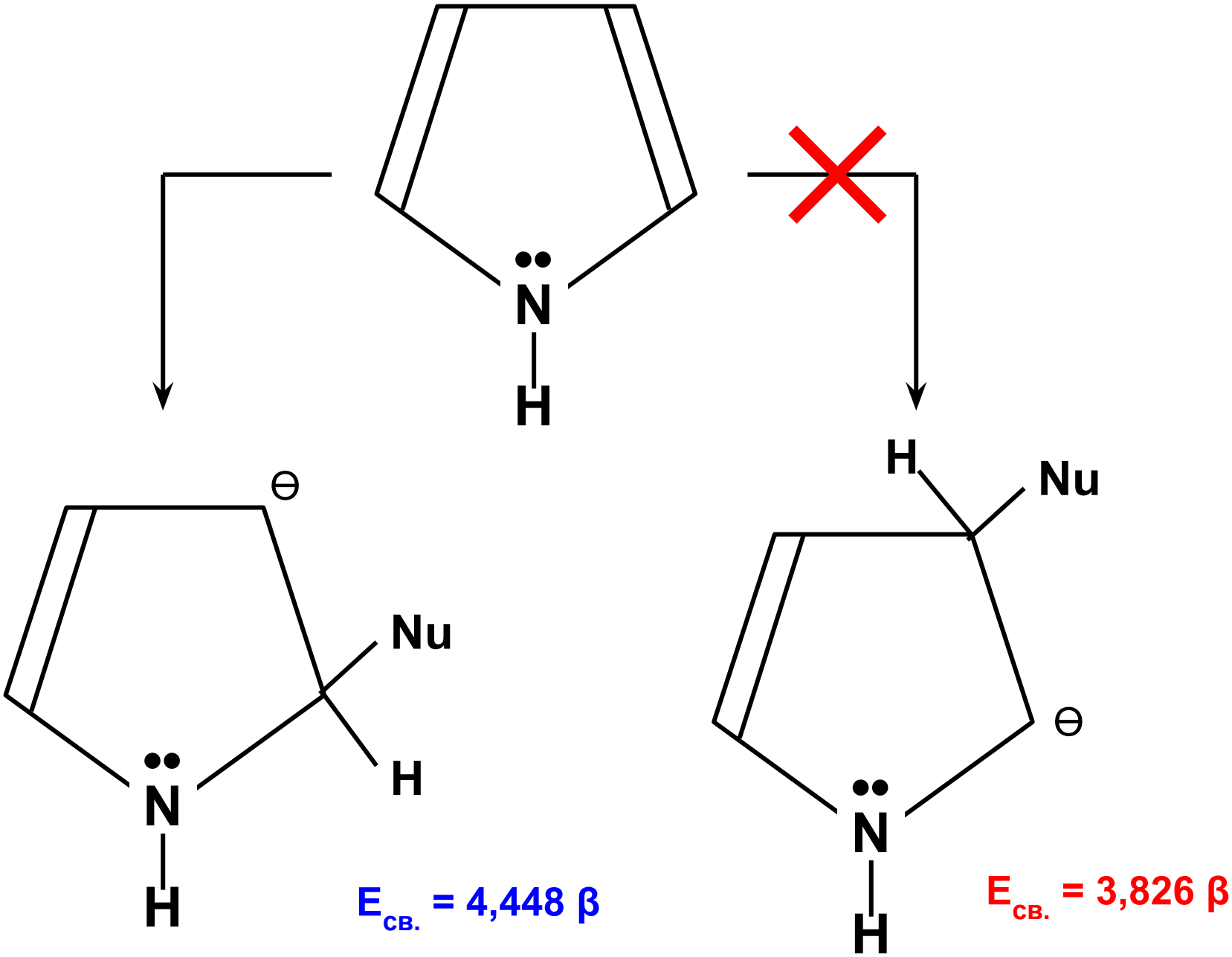
Нуклеофильное замещение в положение 2 идет легче, чем электрофильное в положение 3.

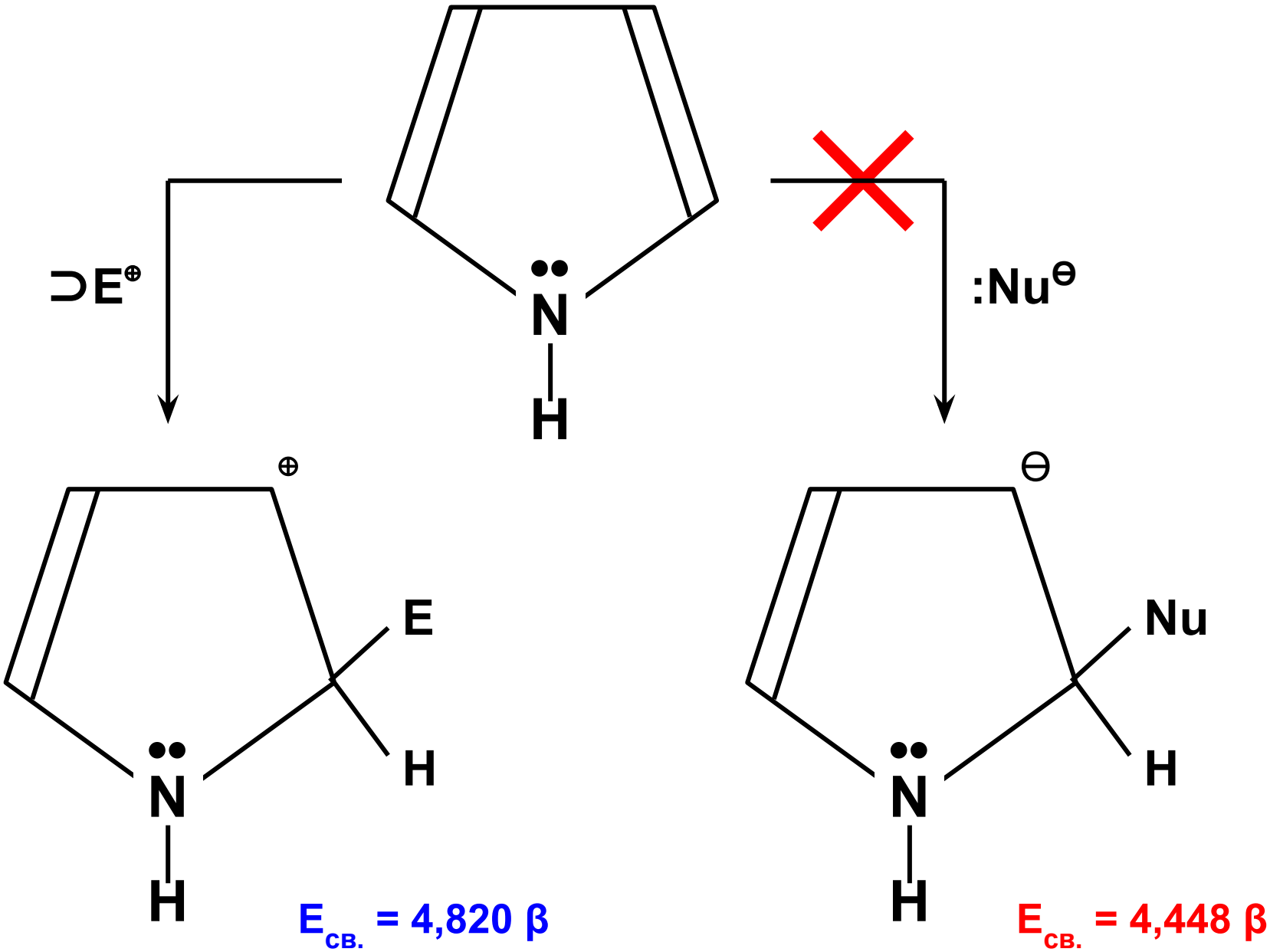

N
H


–0,106
–0,035
N
+0,280
H


+0,050
–0,005
+0,077
N
–0,195


N
H
E
H
N
H
E
H
N
H
$E_{св.}$ = 4,820 β
$E_{св.}$ = 4,454 β


N
H
Nu
H
Nu
H
N
H
$E_{св.}$ = 4,448 β
N
H
$E_{св.}$ = 3,826 β


⊃E⊕
:Nu⊖
E
H
Nu
H
E св. = 4,820 β
E св. = 4,448 β

Задача 8.3.

Для гетероатомной молекулы типа

$$\ddot{X}—CH=CH—\ddot{Y}$$

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_1, C_2, Y**
3) **порядки π-связей X–C_1, C_1–C_2, C_2–Y**
4) **энергию сопряжения (E_{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:

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

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

N_X = …..	n_o = 2	Q = …..
N_{C1} = …..	n_o = 1	Q = …..
N_{C2} = …..	n_o = 1	Q = …..
n_Y = …..	n_o = 2	Q = …..

5. Вычислить порядки связей (*P*)

$P_{X\text{-}C1}$ = ….. $P_{C1\text{-}C2}$ = ….. $P_{C2\text{-}Y}$ = …..

6. Вычислить орбитальные энергии по формуле:

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

7. Построить энергетические диаграммы:

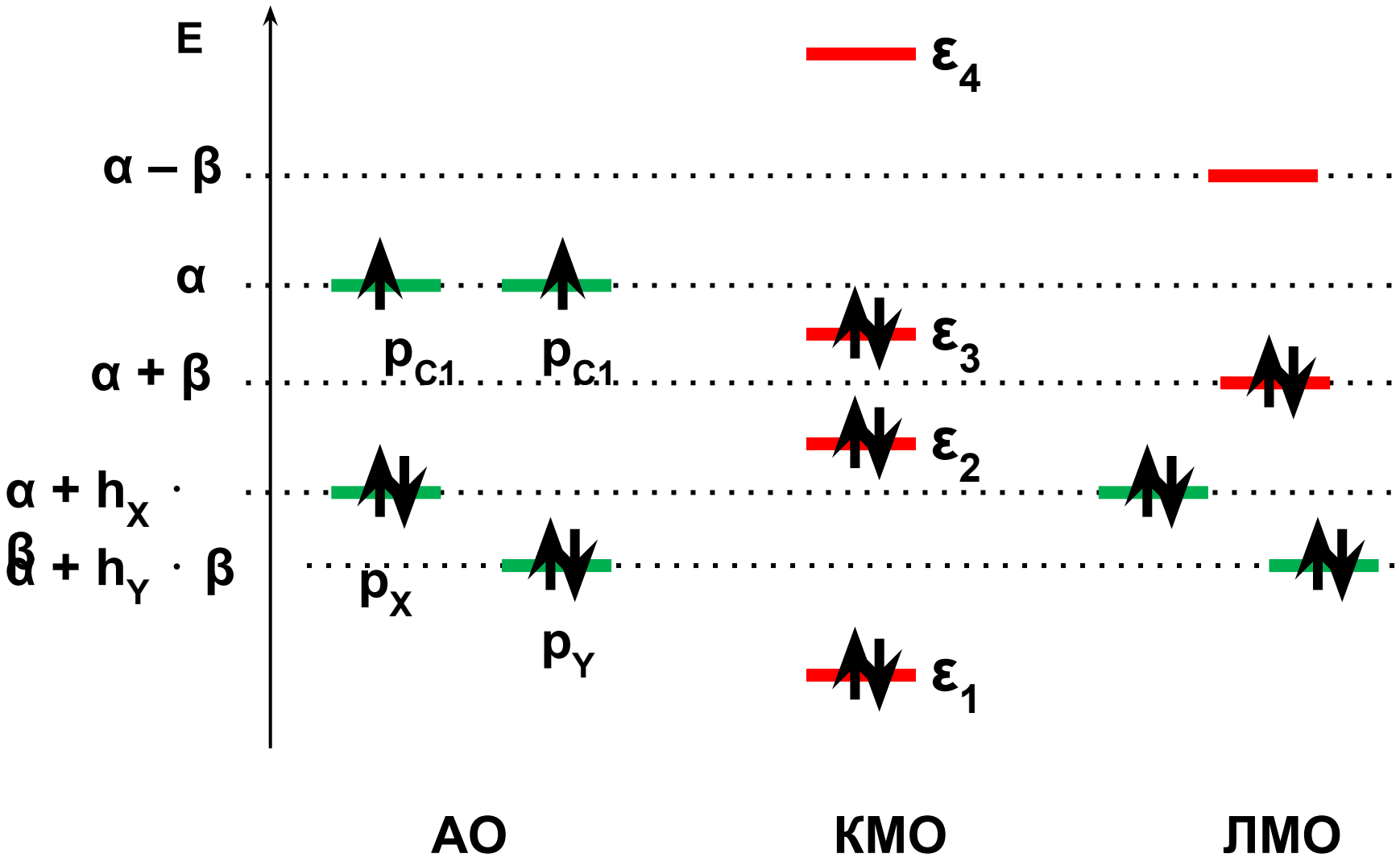
а) для исходных атомных орбиталей

б) для КМО

в) для ЛМО

8. Вычислить энергии связи для КМО и ЛМО

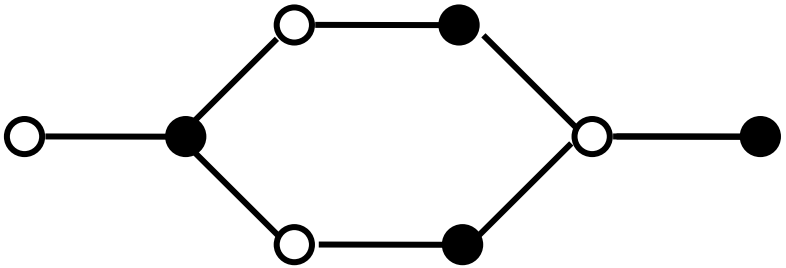
9. Вычислить энергию резонанса: $E_{Res} = E_{КМО} - E_{ЛМО}$


E
α – β
α
α + β
α + h_X · β
α + h_Y · β
p_C1
p_C1
p_X
p_Y
ε_4
ε_3
ε_2
ε_1
АО
КМО
ЛМО

Циклические молекулы

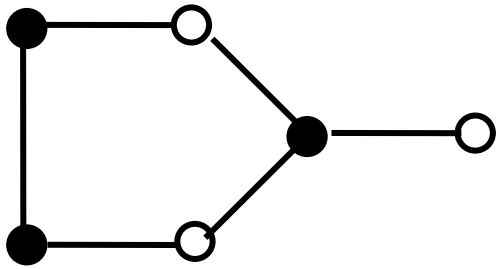
АЛЬТЕРНАНТНЫЕ

топологический граф может быть раскрашен в два цвета



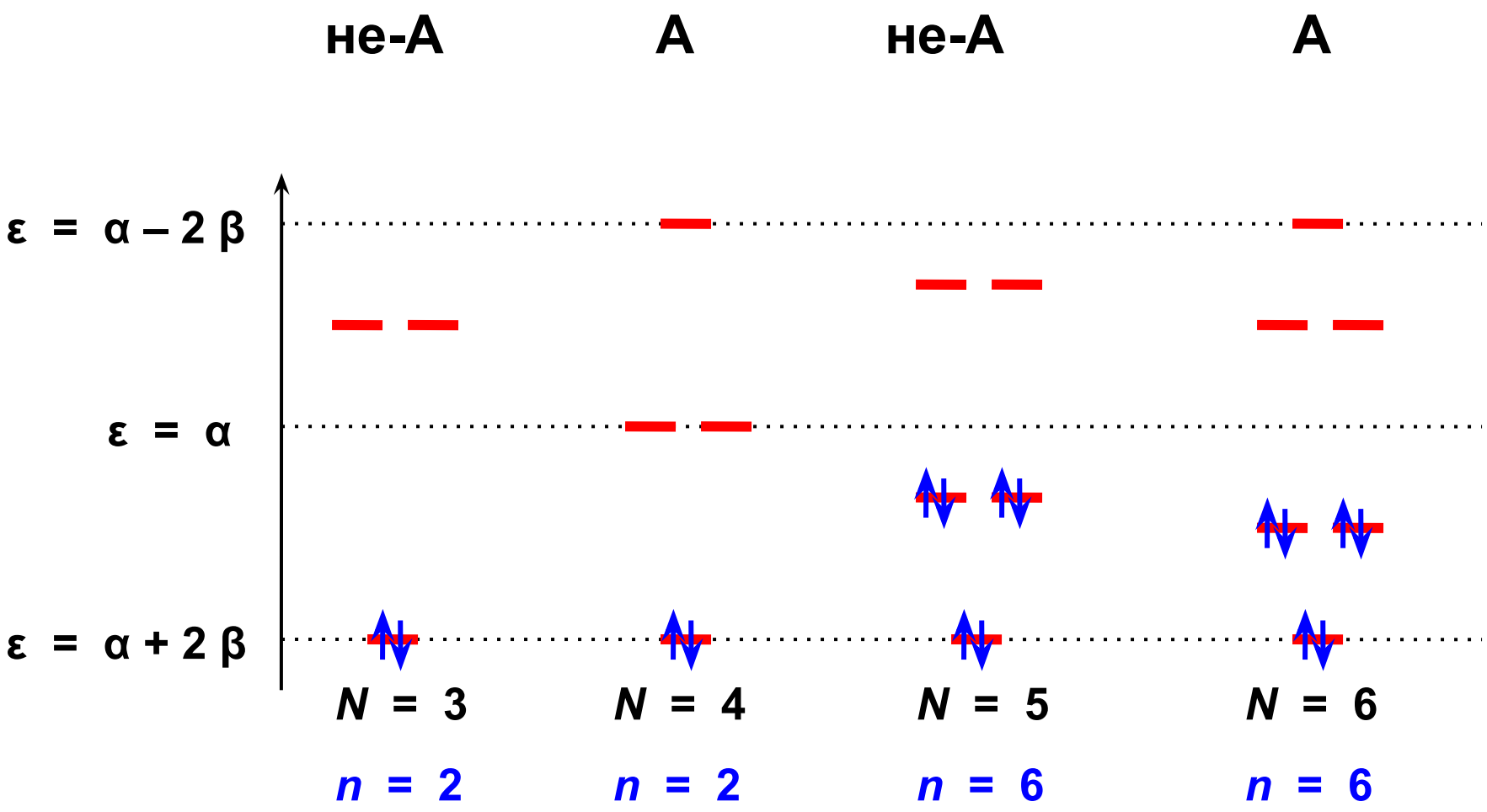
НЕАЛЬТЕРНАНТНЫЕ

топологический граф не может быть раскрашен в два цвета

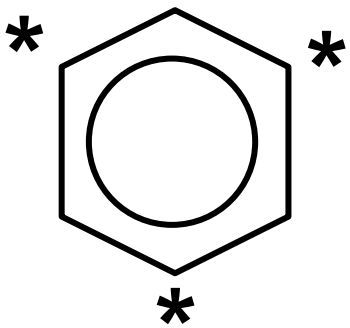


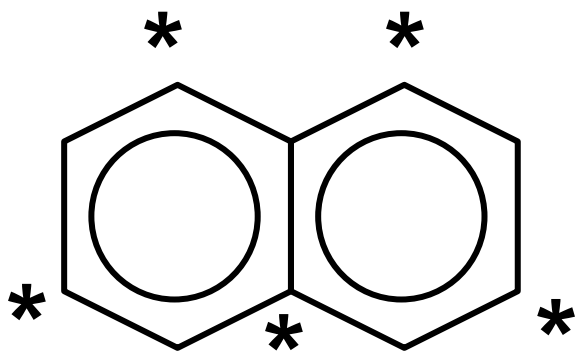
Для альтернантных молекул всегда имеются дважды вырожденные уровни, которые располагаются симметрично, относительно нулевого уровня с $\varepsilon = \alpha$

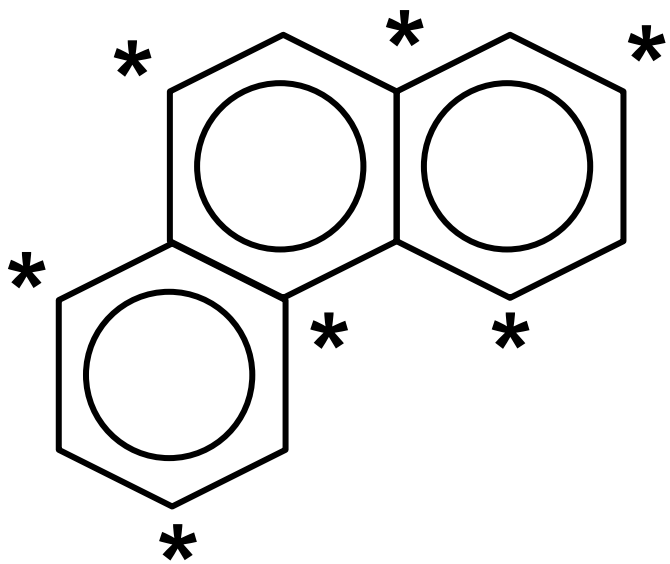
Для неальтернантных молекул дважды вырожденные уровни располагаются несимметрично, относительно нулевого уровня и среди них нет уровня с $\varepsilon = \alpha$ (несвязывающей МО)


не-A
A
не-A
A
ε = α – 2 β
ε = α
ε = α + 2 β
N = 3
N = 4
N = 5
N = 6
n = 2
n = 2
n = 6
n = 6

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

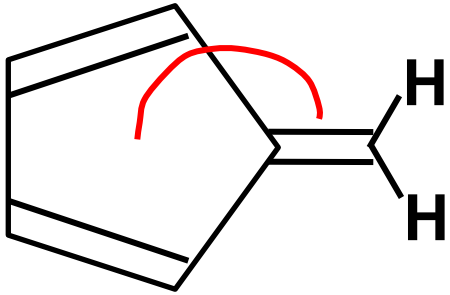


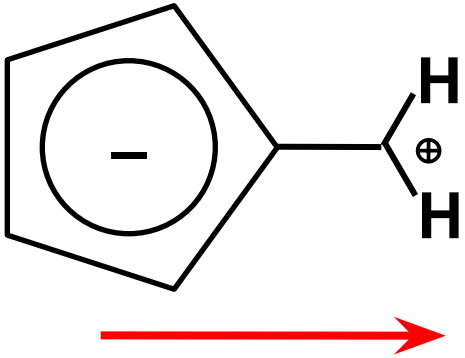




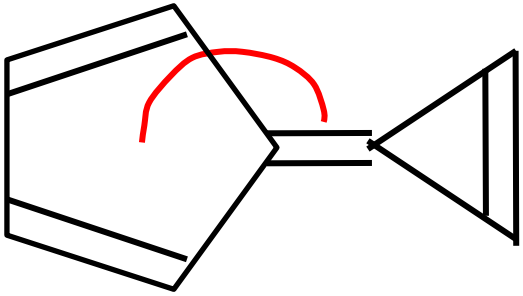
Для неальтернантных молекул электрические заряды атомов не равны нулю; такие молекулы поляризованы и их дипольный момент не равен нулю

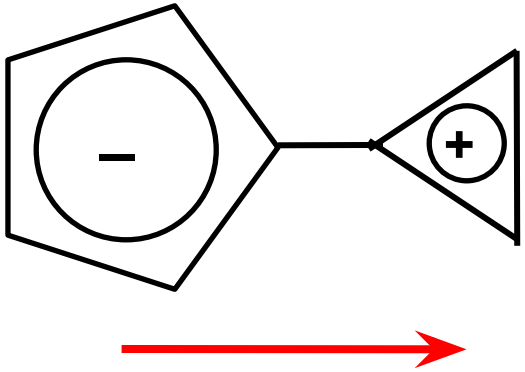
Фульвен





Калицен





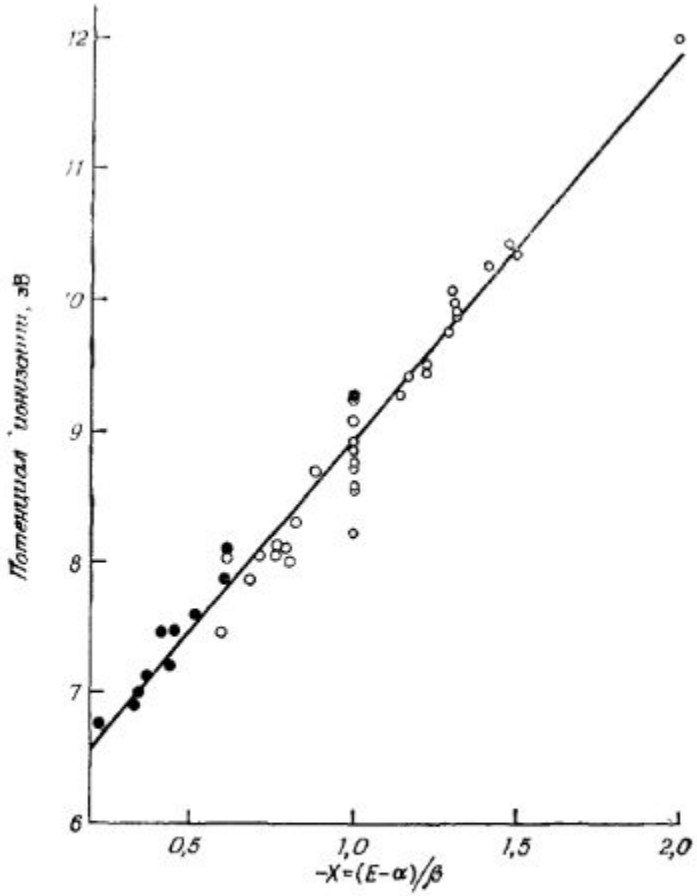


Рис. 9.9. Потенциалы ионизации, установленные по данным фотоэлектронной спектроскопии, в зависимости от хюккелевских орбитальных энергий для разных ненасыщенных углеводородов.

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

● первые потенциалы ионизации; О высшие потенциалы ионизации, для которых отнесение менее определенно [1].

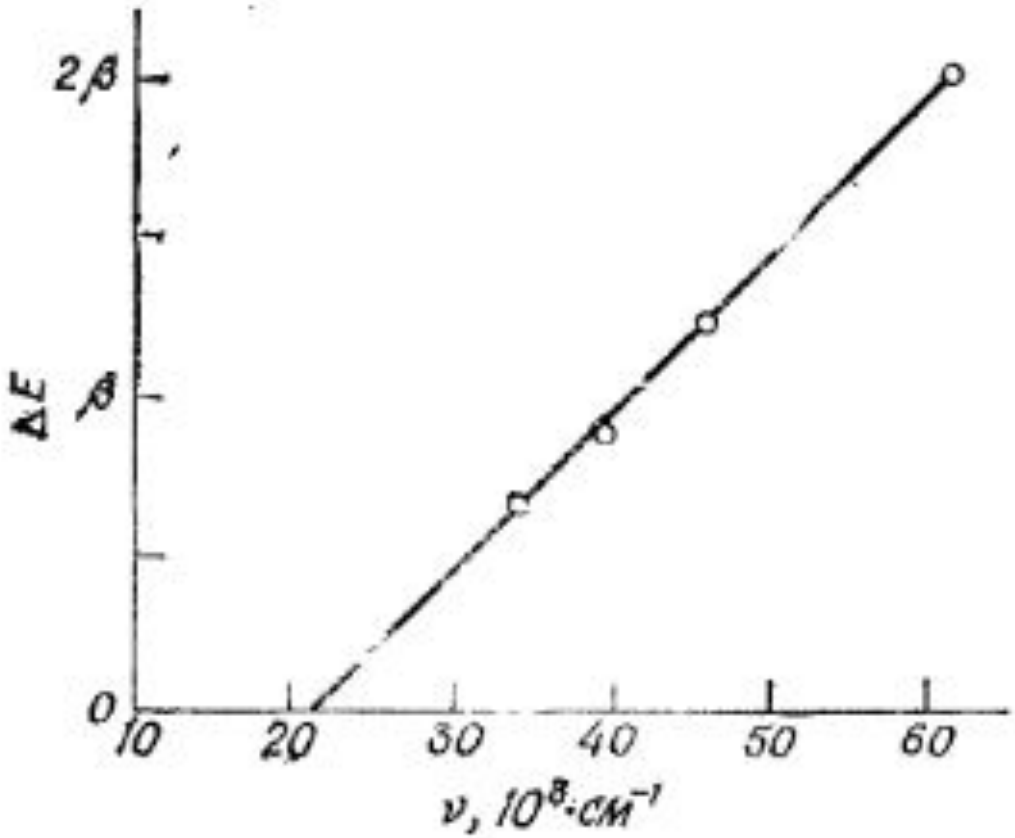


Рис. 9.8. График $\nu(=1/\lambda)$ для первой полосы УФ-поглощения в зависимости от рассчитанной разности энергий между наивысшей заполненной и наинизшей незаполненной молекулярными орбиталями.

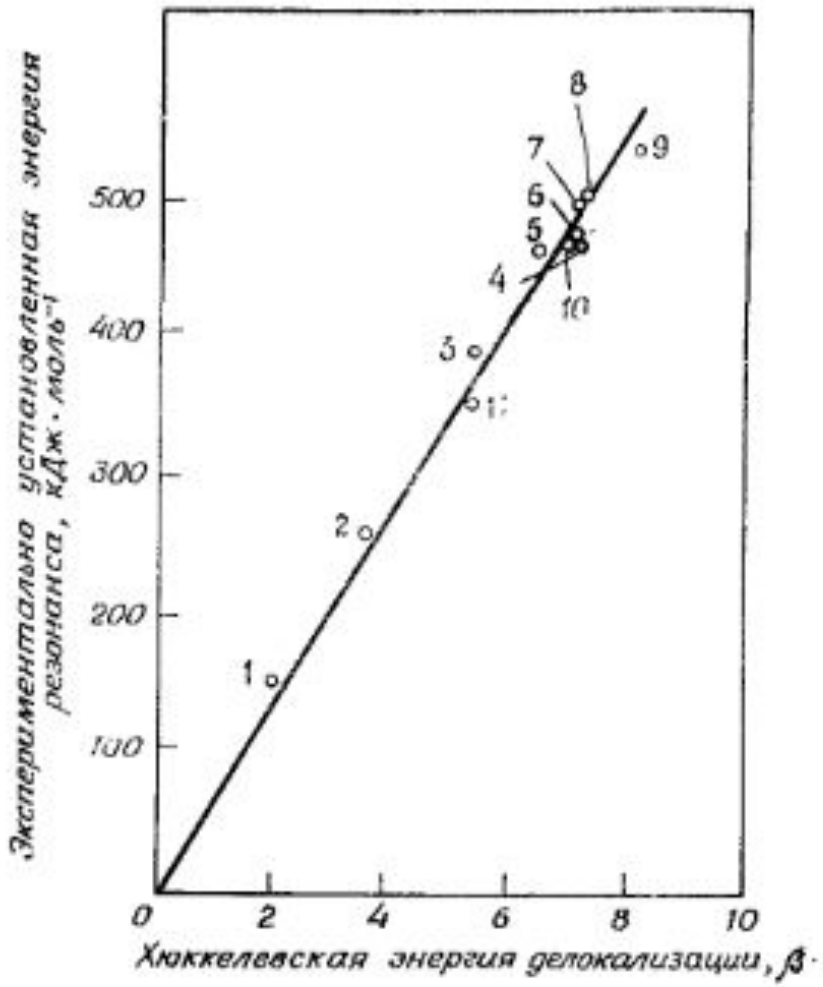


Рис. 9.10. Экспериментальные энергии резонанса, найденные по теплотам сгорания, в зависимости от рассчитанных хюккелевских энергий делокализации для разных ненасыщенных углеводородов.

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.

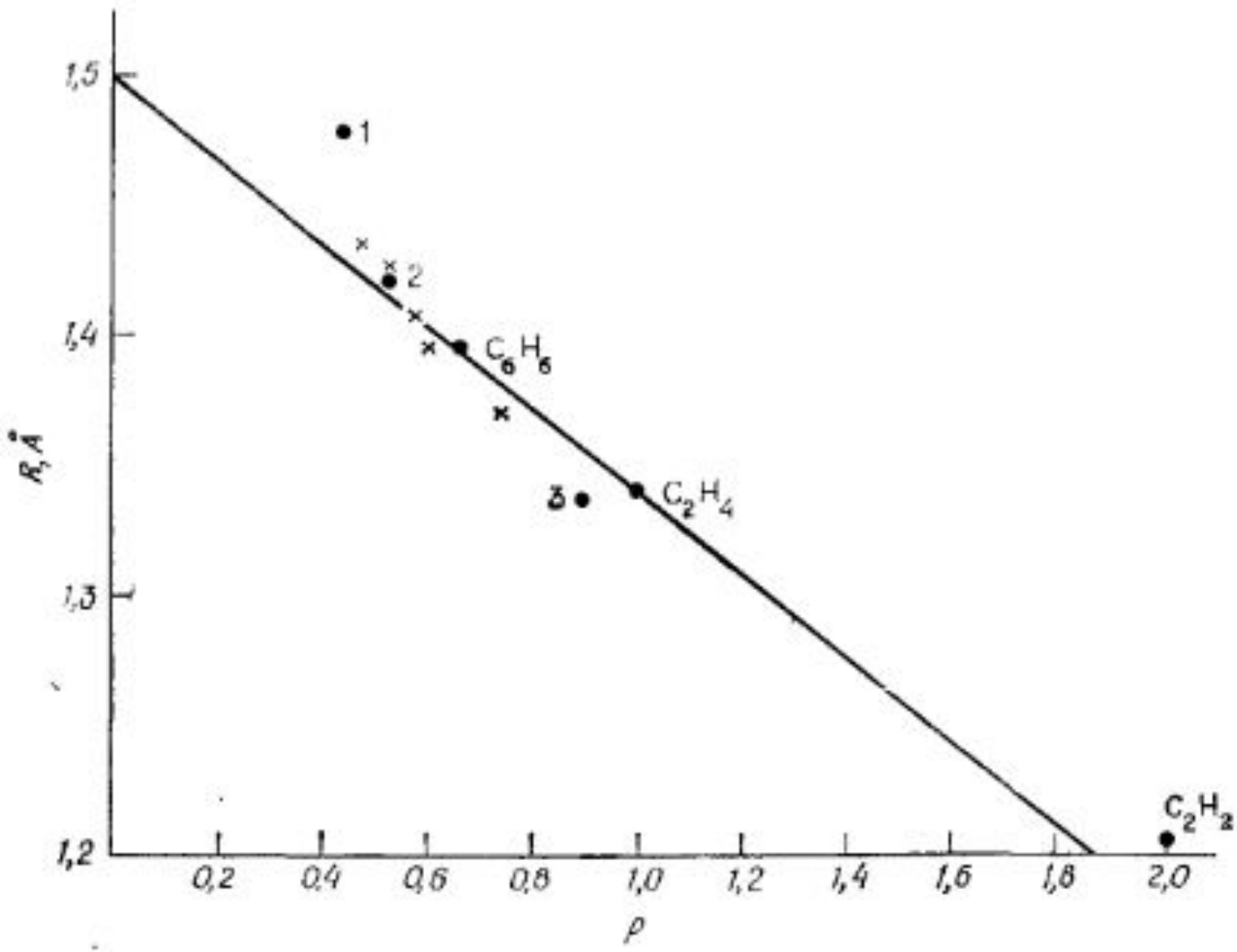


Рис. 9.11. Взаимосвязь между порядком π-связи и длиной С—С-связи для некоторых альтернантных углеводородов.

—бутадиен (центральная связь); 2—графит; 3—бутадиен (внешняя связь) × антрацен.