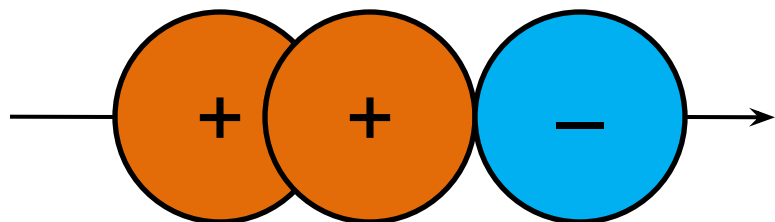
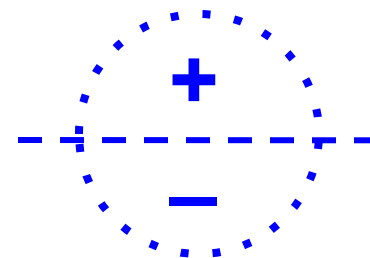
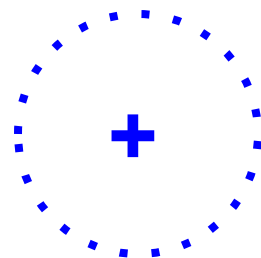


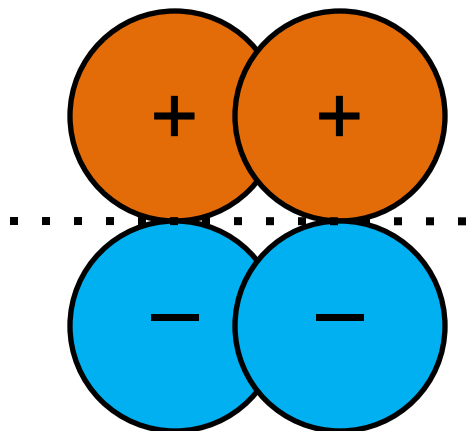
**Метод МО
Хюккеля
(МОХ)**

Метод МО Хюккеля (МОХ)

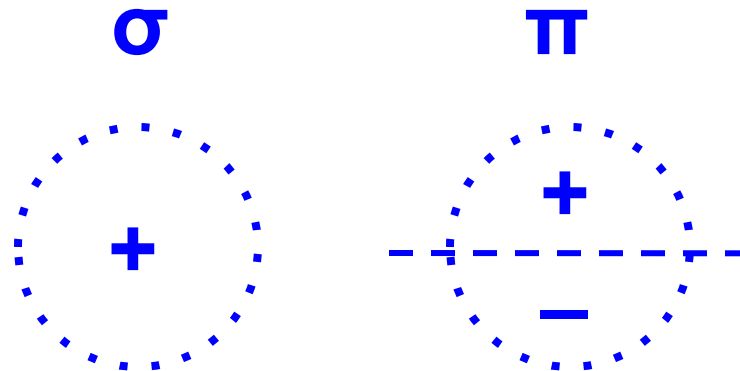
σ - и π - электроны



$$\sigma = s - p_x$$



$$\pi = p_z - p_z$$

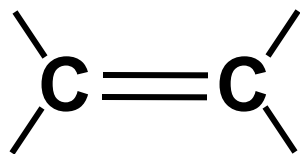


Вследствие ортогональности волновых функций σ - и π – электроны не могут обмениваться состояниями и поэтому ведут себя как независимые электронные подсистемы.

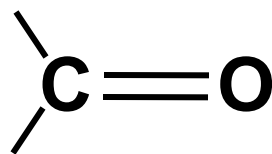
$$\langle \pi | \sigma \rangle = 0$$

Метод МО Хюккеля предназначен для описания только π – электронных подсистем

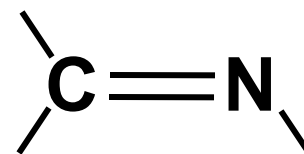
π -электроны химически гораздо активнее, чем σ -электроны, поэтому метод Хюккеля оказывается особенно полезным для решения проблем реакционной способности молекул



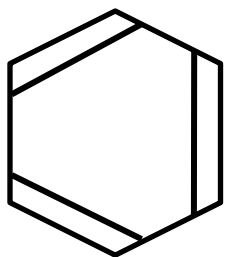
Алкены и диены



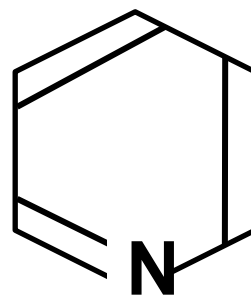
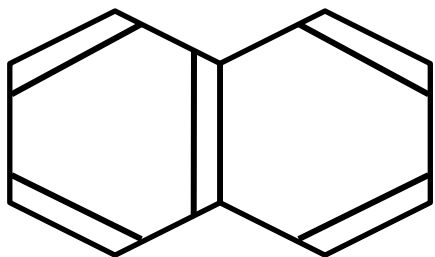
**Альдегиды, кетоны,
сложные эфиры и др.**



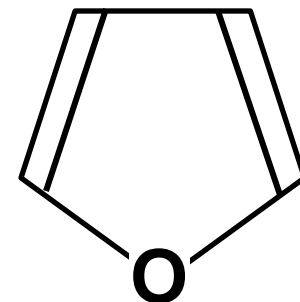
Имины



Арены



Гетероциклы



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

молекулярная
орбиталь

Базисный набор
(атомные орбитали)

Матрично-векторная форма:

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

Уравнения Хартри-Фока-Рутана

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

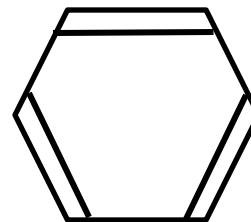
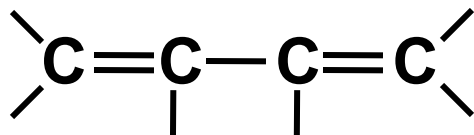
$F_{\mu\nu}$ — матричные элементы оператора Фока, характеризующие либо энергию электрона в изолированном атоме с номером μ (при $\mu = \nu$), либо изменение энергии электрона при его обобществлении двумя атомами с номерами μ и ν (при $\mu \neq \nu$),

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

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

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

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



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

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

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

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

$$F_{ij} = 0.$$

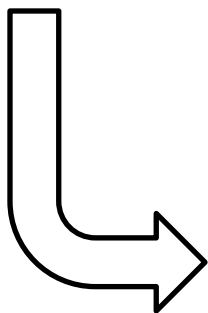
Разделение недиагональных интегралов F_{ij} на два типа (нулевые и ненулевые) осуществляется исключительно на химической основе — по химической структурной формуле (топологические варианты метода МО).

4. Приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП)

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

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

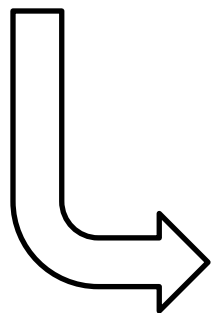
Уравнение Хартри-Фока-Рутана



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

Уравнение Хюккеля

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



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

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

Уравнение
Хюккеля

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

Характеристическое
уравнение

Условие разрешимости



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



Корни

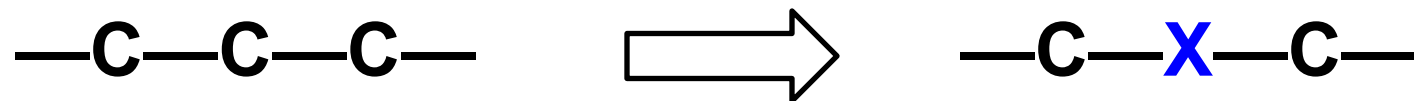
$$\{X_1, X_2, \dots, X_n\}$$



Энергии МО

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

Гетероатомные молекулы в методе МОХ



$$\alpha_c \longrightarrow \alpha_x$$

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

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

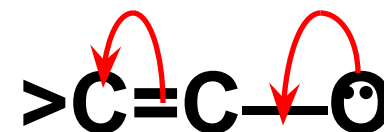
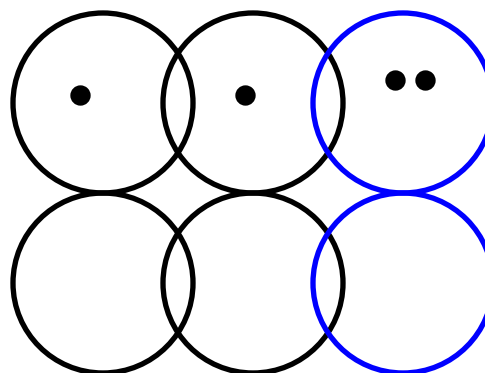
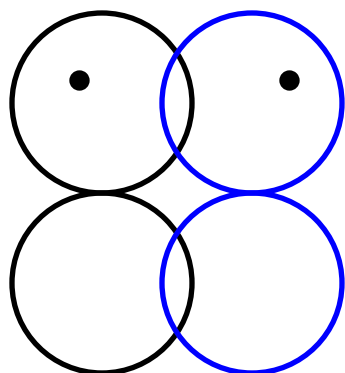
$$\beta_{cx} = K \cdot \beta_{cc}$$

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

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

Система параметров Стрейтвизера

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



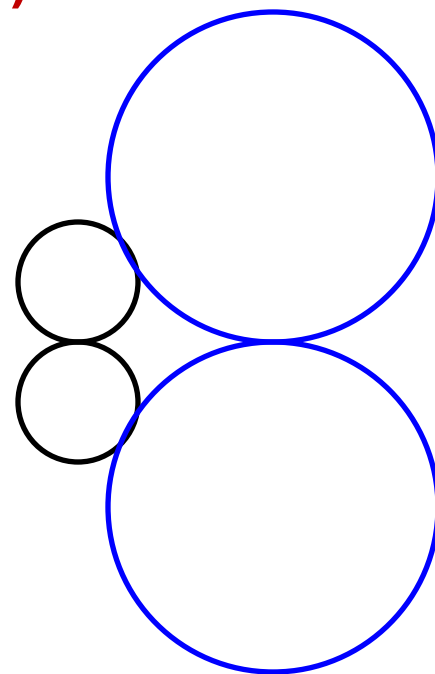
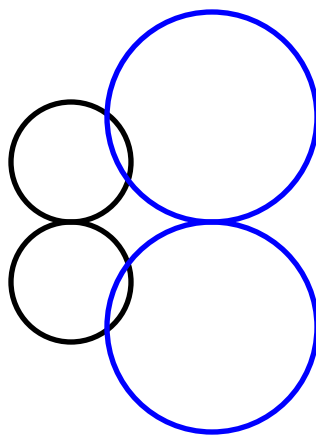
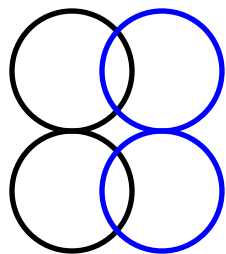
п-π-сопряжение

АТОМ	Тип связи	<i>h</i>	<i>K</i>
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

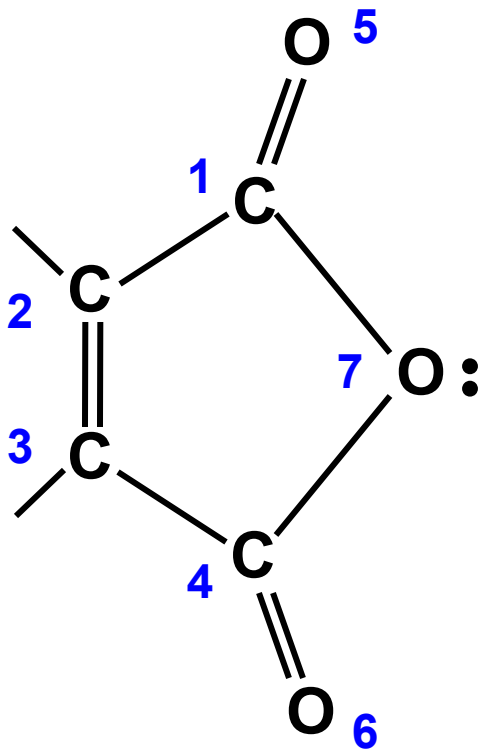
F	>C=C—F:	3.0	0.7
Cl	>C=C—Cl:	2.0	0.4
Br	>C=C—Br:	1.5	0.3
I	>C=C—I:	1.3	0.25

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

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



Малеиновый ангидрид



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

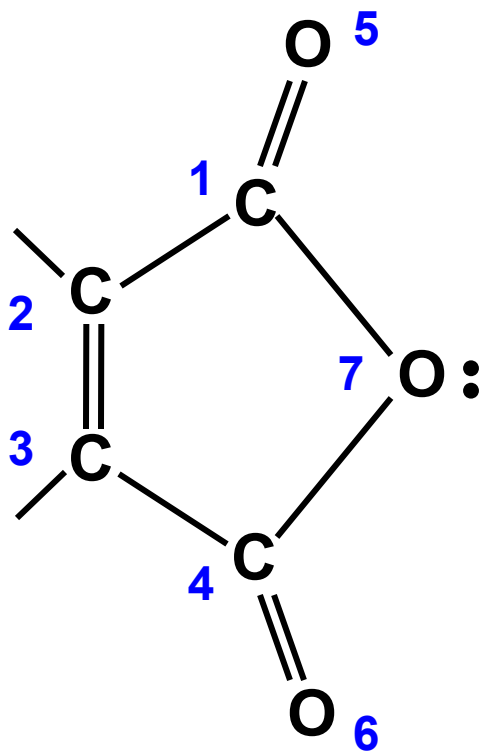
Домашнее задание

Задача 8.1.

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

Алгоритм решения хюккелевской задачи

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



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

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

Условие разрешимости

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



Характеристическое уравнение



Корни

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



Энергии МО

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

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

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

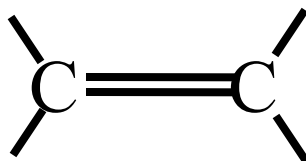


$$\begin{pmatrix} X & 1 & \cdot & 0 \\ 1 & X & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & X \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \\ \cdot \\ C_n \end{pmatrix} = 0$$

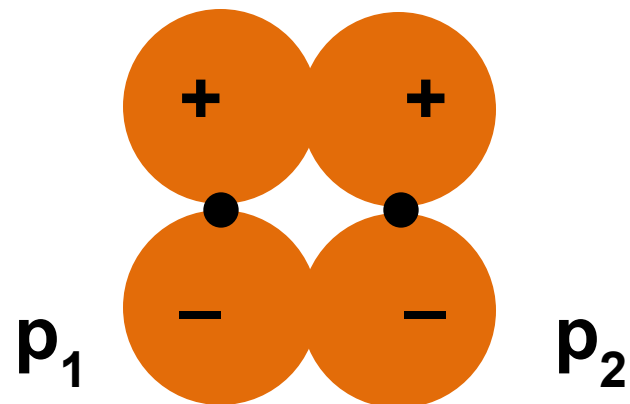
4. Построение МО и корреляционной диаграммы.

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

ЭТИЛЕН



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



Уравнение Хюккеля

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

Энергии МО

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

Характеристическое уравнение

$$X^2 - 1 = 0$$

Корни

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

Уравнение Хюккеля

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

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

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

При $X = X_1 = +1$

$$C_1 + C_2 = 0$$

$$C_1 + C_2 = 0$$

При $X = X_1 = -1$

$$-C_1 + C_2 = 0$$

$$C_1 - C_2 = 0$$

$$C_1 = -C_2$$

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

$$C_1 = C_2$$

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

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

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

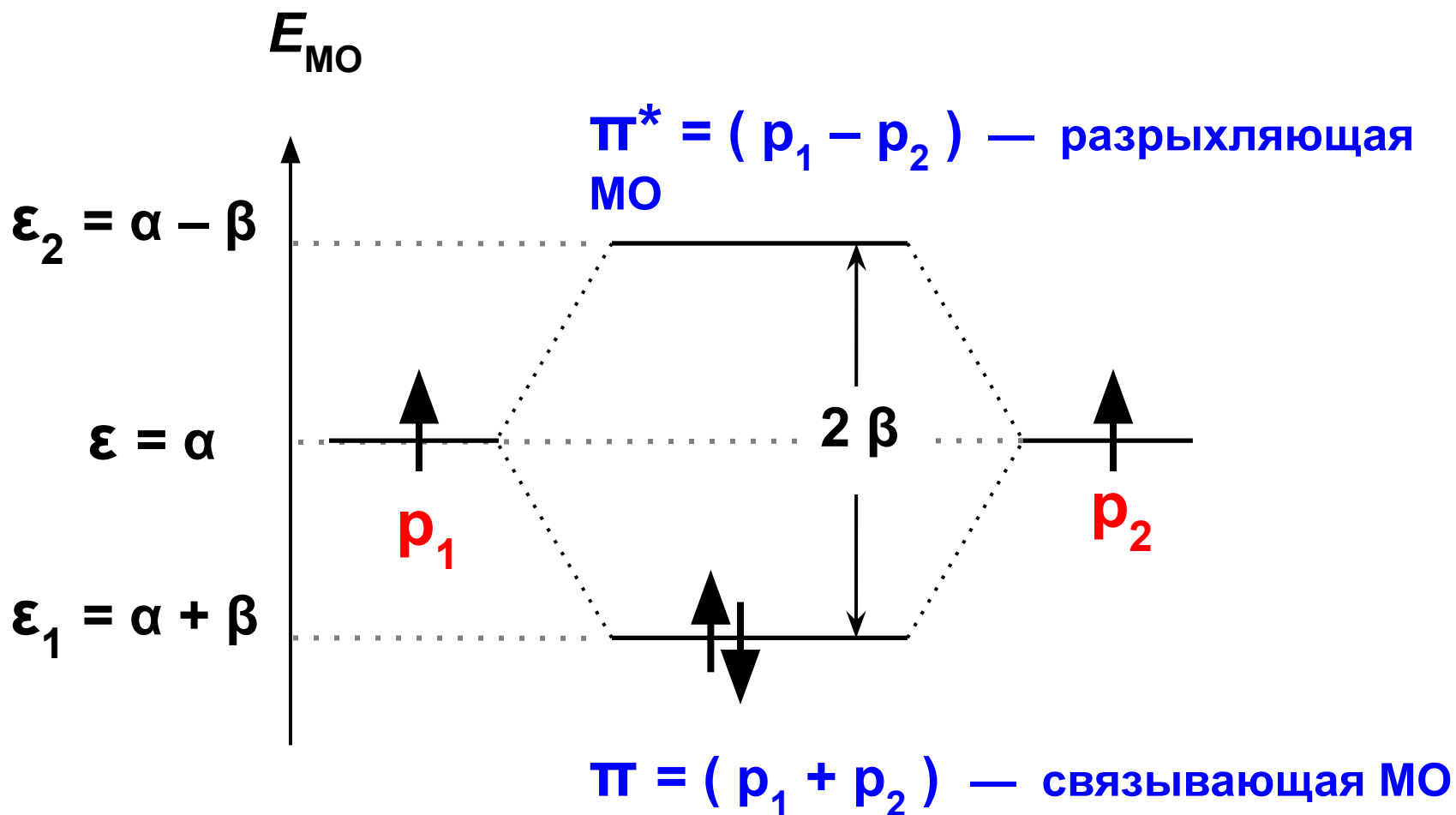
$$\begin{bmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,707 & -0,707 \\ 0,707 & 0,707 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \end{bmatrix}$$

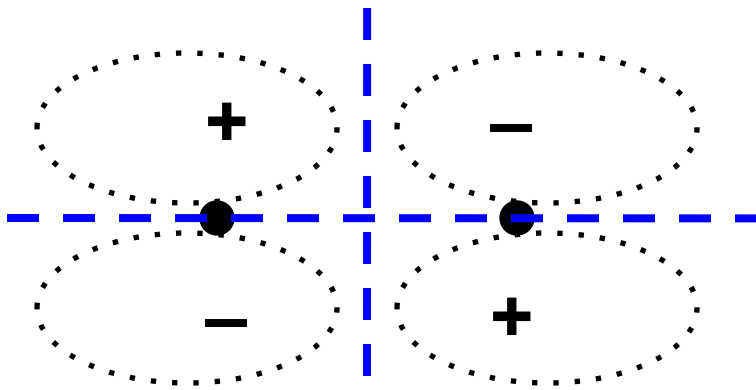
МО

Атомно-
молекулярная
матрица

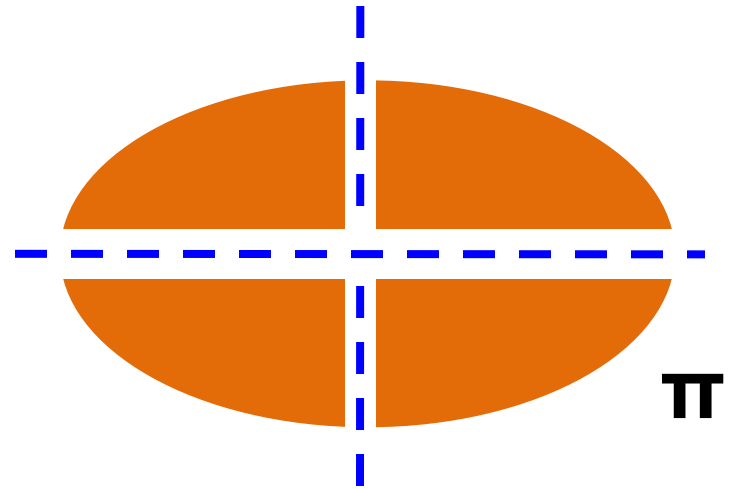
АО

Корреляционная диаграмма

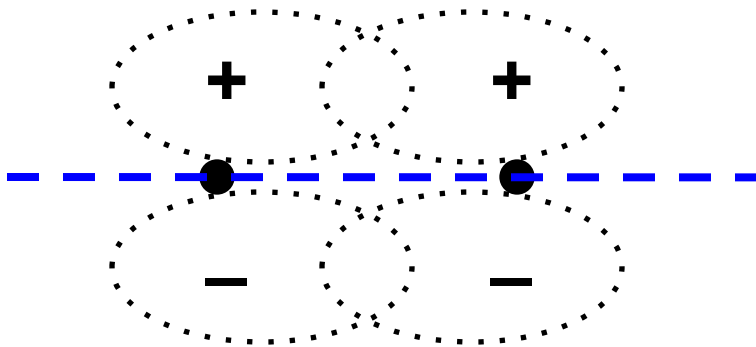




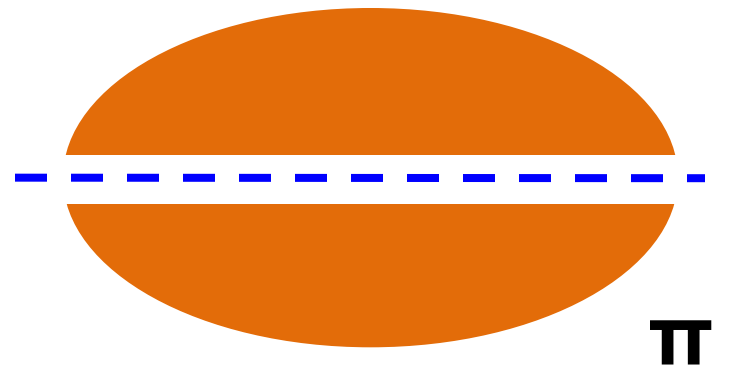
Орбиталь π^*



Электронное облако π^*



Орбиталь π



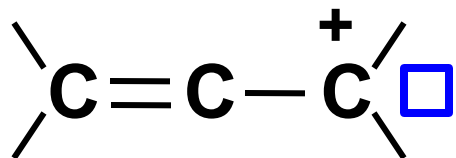
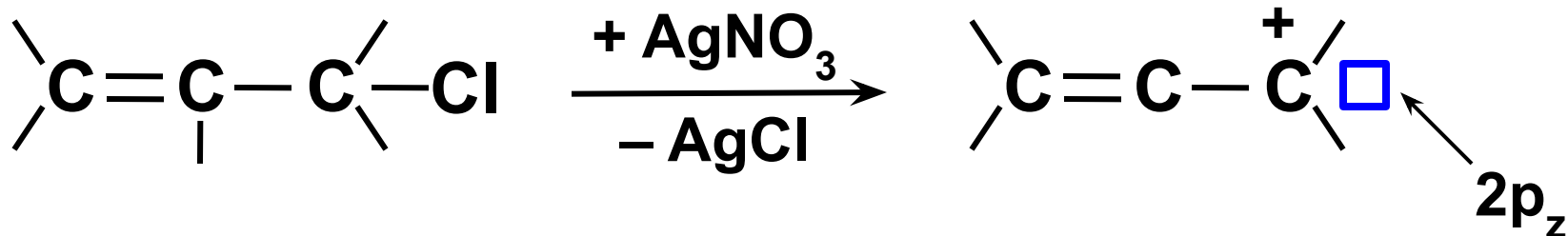
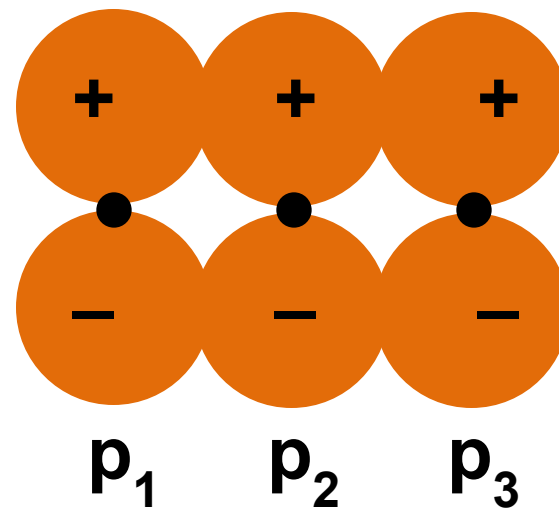
Электронное облако π_1

АЛЛИЛ

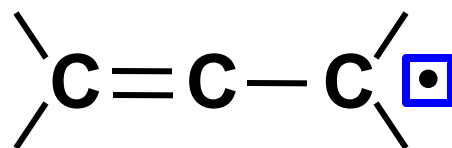
$$\pi_1 = C_{11} p_1 + C_{12} p_2 + C_{13} p_3$$

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

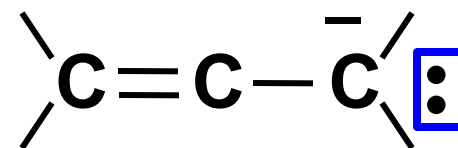
$$\pi_3 = C_{31} p_1 + C_{32} p_2 + C_{33} p_3$$



Аллил-катион



Аллил-радикал



Аллил-анион

Уравнение Хюккеля

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

Характеристическое уравнение

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

Энергии МО

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

$$\varepsilon_2 = \alpha$$

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

Корни

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

$$X_2 = 0$$

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

Уравнение Хюккеля

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

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

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

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

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

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

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

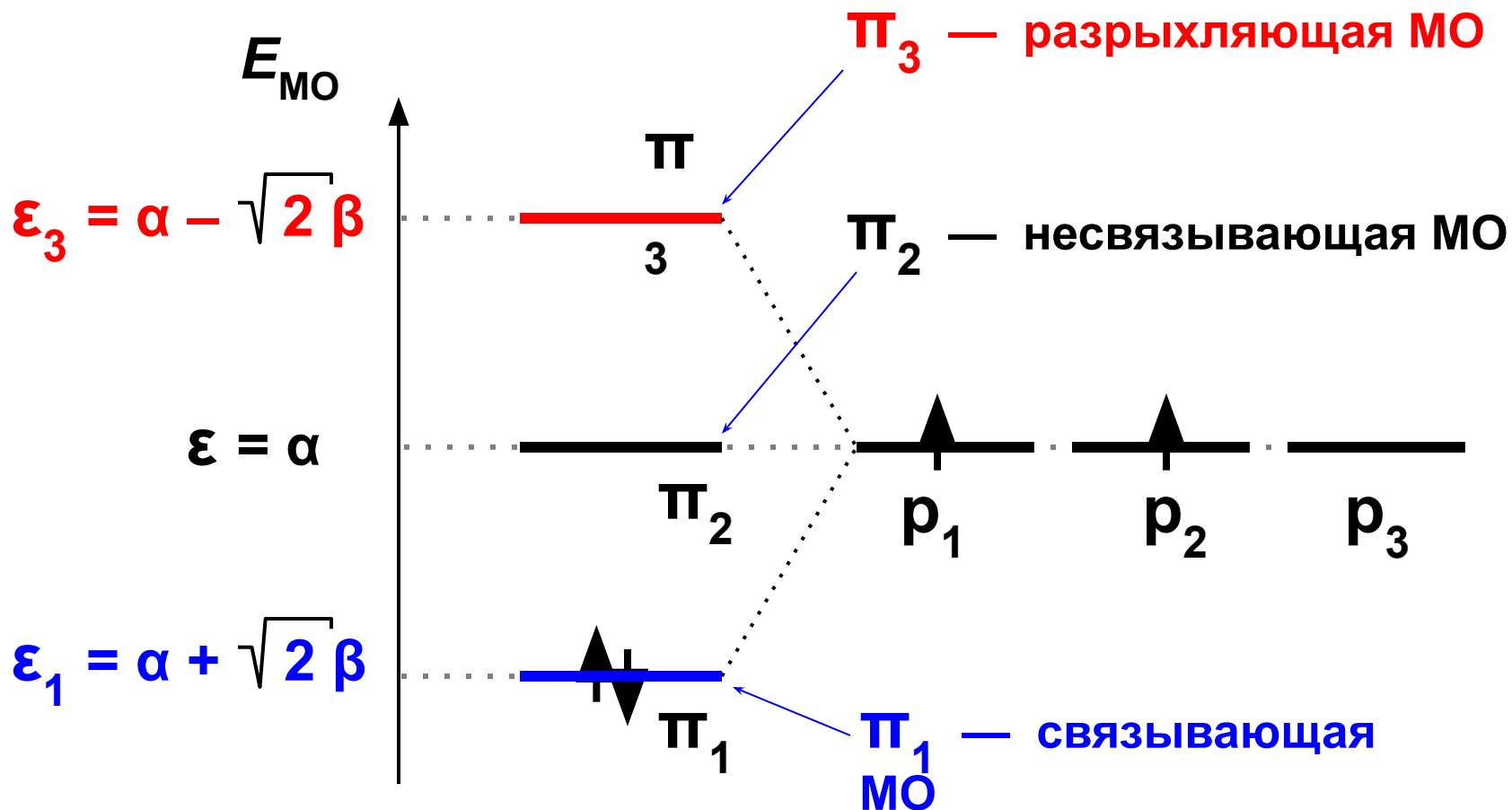
$$\boldsymbol{\varepsilon}_2 = \alpha$$

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

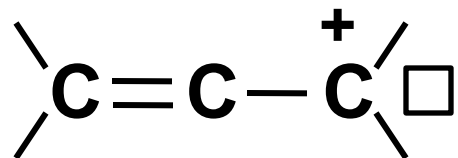
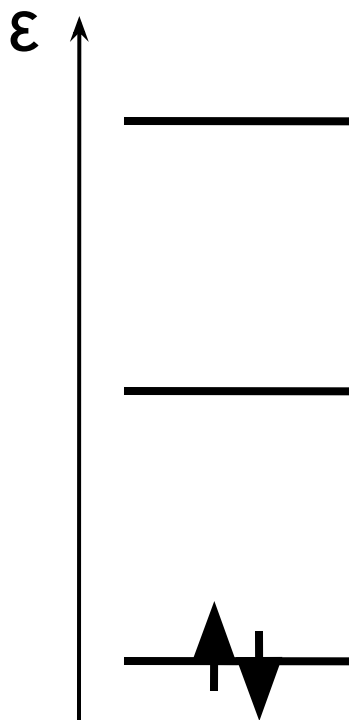
$$\boldsymbol{\varepsilon}_1 = \alpha + \sqrt{2} \beta$$

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

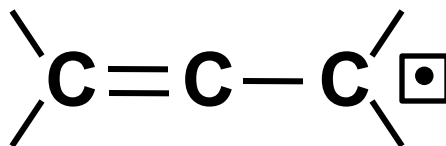
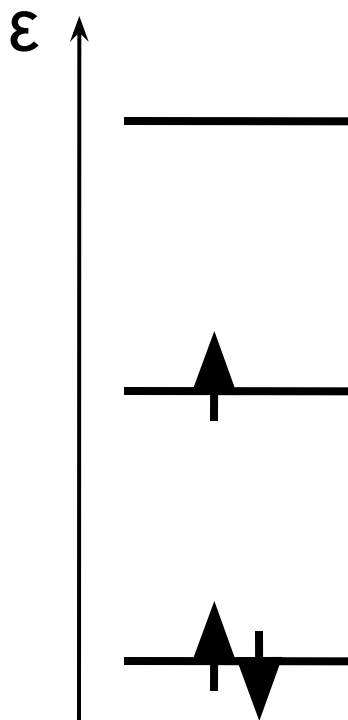
Корреляционная диаграмма



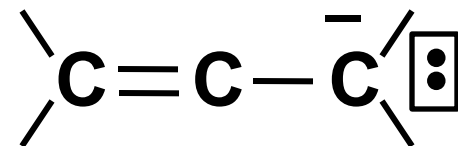
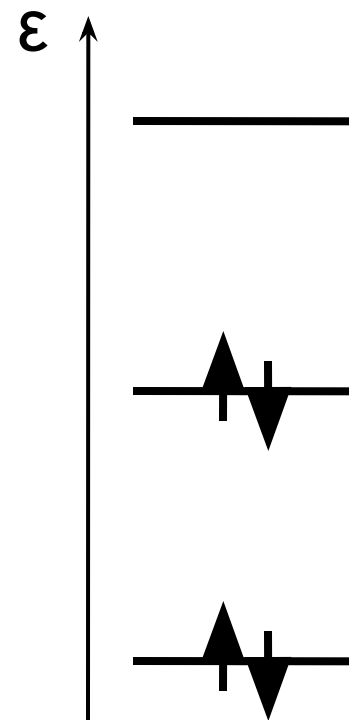
Электронные конфигурации



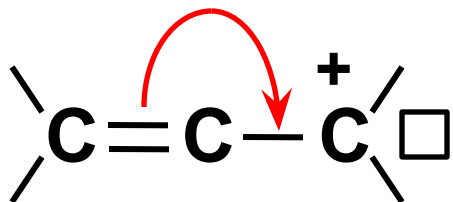
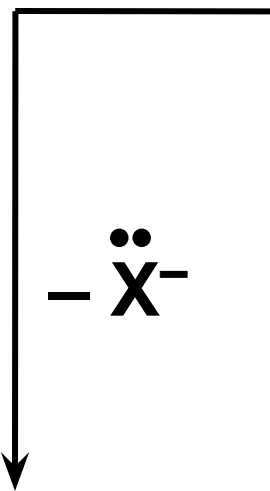
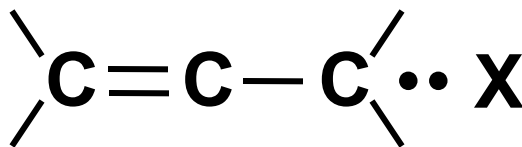
Аллил-катион



Аллил-радикал

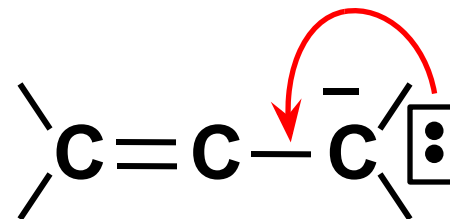
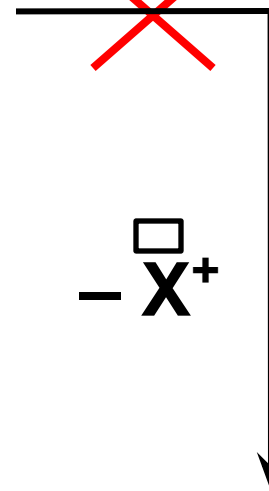


Аллил-анион



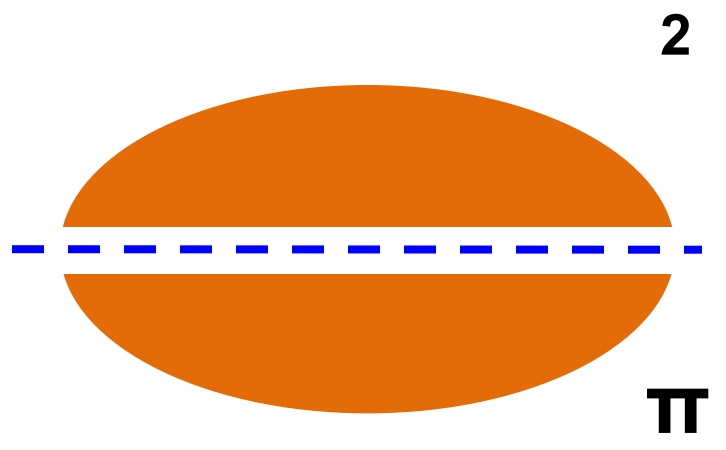
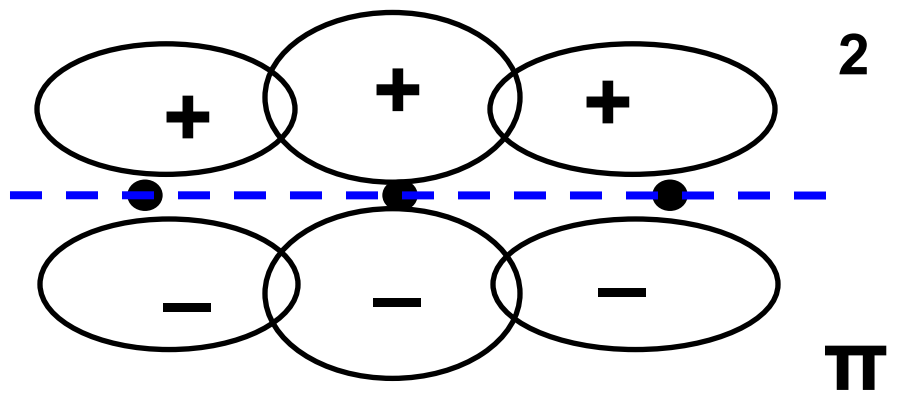
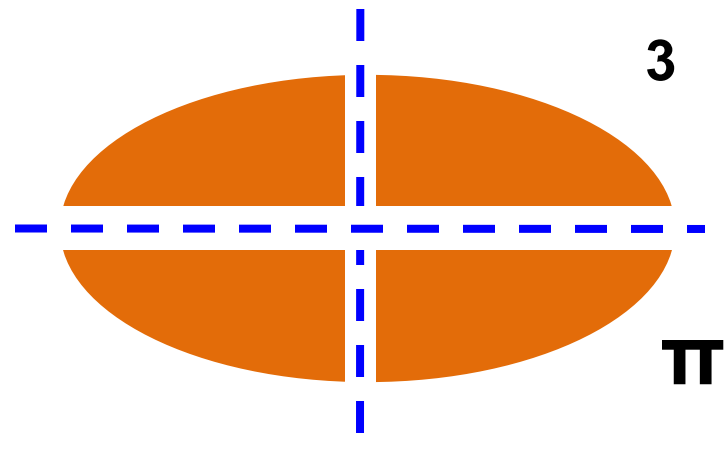
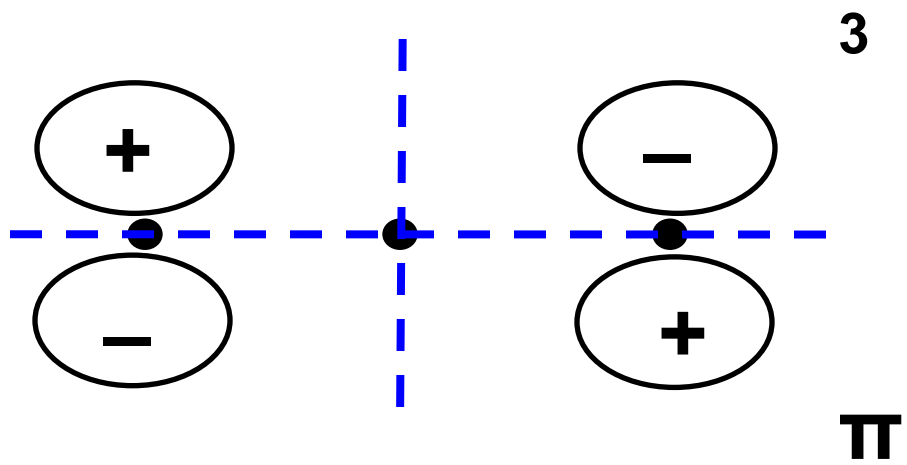
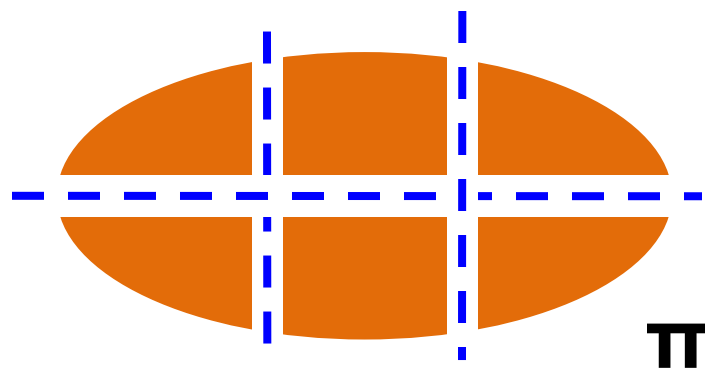
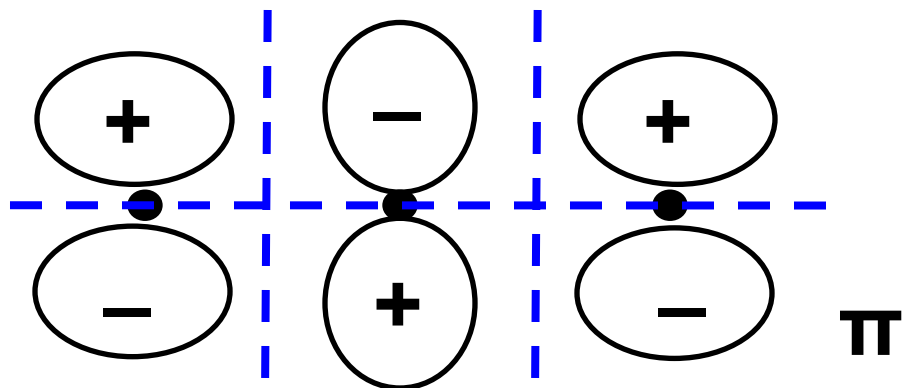
Аллил-катион

p-π-сопряжение



Аллил-анион

n-π-сопряжение



3

3

π

π

2

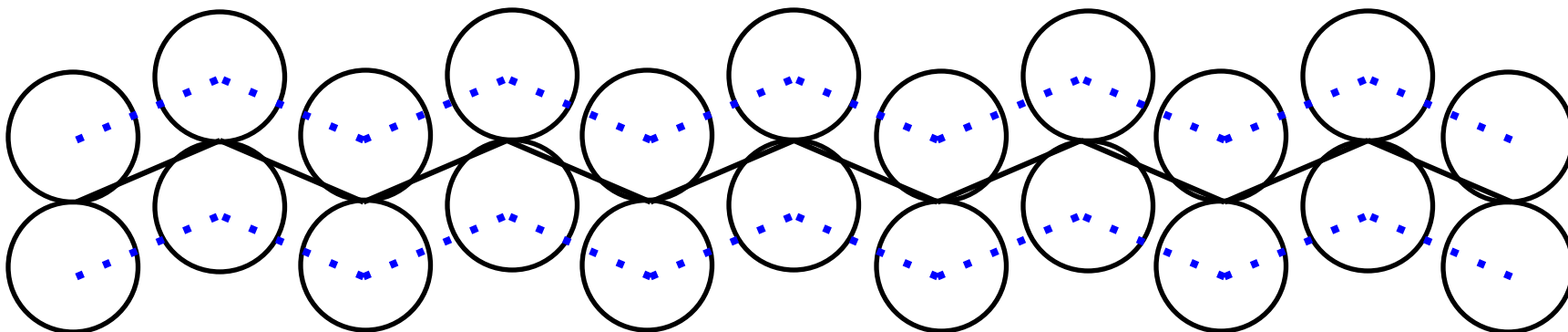
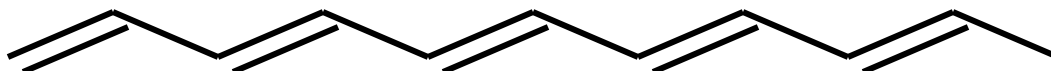
2

π

π

Общие решения

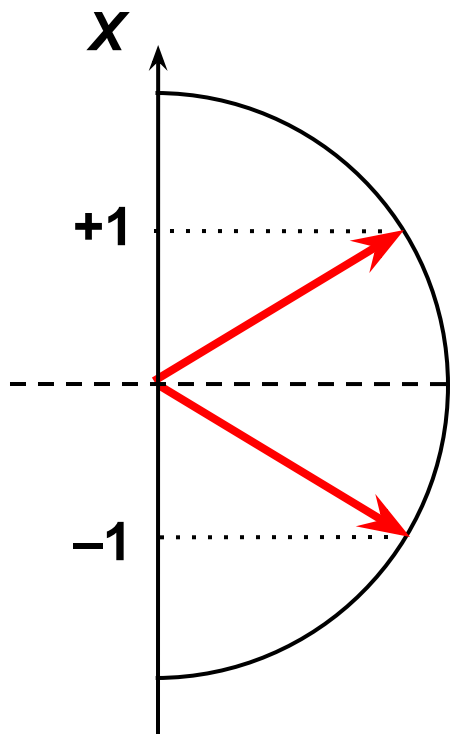
ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИЕНЫ



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

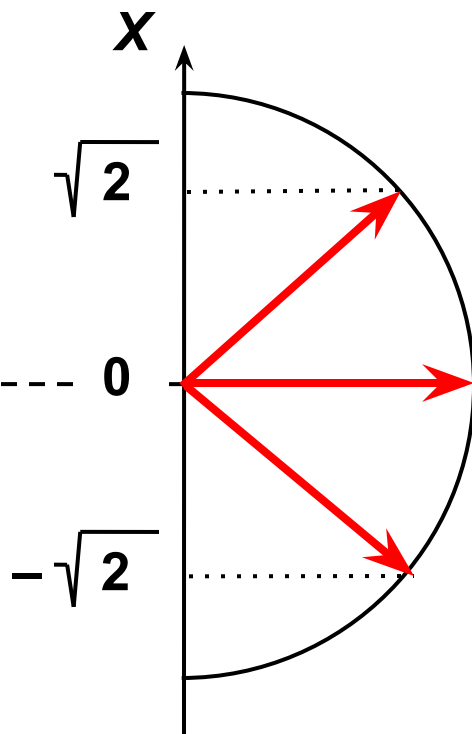
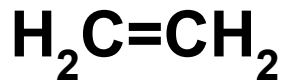
k — номер МО

N — число атомов в цепи



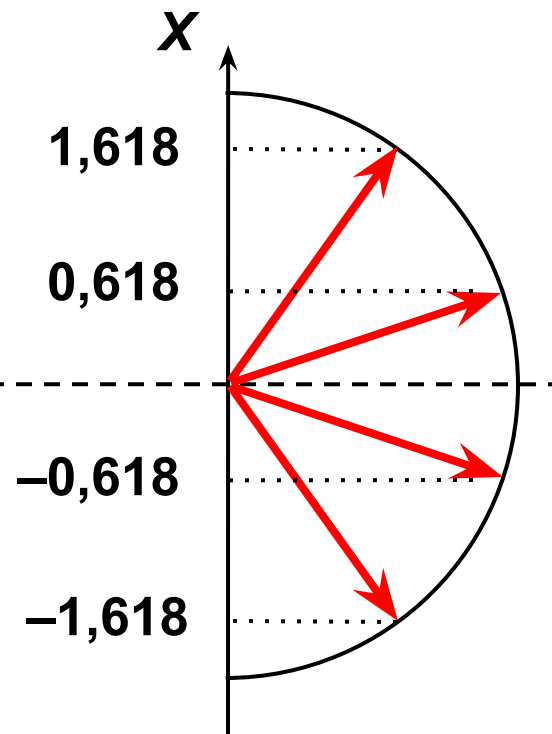
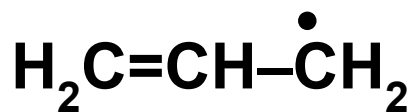
$N = 2$

Этилен



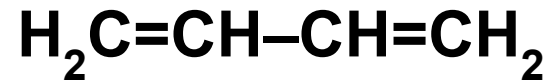
$N = 3$

Аллил-радикал

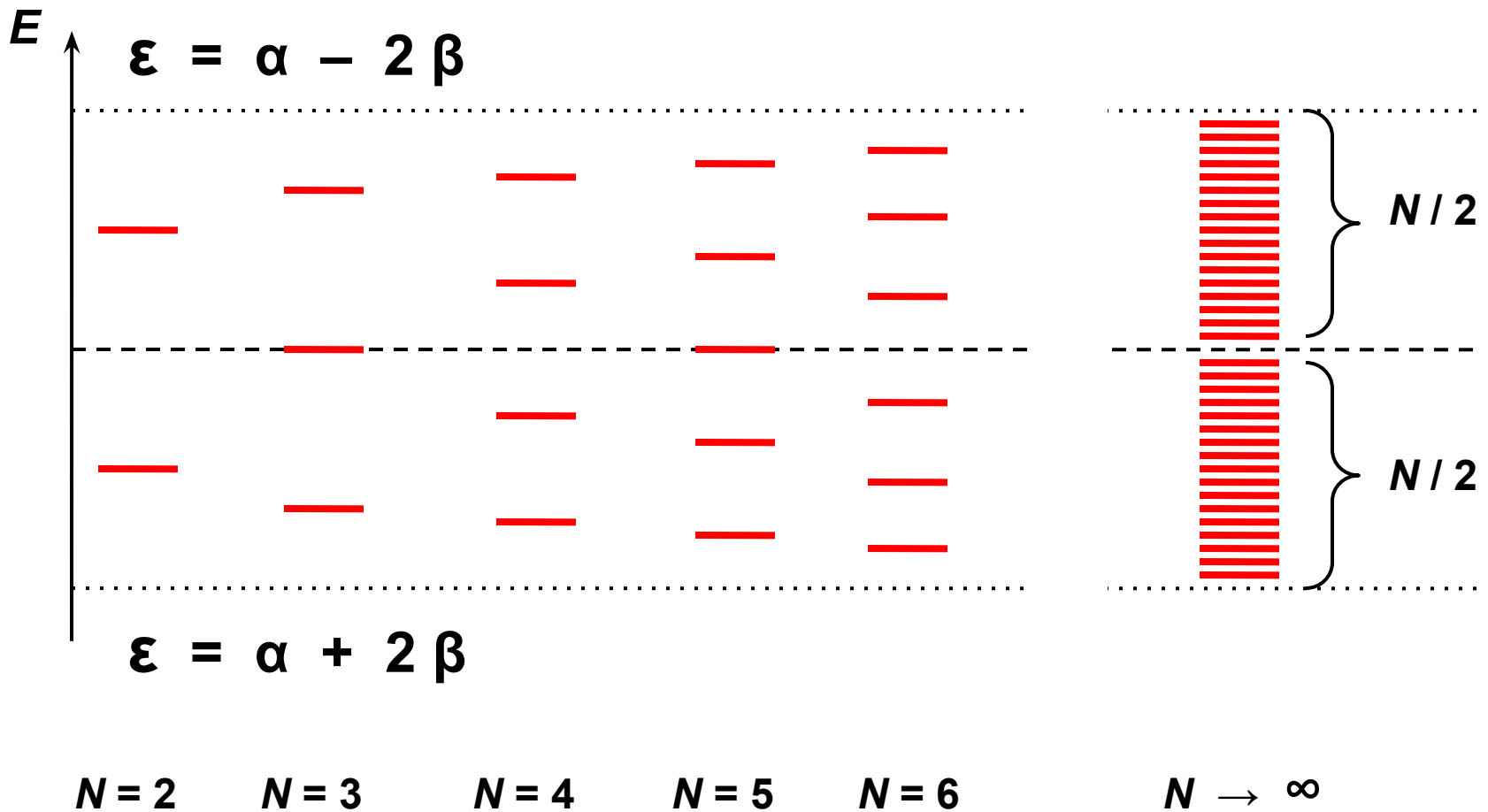


$N = 4$

Бутадиен



Линейные полиены

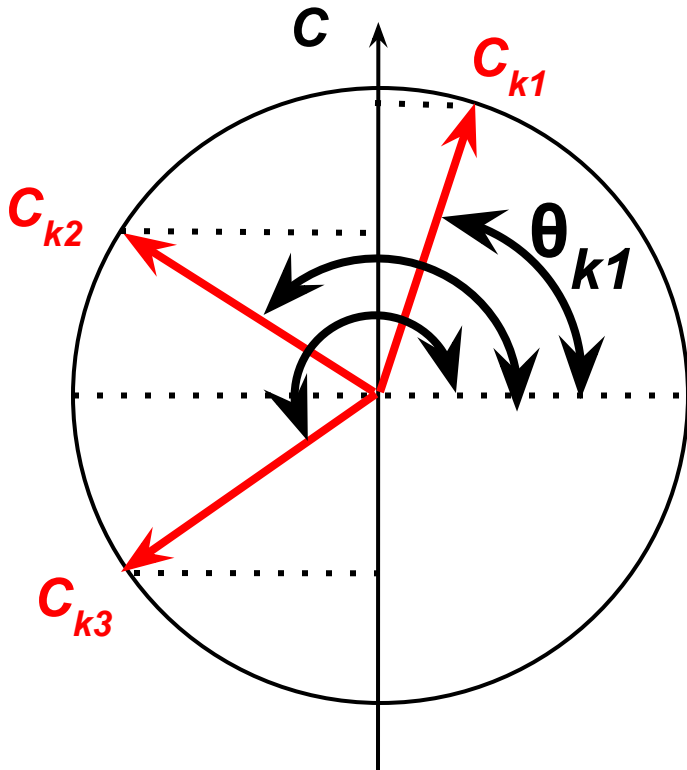


При больших N образуются две энергетические зоны, разделенные узкой щелью (полупроводниковая структура)

Коэффициенты МО

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

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



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

Для МО № k :

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

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

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

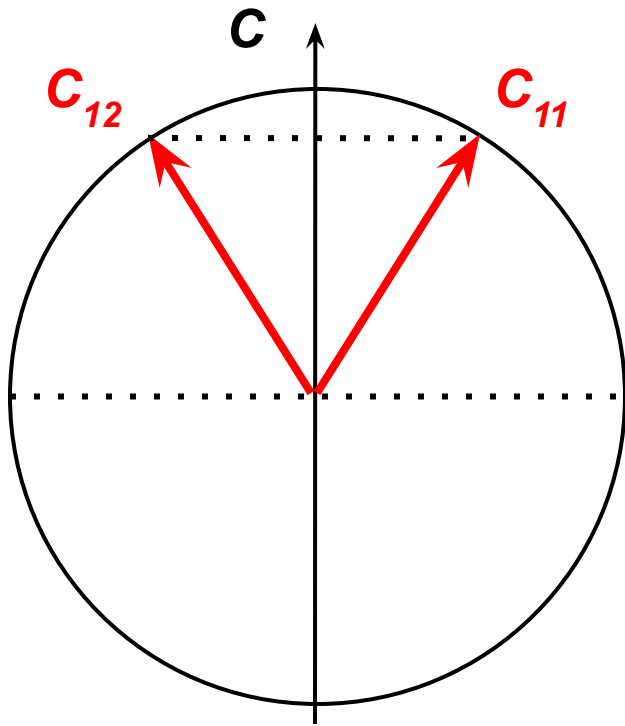
$$C_{11} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sin (\pi/3) = 0,707$$

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

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

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

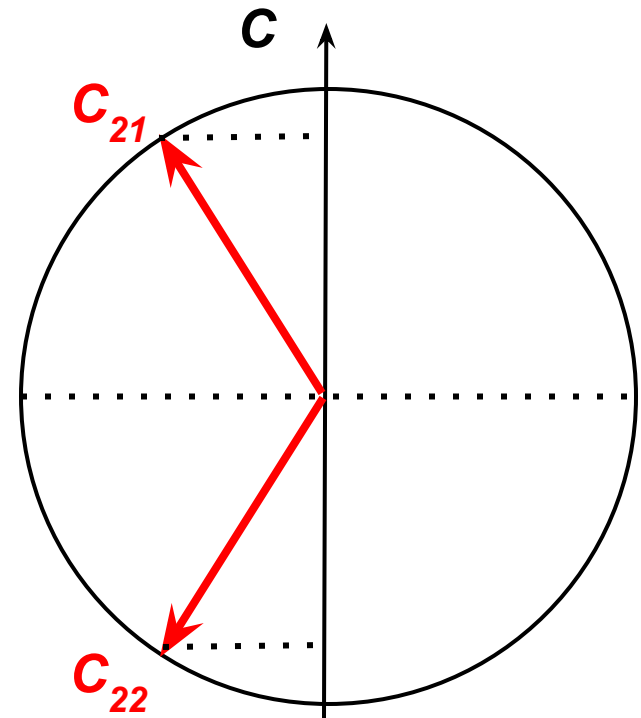
Этилен
($N = 2$)



МО № 1 ($k = 1$)

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

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



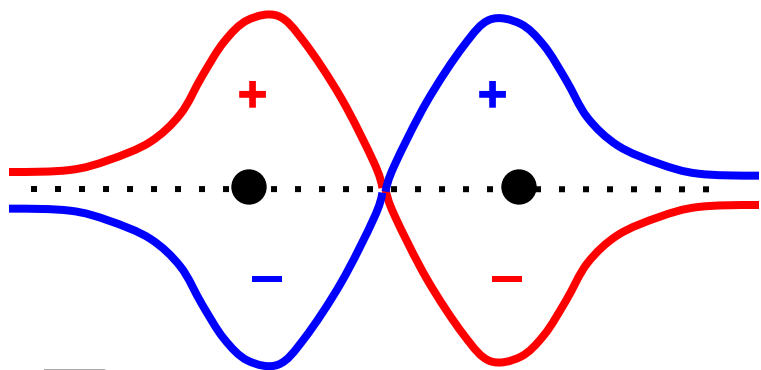
МО № 2 ($k = 2$)

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

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

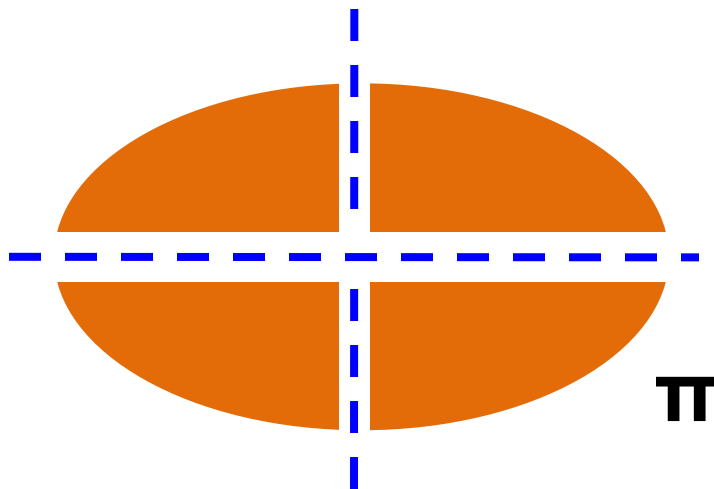
$$\pi_1 = 1/\sqrt{2} (p_1 + p_2)$$

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



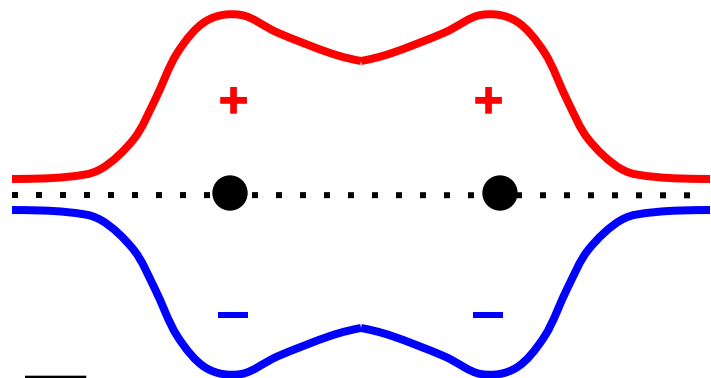
π

2



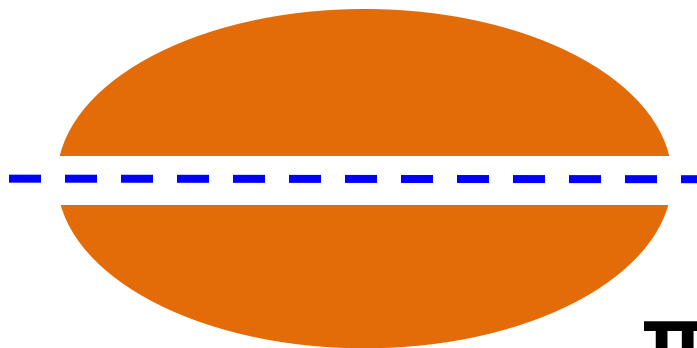
π

Электронное облако²



π

1



π

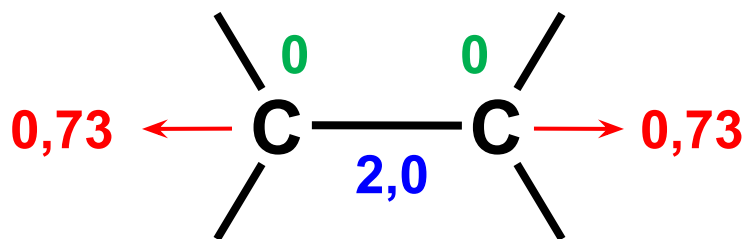
Электронное облако₁

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

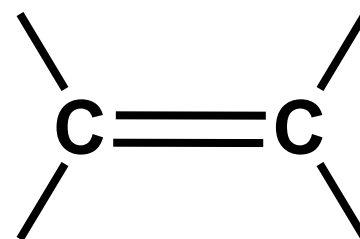
$$N_1 = 2 \cdot (0,707)^2 + 0 \cdot (0,707)^2 =$$

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

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

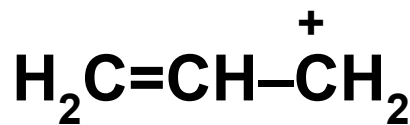
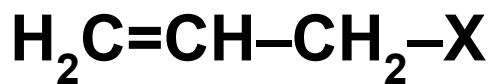


Молекулярная
диаграмма



Классическая
структурная формула

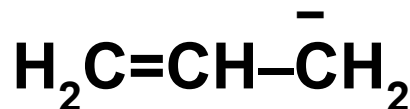
Аллил
($N = 3$)



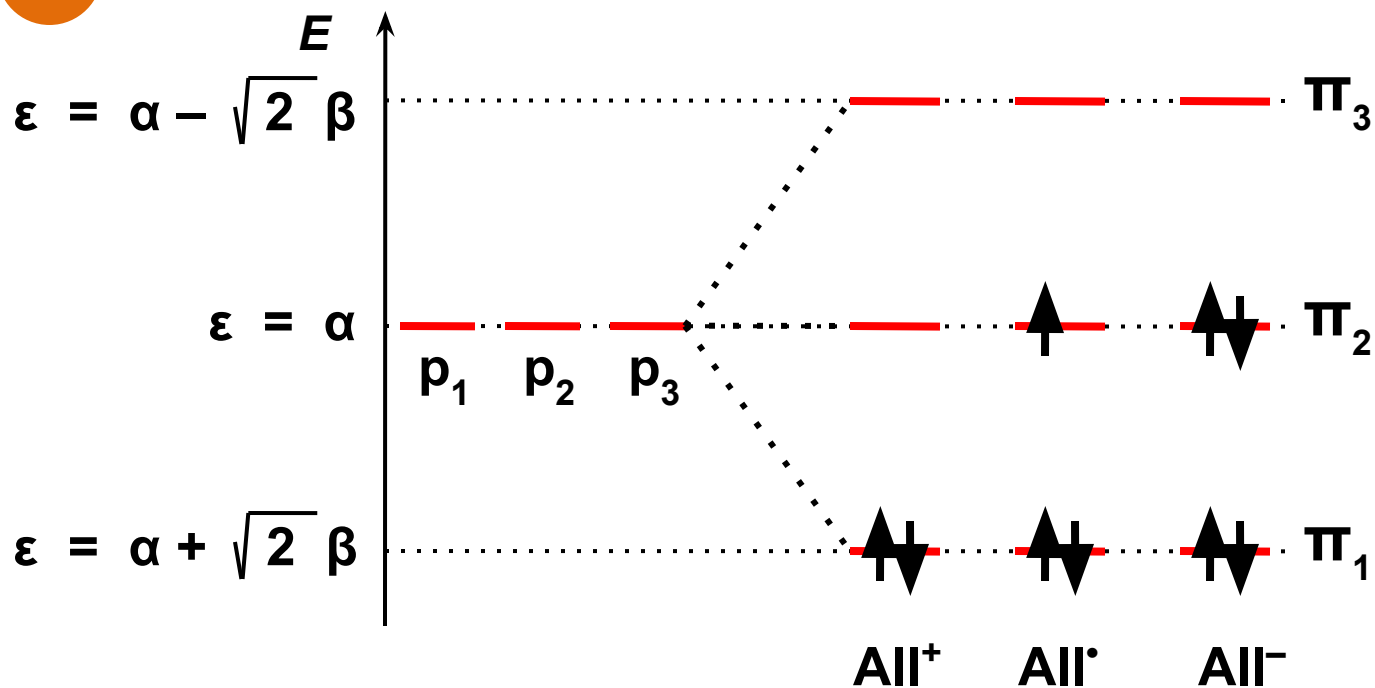
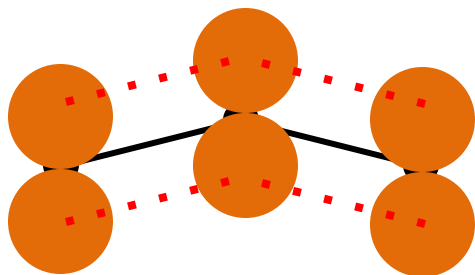
Аллил-катион

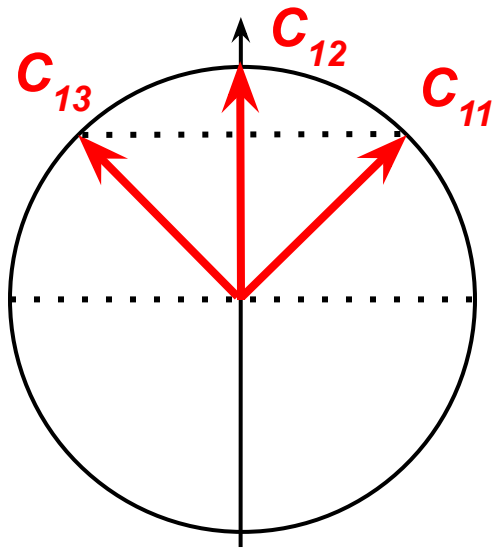


Аллил-радикал



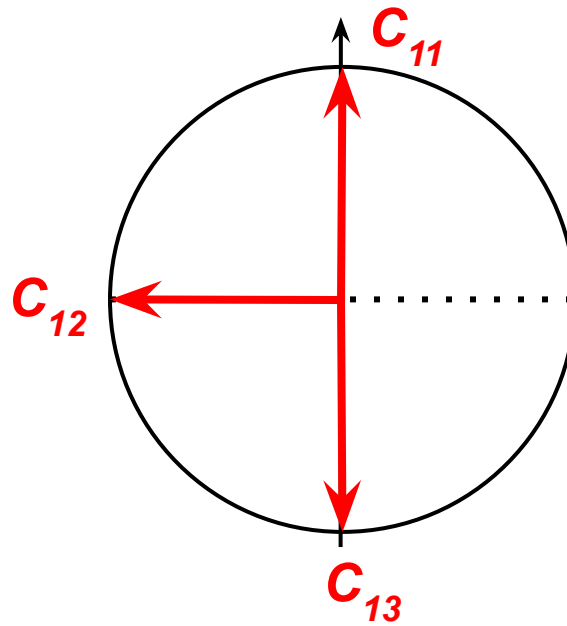
Аллил-анион





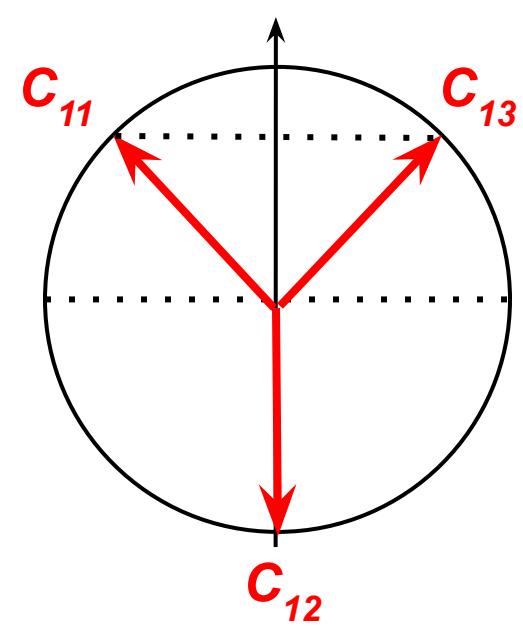
$k = 1$

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



$k = 2$

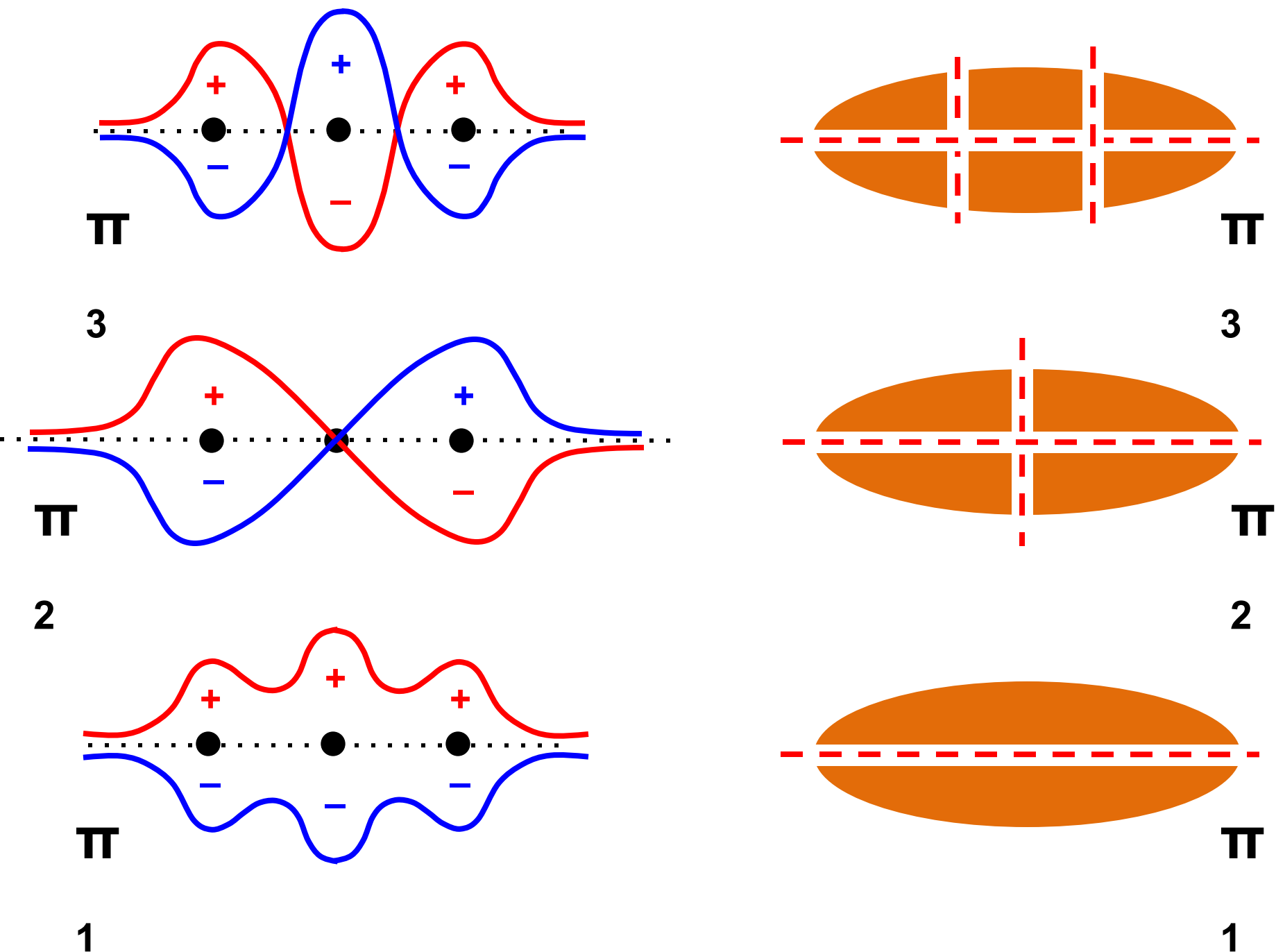
$90^\circ; 180^\circ; 270^\circ$



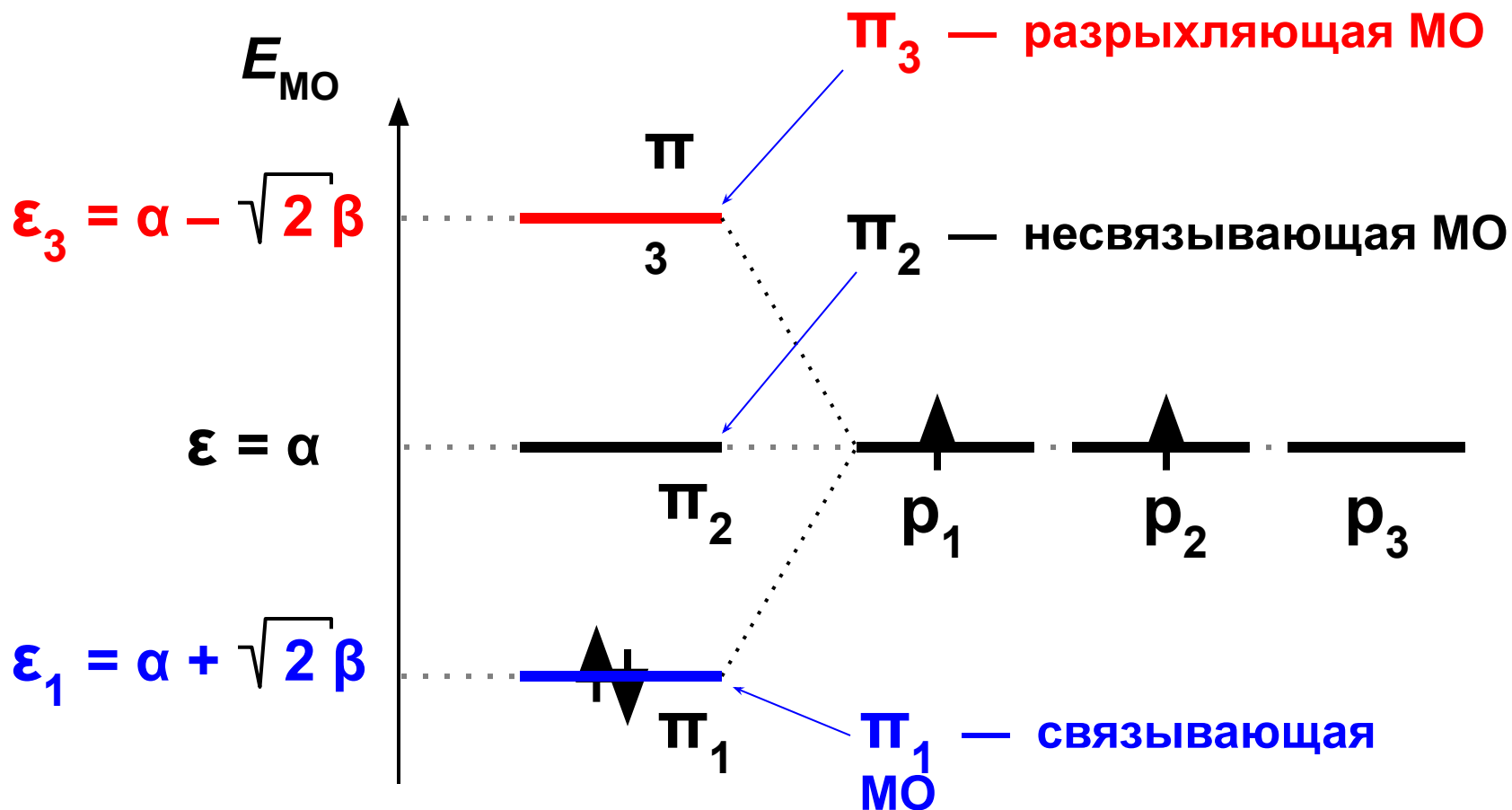
$k = 3$

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

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



Корреляционная диаграмма



Аллил-катион AlI^+

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

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

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

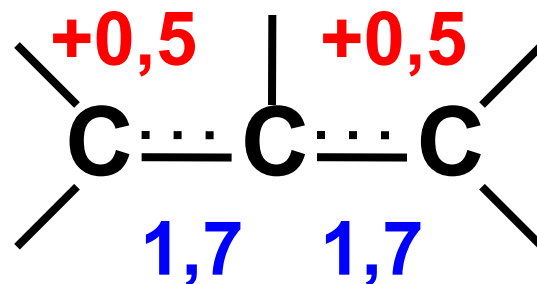
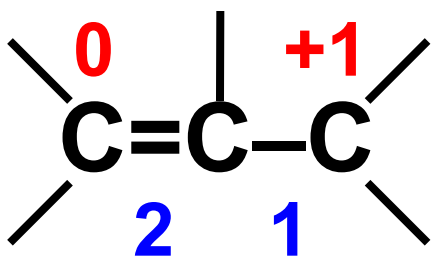
$$N_3 = 2 \cdot (0,5)^2 + 0 \cdot (-0,707)^2 + 0 \cdot (0,5)^2 = 0,5$$

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

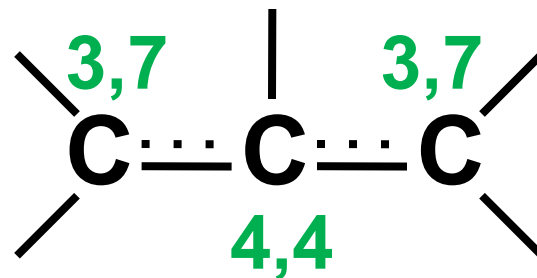
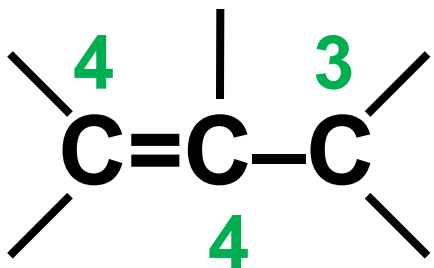
$$P_{23} = 2 \cdot (0,707)(0,5) + 0 \cdot (0)(-0,707) + 0 \cdot (-0,707)(0,5) =$$
$$0,707$$

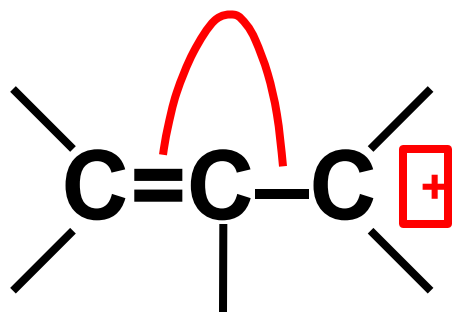
$$PQ = \begin{pmatrix} 0,500 & 0,707 & 0,000 \\ 0,707 & 1,000 & 0,707 \\ 0,000 & 0,707 & 0,500 \end{pmatrix}$$

Заряды атомов и порядки связей

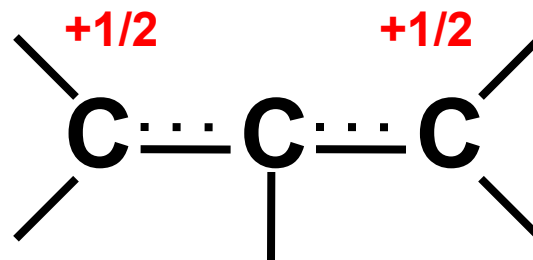


Валентности атомов

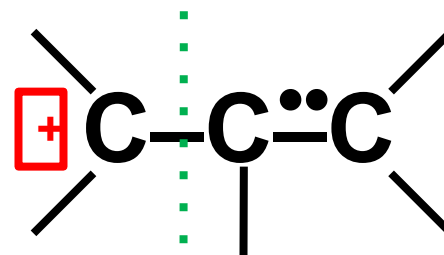
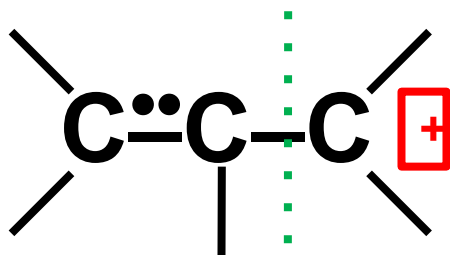




p,π-сопряжение



Мезо-форма



Резонансные формы

Аллил-радикал $\text{AlI}\cdot$

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

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

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

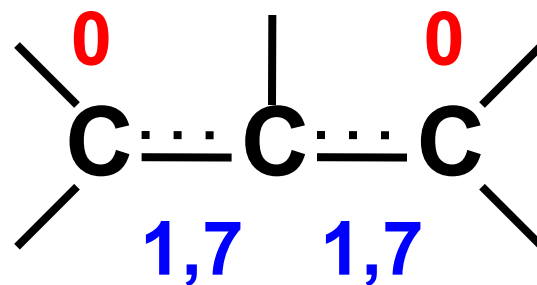
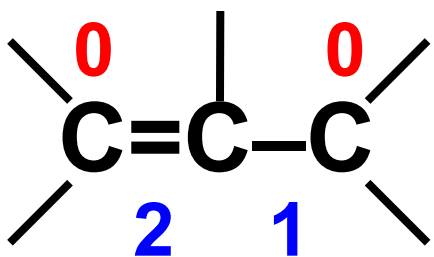
$$N_3 = 2 \cdot (0,5)^2 + 1 \cdot (-0,707)^2 + 0 \cdot (0,5)^2 = 1,0$$

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

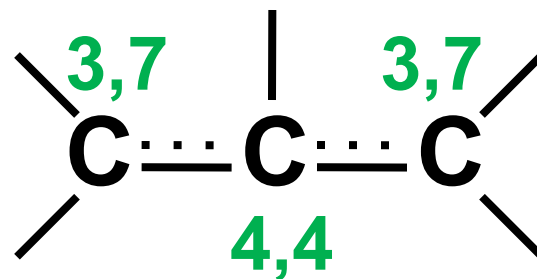
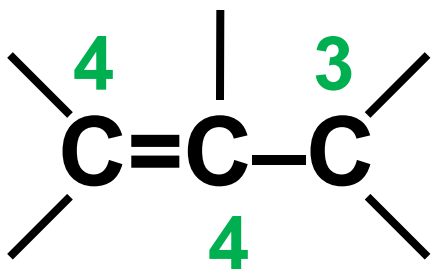
$$P_{23} = 2 \cdot (0,707)(0,5) + 1 \cdot (0)(-0,707) + 0 \cdot (-0,707)(0,5) = 0,707$$

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

Заряды атомов и порядки связей



Валентности атомов



Аллил-анион All^-

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

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

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

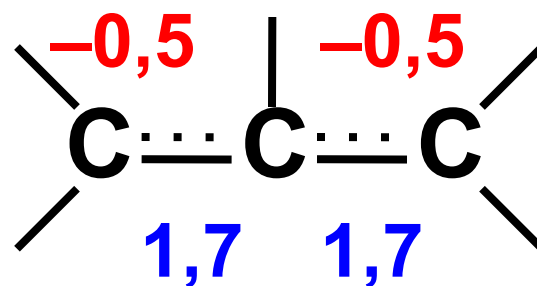
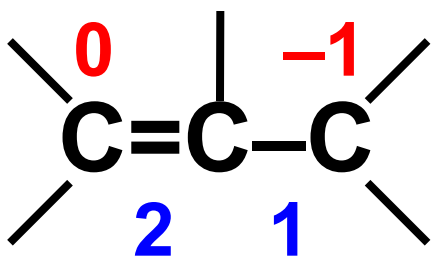
$$N_3 = 2 \cdot (0,5)^2 + 2 \cdot (-0,707)^2 + 0 \cdot (0,5)^2 = 1,5$$

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

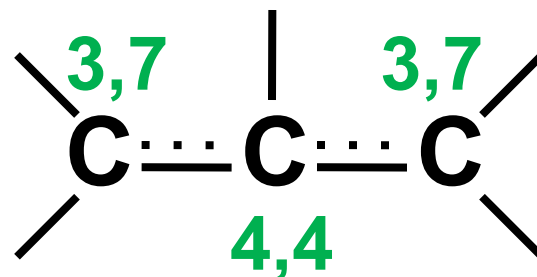
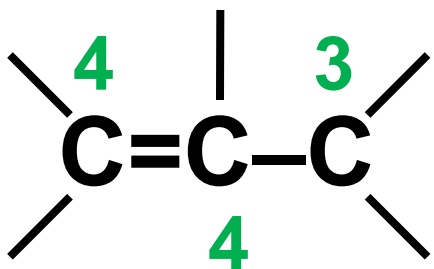
$$P_{23} = 2 \cdot (0,707)(0,5) + 2 \cdot (0)(-0,707) + 0 \cdot (-0,707)(0,5) = 0,707$$

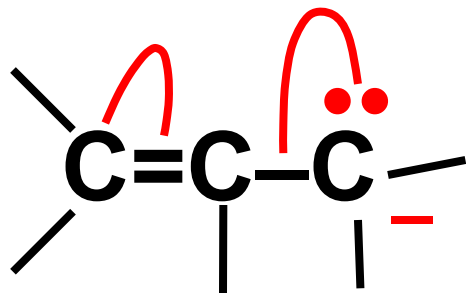
$$PQ = \begin{pmatrix} 1,500 & 0,707 & 0,000 \\ 0,707 & 1,000 & 0,707 \\ 0,000 & 0,707 & 1,500 \end{pmatrix}$$

Заряды атомов и порядки связей

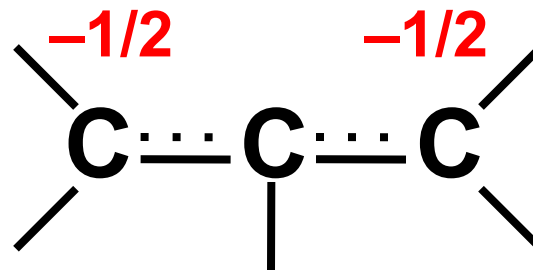


Валентности атомов

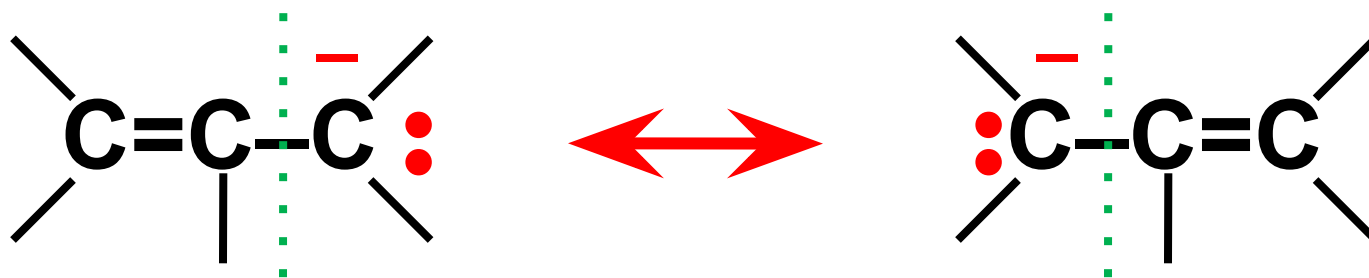




***n,π*-сопряжение**

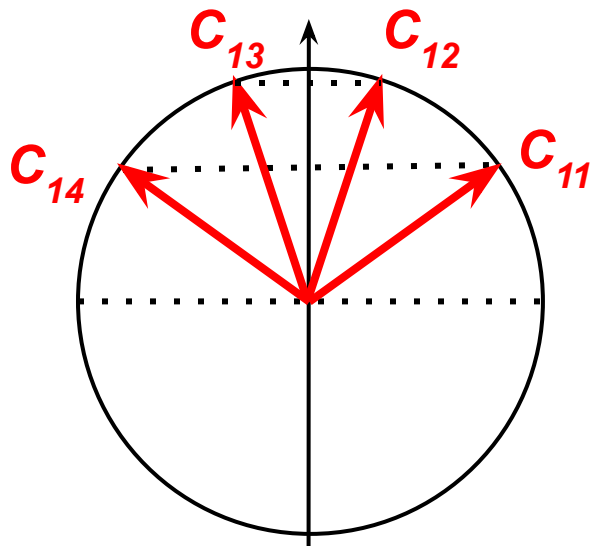
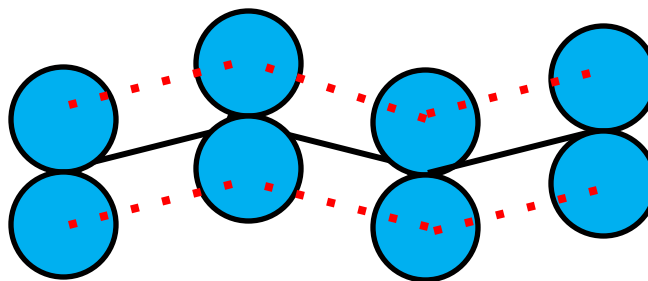


Мезо-форма



Резонансные формы

Бутадиен ($N = 4$)

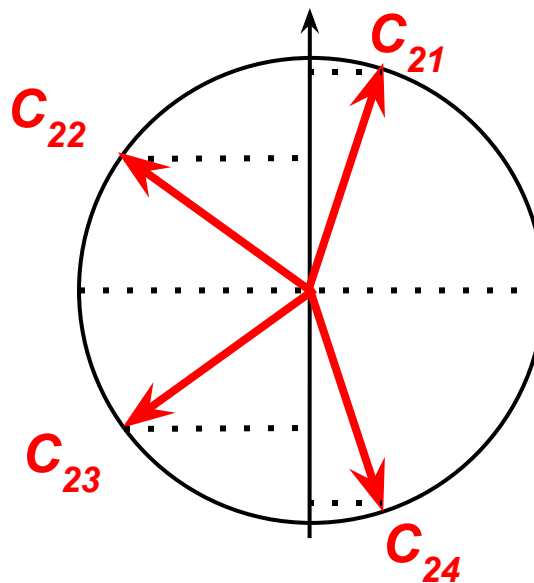


$k = 1$

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

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

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

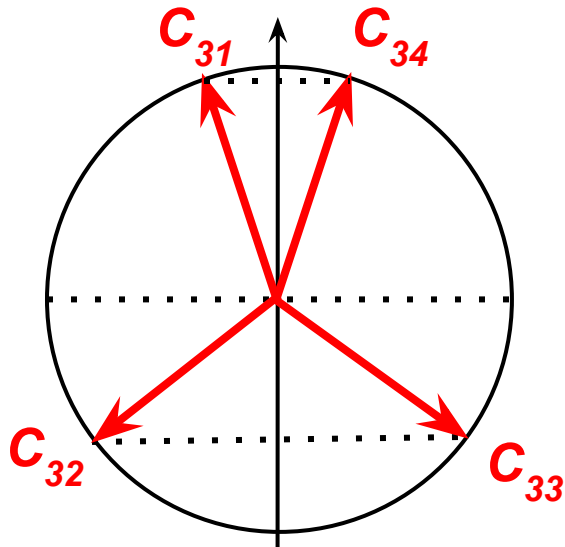


$k = 2$

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

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

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

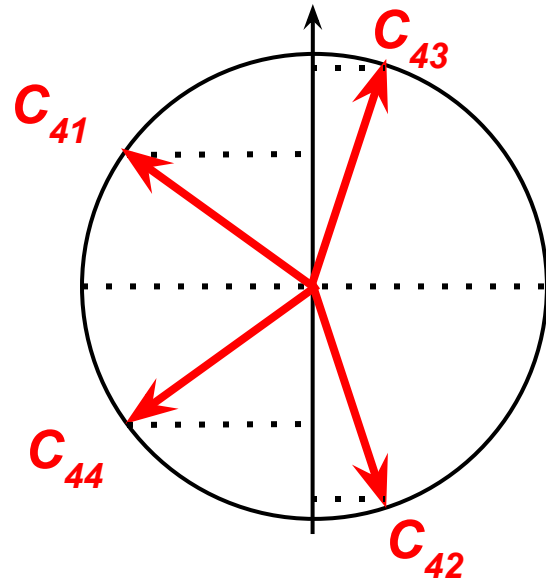


$$k = 3$$

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

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

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



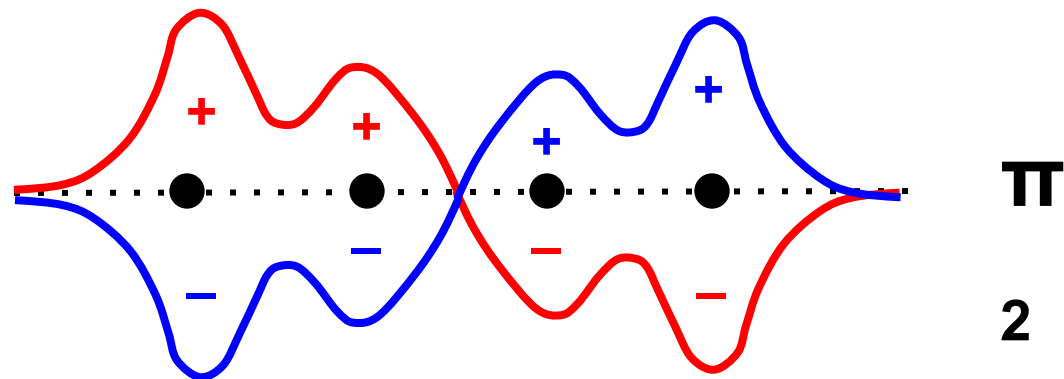
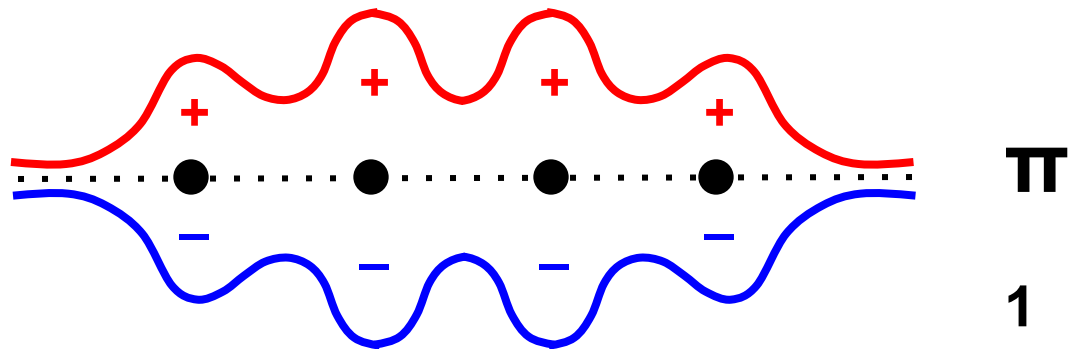
$$k = 4$$

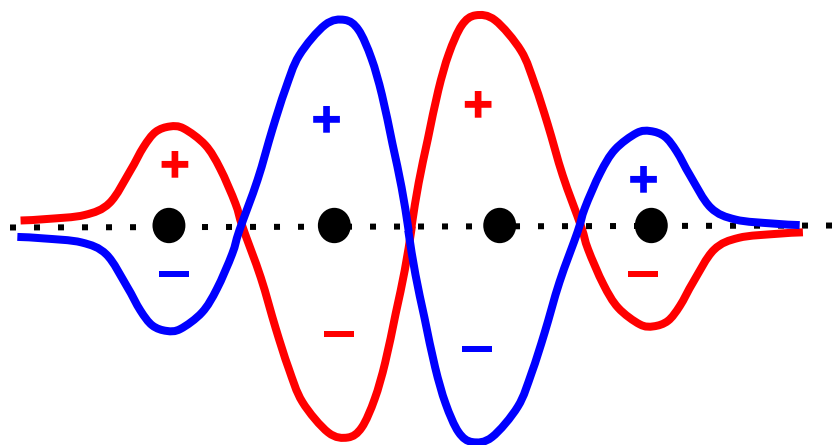
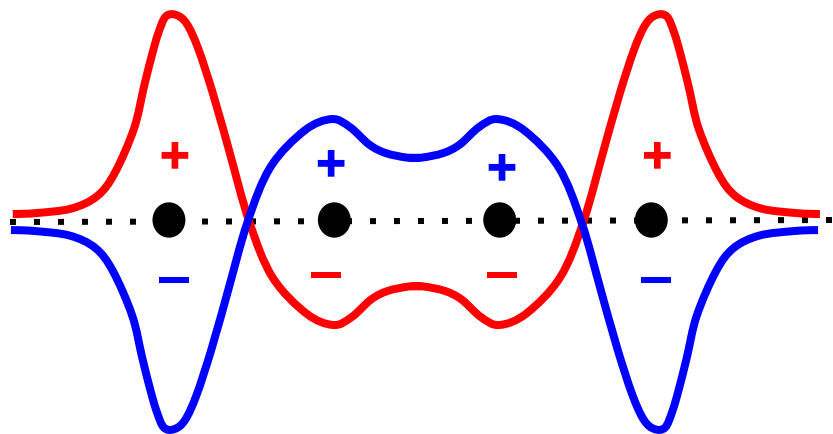
$$144^\circ; 288^\circ; 432^\circ; 576^\circ$$

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

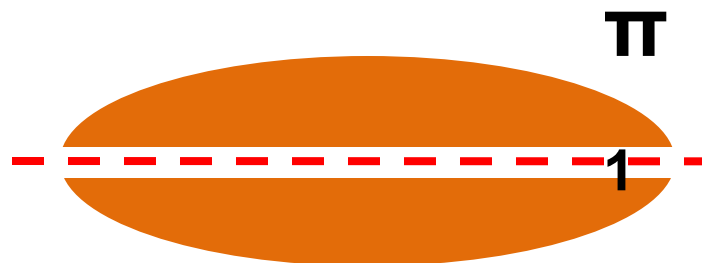
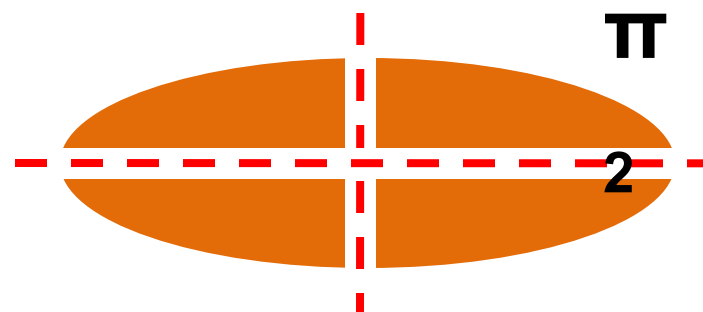
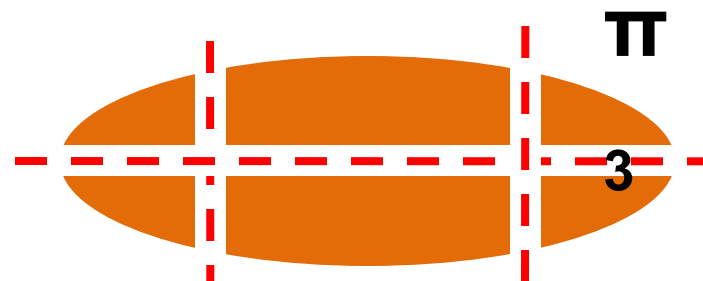
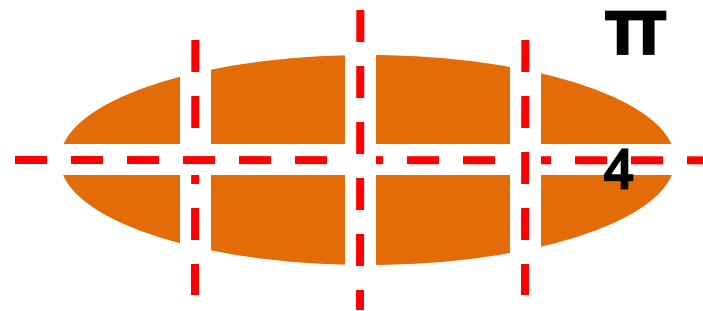
$$C_{42} = -C_{43} = -0,602$$

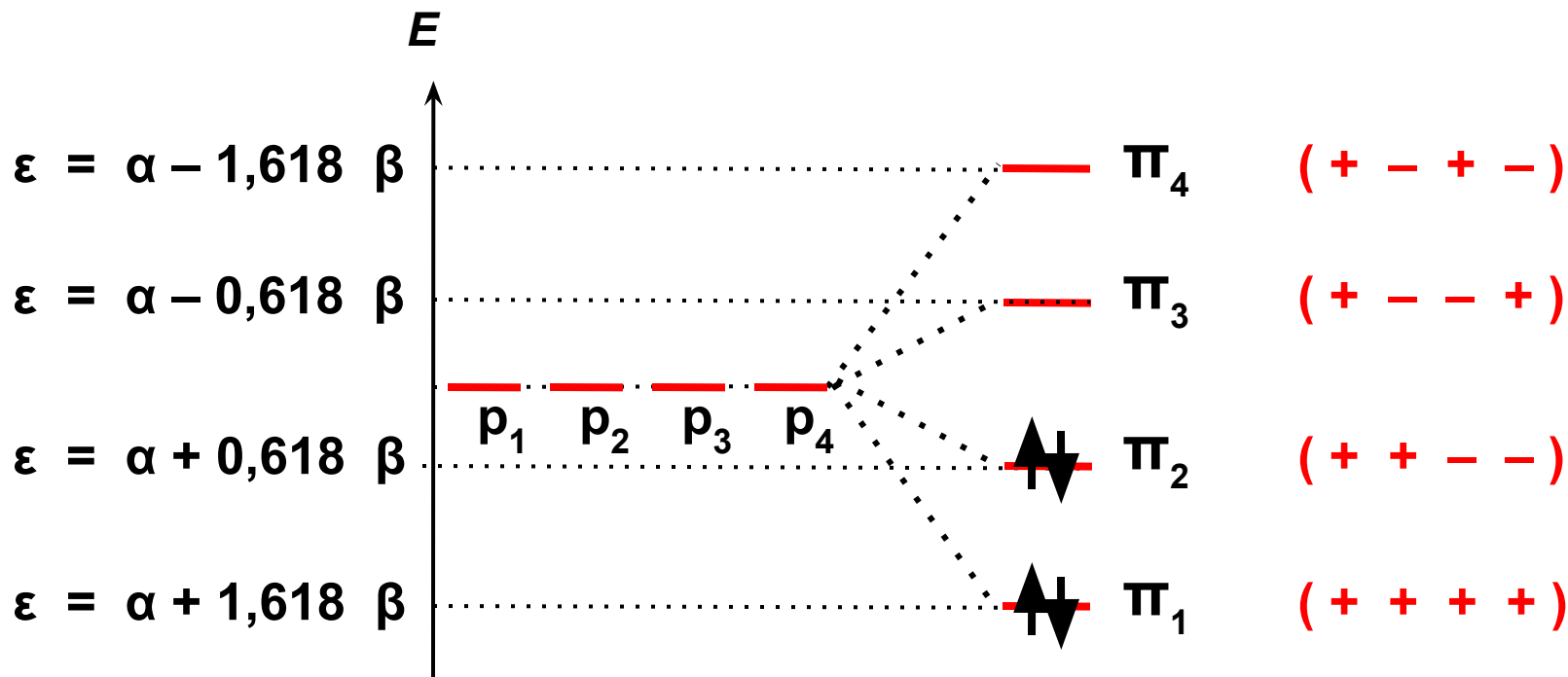
$$\begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \pi_3 \\ \pi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,372 & -0,602 & 0,602 & -0,372 \\ 0,602 & -0,372 & -0,372 & 0,602 \\ 0,602 & 0,372 & -0,372 & -0,602 \\ 0,372 & 0,602 & 0,602 & 0,372 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{pmatrix}$$





Узловая структура





Энергии МО связаны с узловой структурой:

$$\epsilon \sim N_{\text{узлов}}$$

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

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

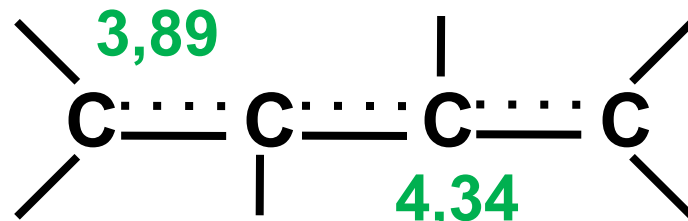
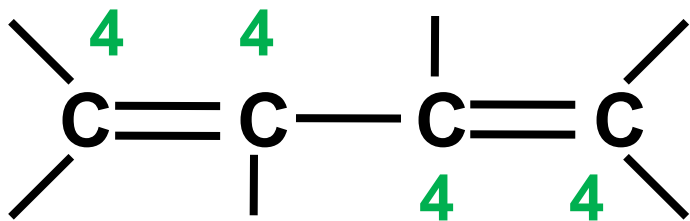
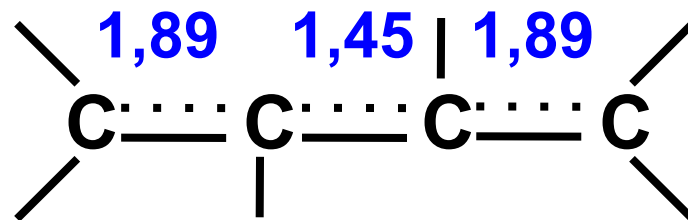
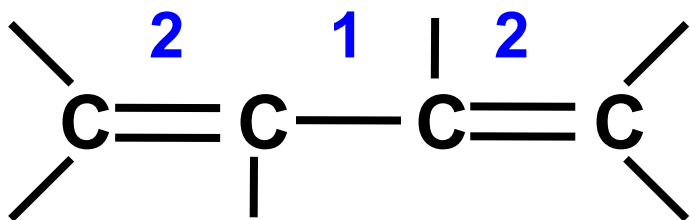
$$N_1 = 2 \cdot (0,372)^2 + 2 \cdot (0,602)^2 = 1,0 = N_4$$

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

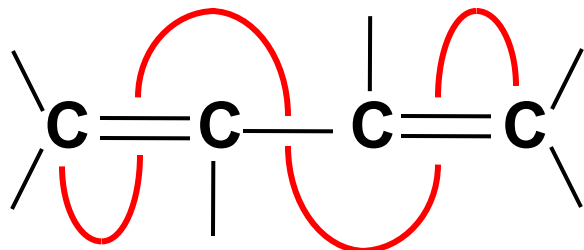
$$P_{12} = 2 \cdot (0,372)(0,602) + 2 \cdot (0,602)(0,372) = 0,896 = P_{34}$$

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

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

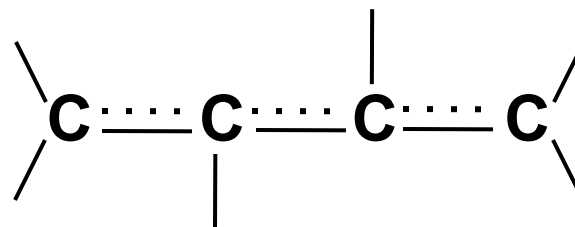


$$\Delta E = 4,000 \beta$$

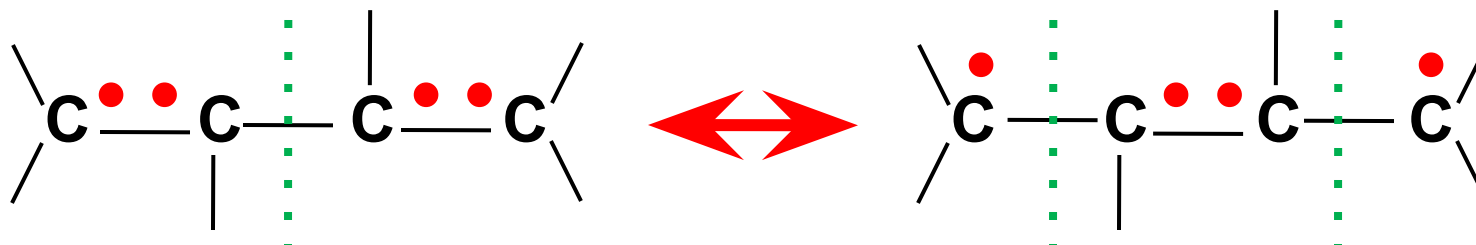


π, π -сопряжение

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



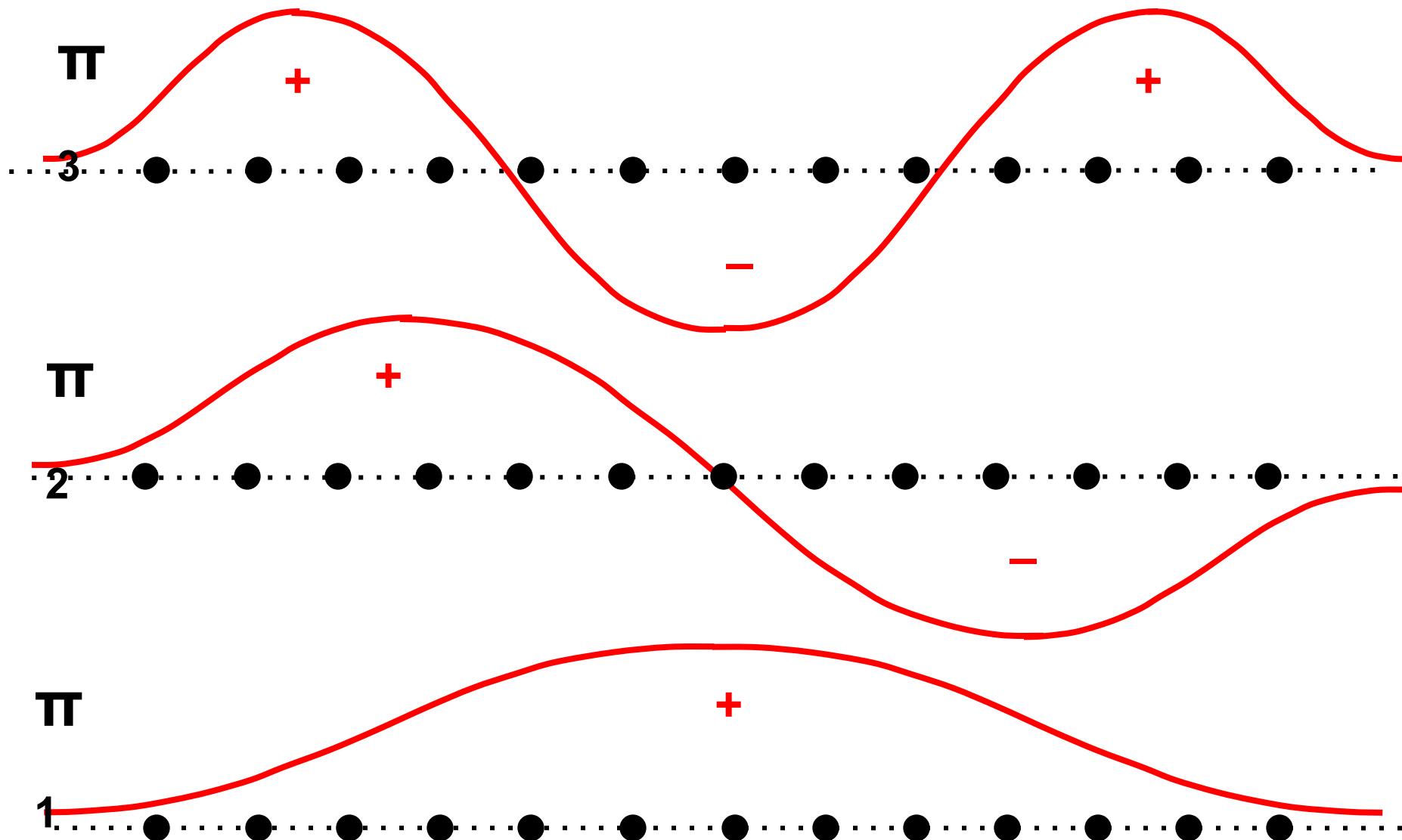
$$E_{Res} = 0,472 \beta$$



Резонансные формы

Общий случай

Число узлов = $k - 1$



Домашнее задание

Задача 8.2.

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

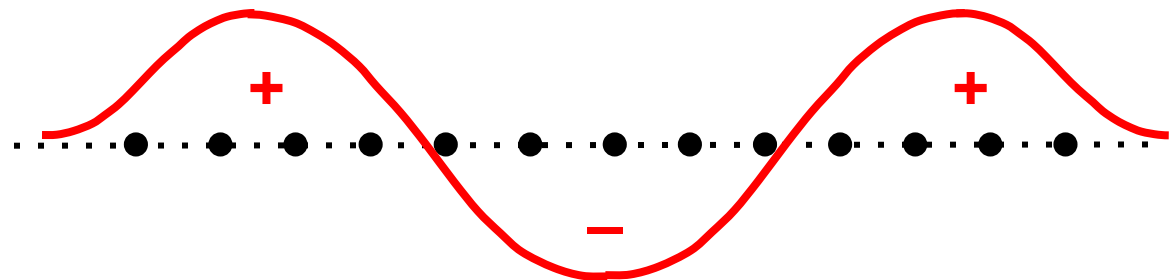
Нарисовать график МО и определить число узлов.

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

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

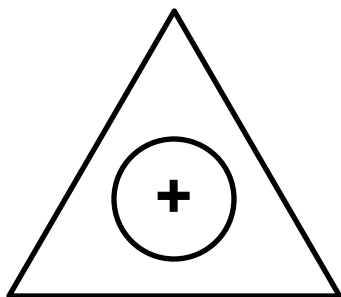
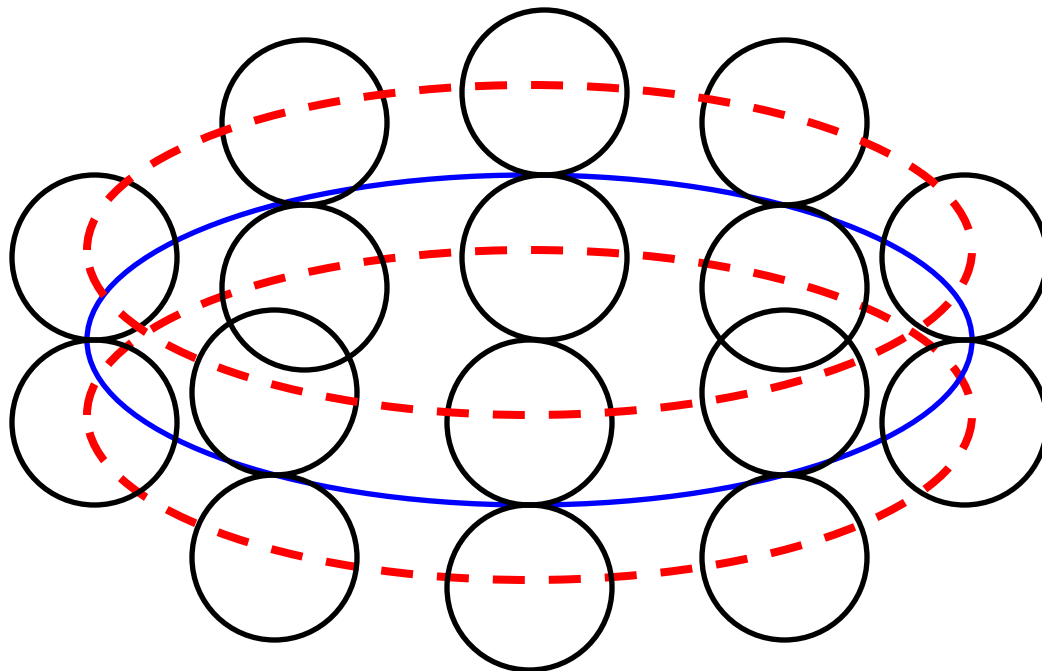
.....

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

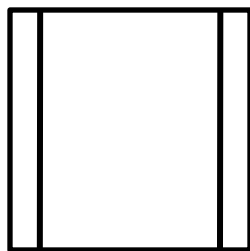


$$N_{\text{узлов}} = ?$$

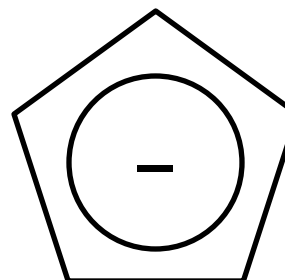
Циклические полиены (аннулены)



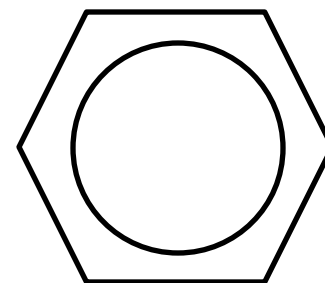
Циклопропил-
катион



Циклобутадие



Циклопента-
диенил-анион

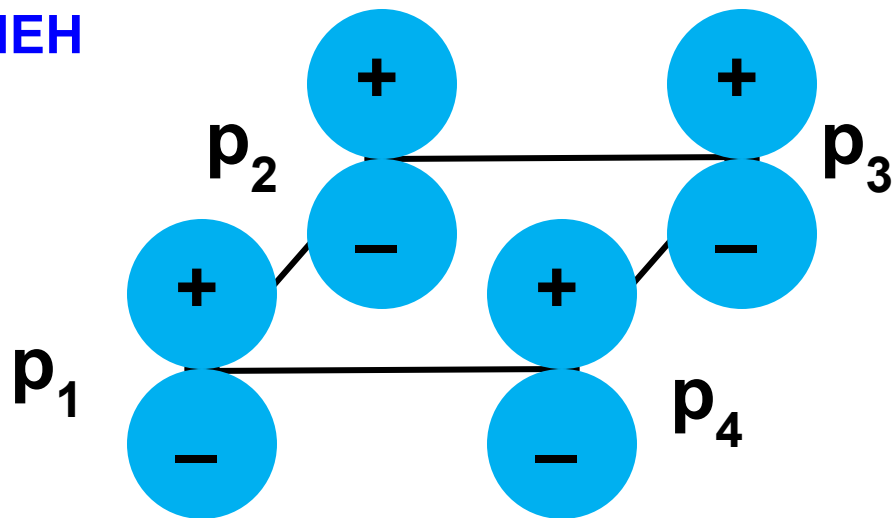


Бензол

ЦИКЛОБУТАДИЕН

Уравнение Хюккеля

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



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

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

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

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

Характеристическое уравнение

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

Корни

$$X_1 = -2$$

$$X_2 = 0$$

$$X_3 = 0$$

$$X_4 = +2$$

Энергии МО

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

$$\varepsilon_2 = \alpha$$

$$\varepsilon_3 = \alpha$$

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

Уравнение Хюккеля

$$\begin{pmatrix} X & 1 & 0 & 1 \\ 1 & X & 1 & 0 \\ 0 & 1 & X & 1 \\ 1 & 0 & 1 & X \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0$$
$$\left\{ \begin{array}{l} C_1 \cdot X + C_2 + C_4 = 0 \\ C_1 + C_2 \cdot X + C_3 = 0 \\ C_2 + C_3 \cdot X + C_4 = 0 \\ C_1 + C_3 + C_4 \cdot X = 0 \end{array} \right.$$

$$X = X_1 = -2$$

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

Из первого уравнения вычитаем третье:

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

Из второго уравнения вычитаем четвертое:

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

Во второе уравнение подставляем C_1 вместо C_3 :

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

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

$$X = X_4 = +2$$

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

Из первого уравнения вычитаем третье:

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

Из второго уравнения вычитаем четвертое:

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

Во второе уравнение подставляем C_1 вместо C_3 :

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

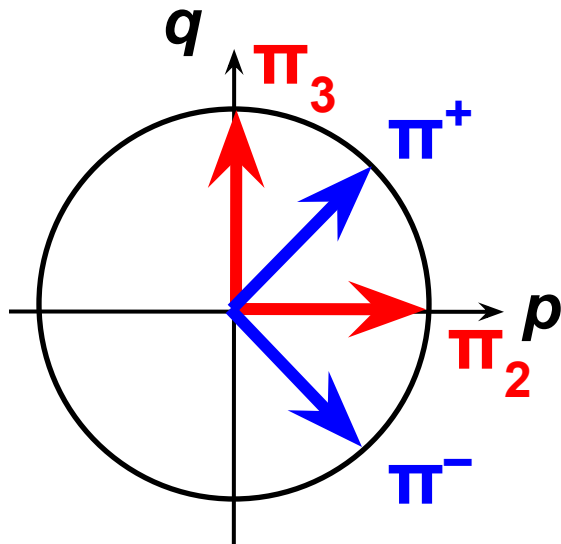
$$\begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix}_4 = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

$$X = X_2 = X_3 = 0$$

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

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

Двумерное пространство собственных векторов с координатными осями p и q



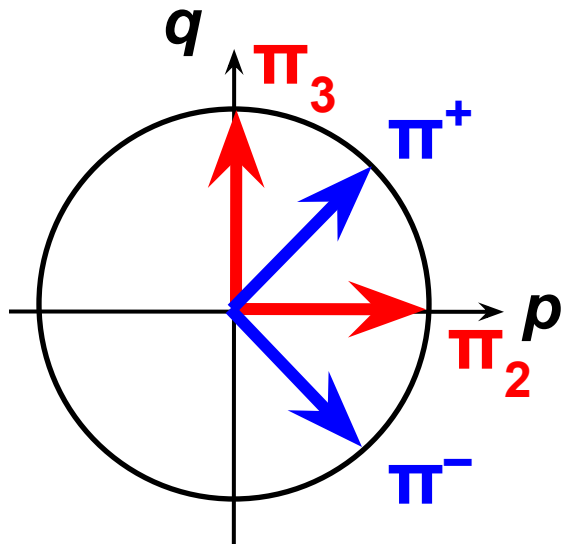
Для того, чтобы описать двумерное векторное пространство достаточно указать два базисных вектора

Первый базис: π_2 и π_3

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

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

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



Второй базис: π^+ и π^-

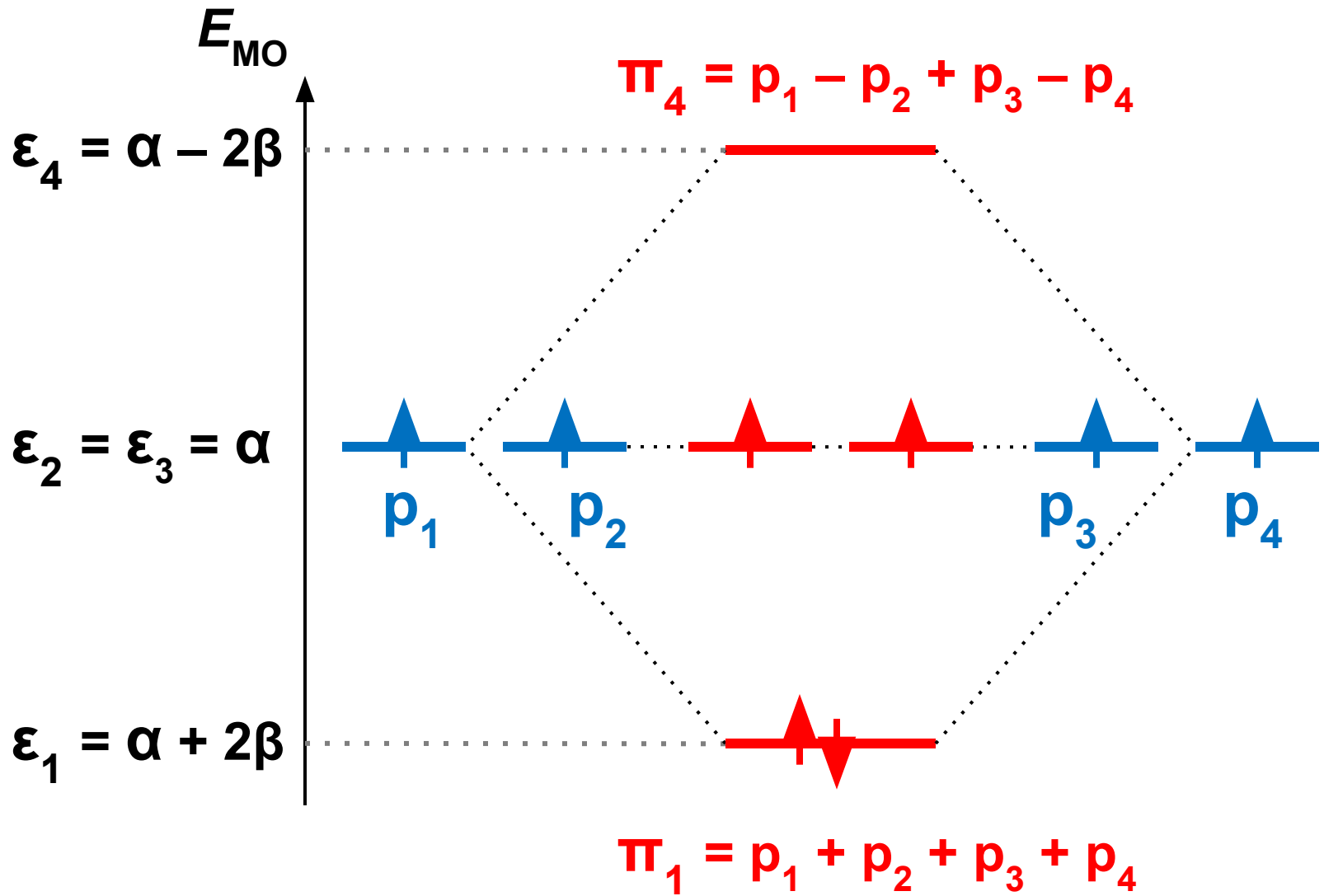
$$\begin{matrix} \nearrow & \nwarrow \\ \begin{pmatrix} p = 1 \\ q = 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} p = -1 \\ q = -1 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

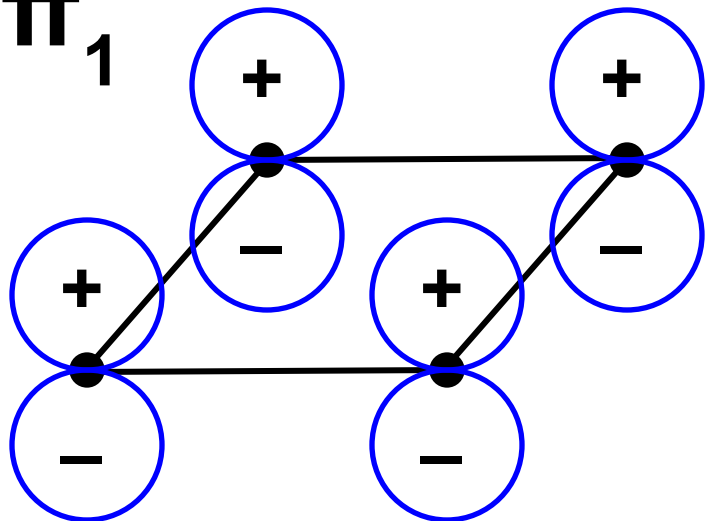
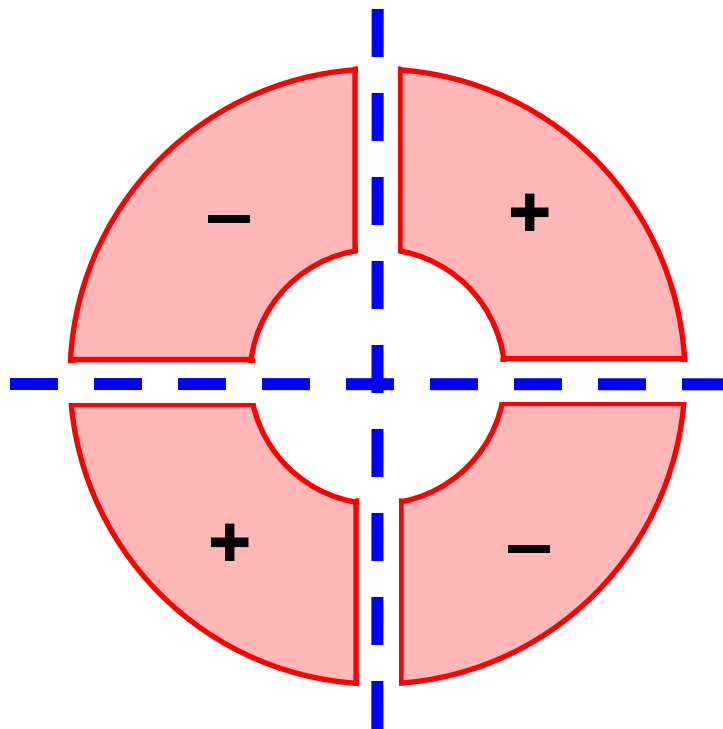
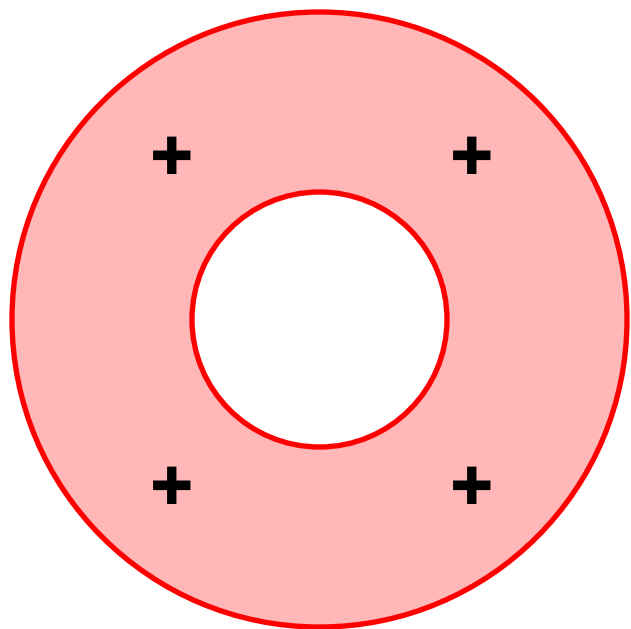
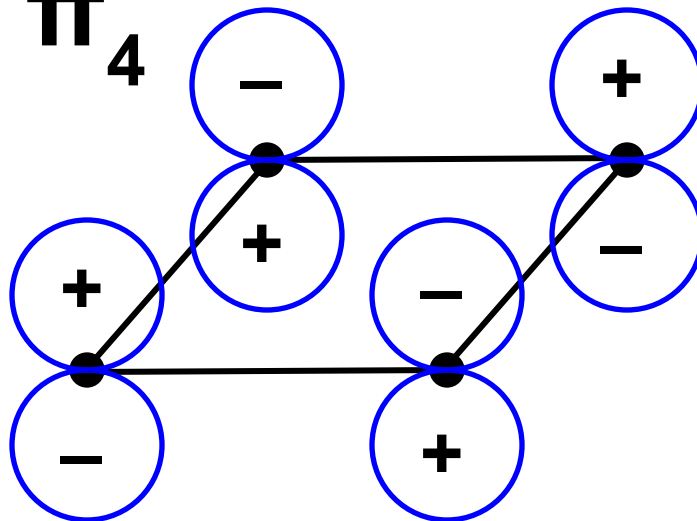
$$\begin{aligned} \pi^+ &= \pi_2 + \pi_2 \\ \pi^- &= \pi_2 - \pi_2 \end{aligned}$$

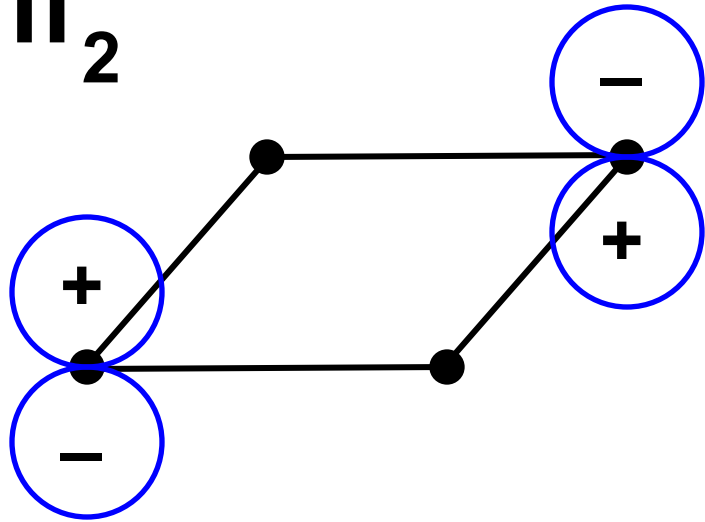
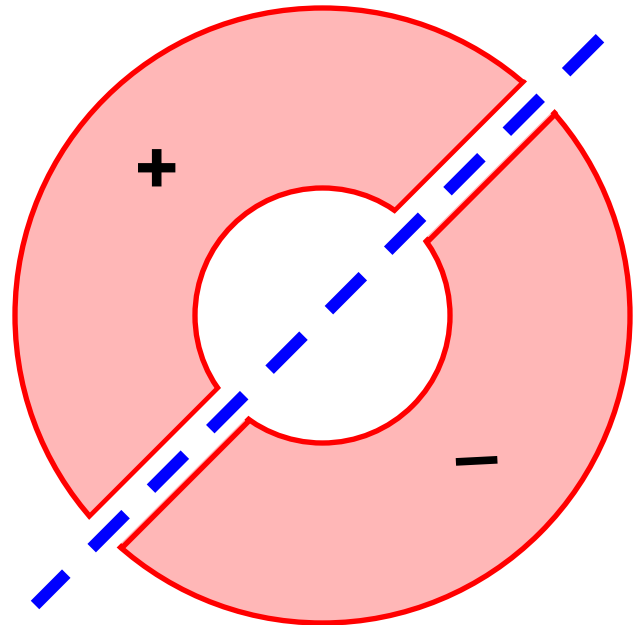
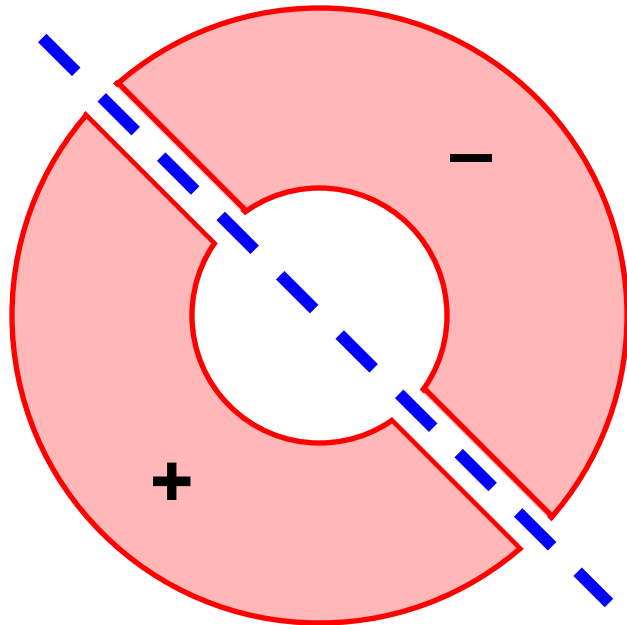
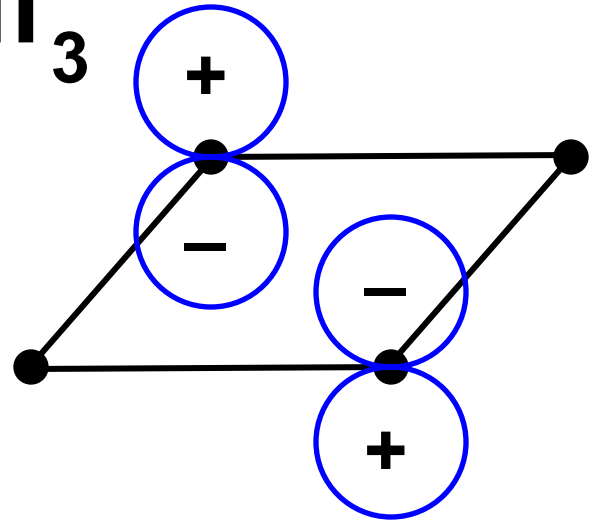
$$\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

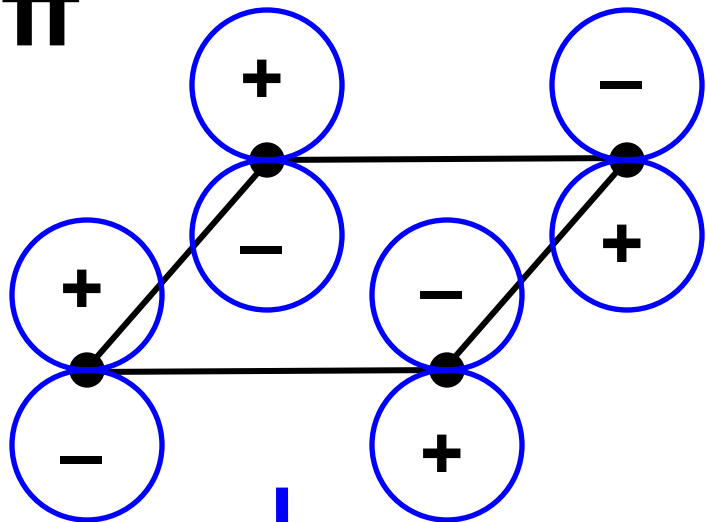
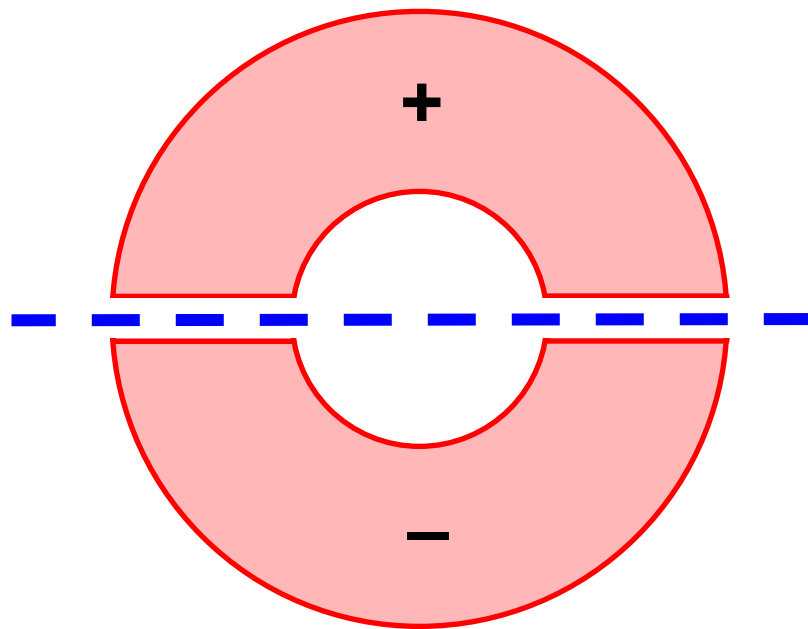
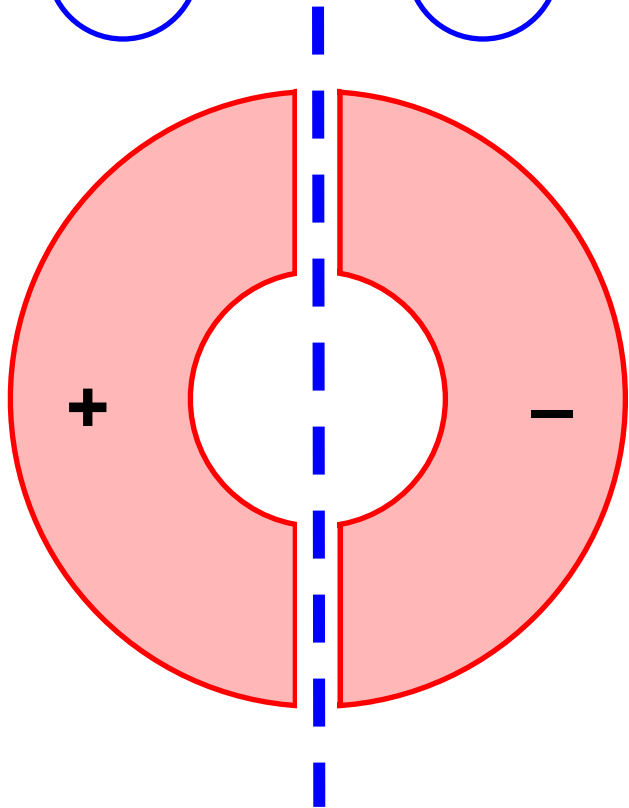
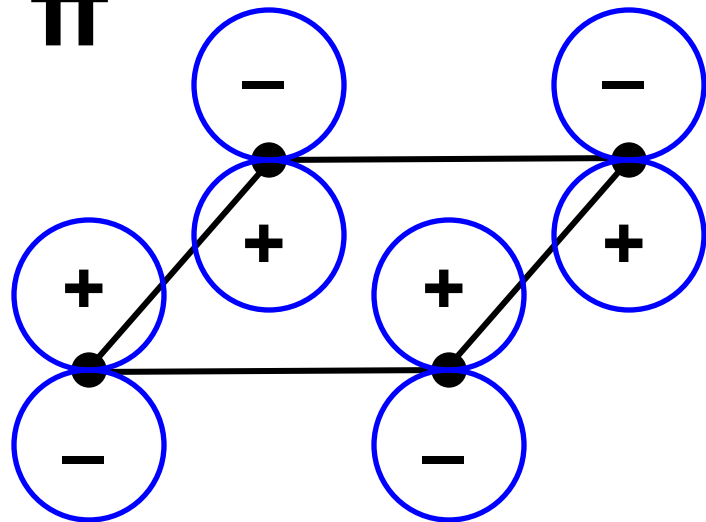
$$\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix}_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Корреляционная диаграмма



π_1  π_4 

π_2  π_3 

π^+  π^- 

Общие решения для аннуленов

Орбитальные энергии

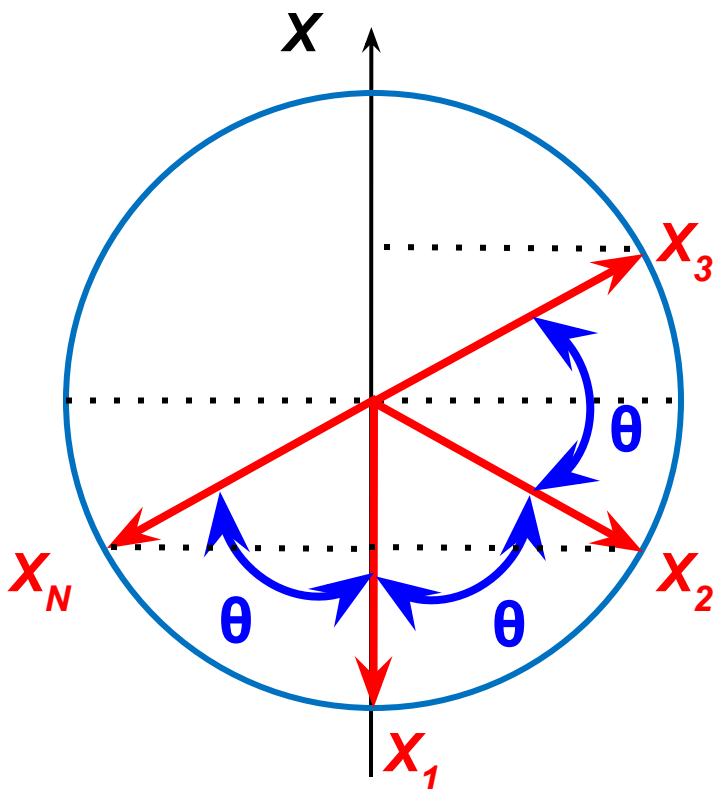
$$X_k = -2 \cos \left[\frac{2\pi \cdot k}{N} \right]$$

k — номер МО

N — число атомов в цикле

$$R = 2$$

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

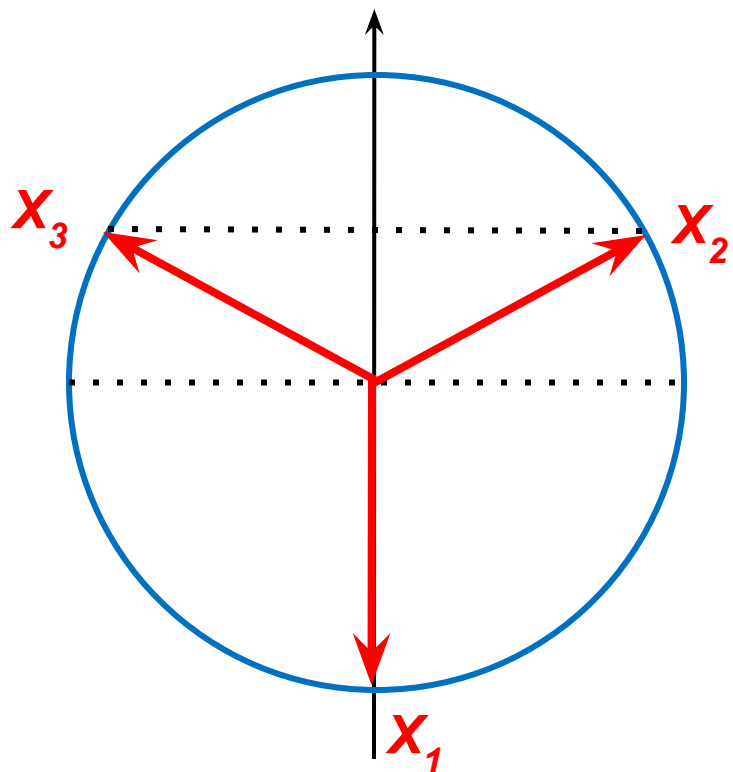


Циклопропенил-катион

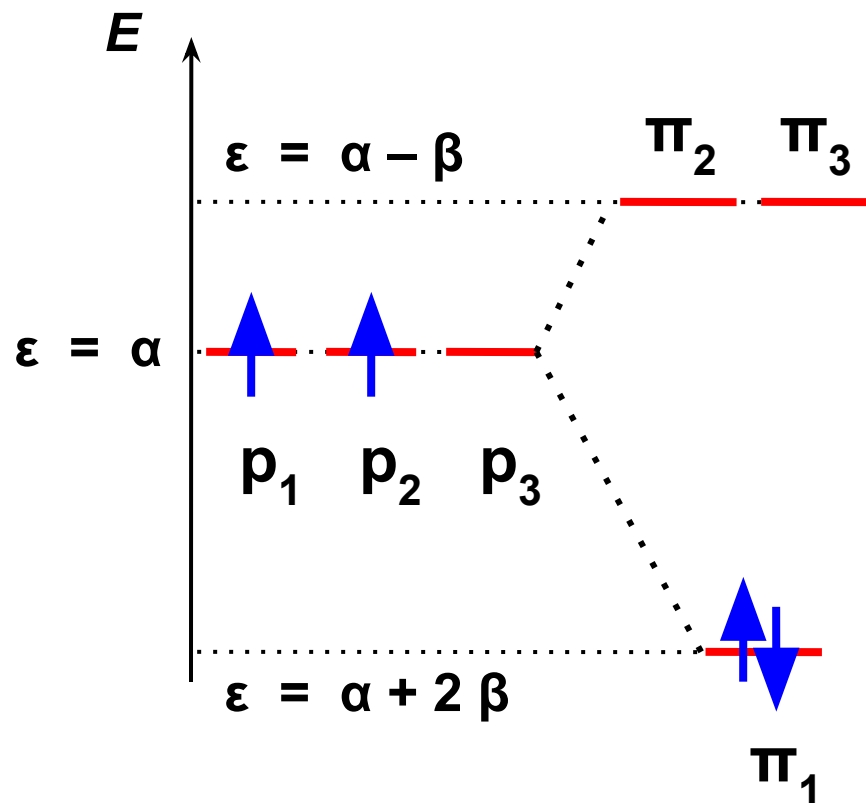
$$N = 3$$

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

$$R = 2$$



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

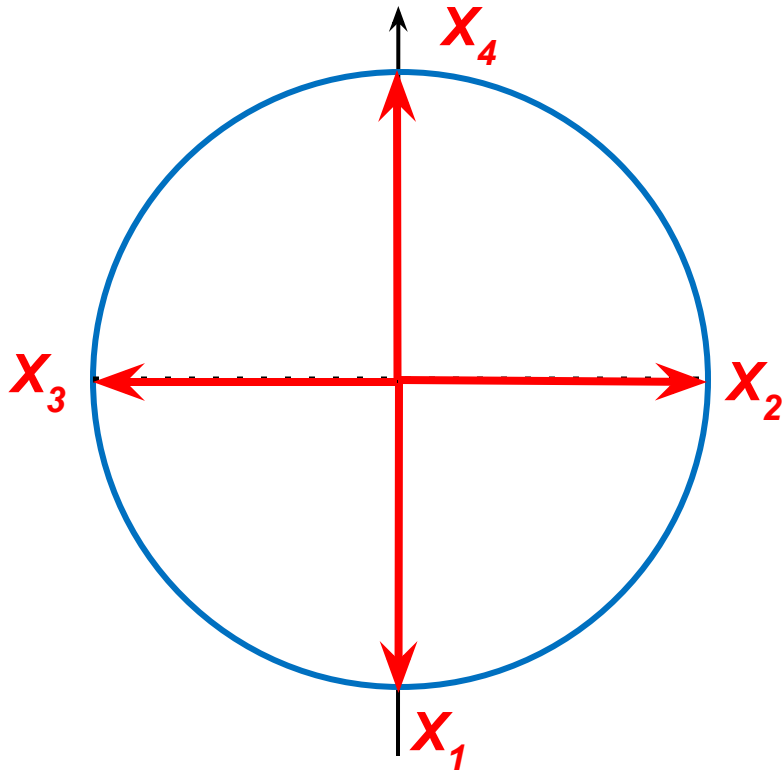


Циклобутadiен

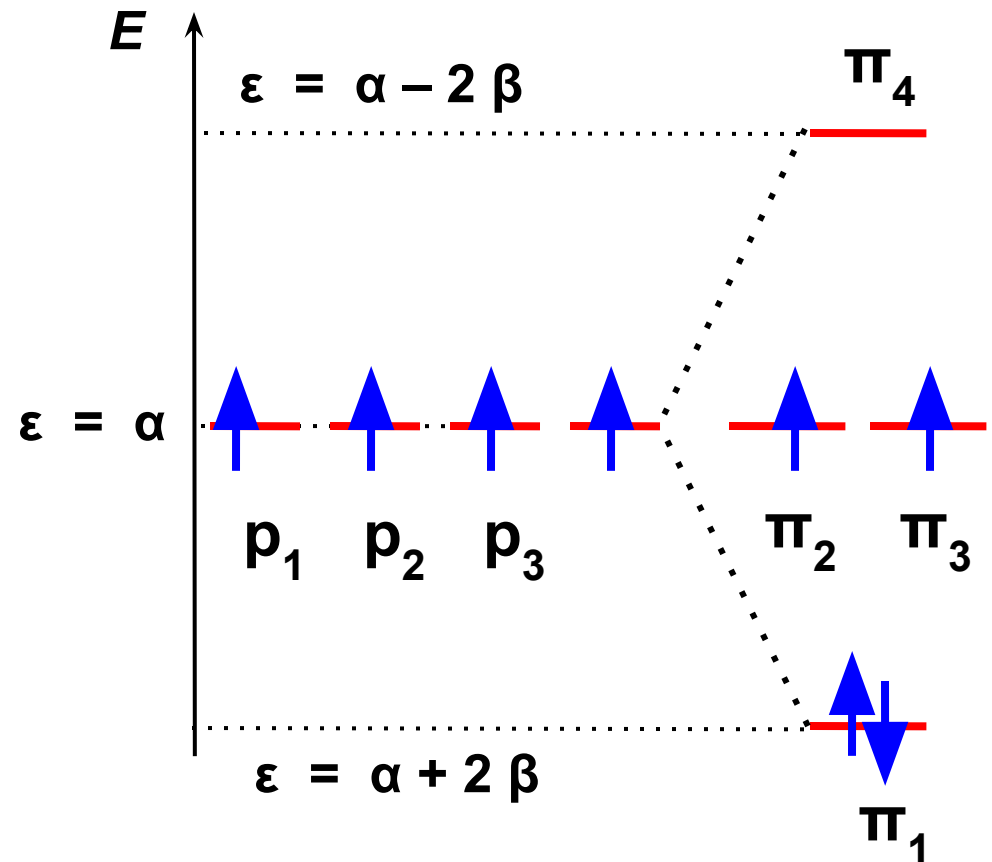
$$N = 4$$

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

$$R = 2$$



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

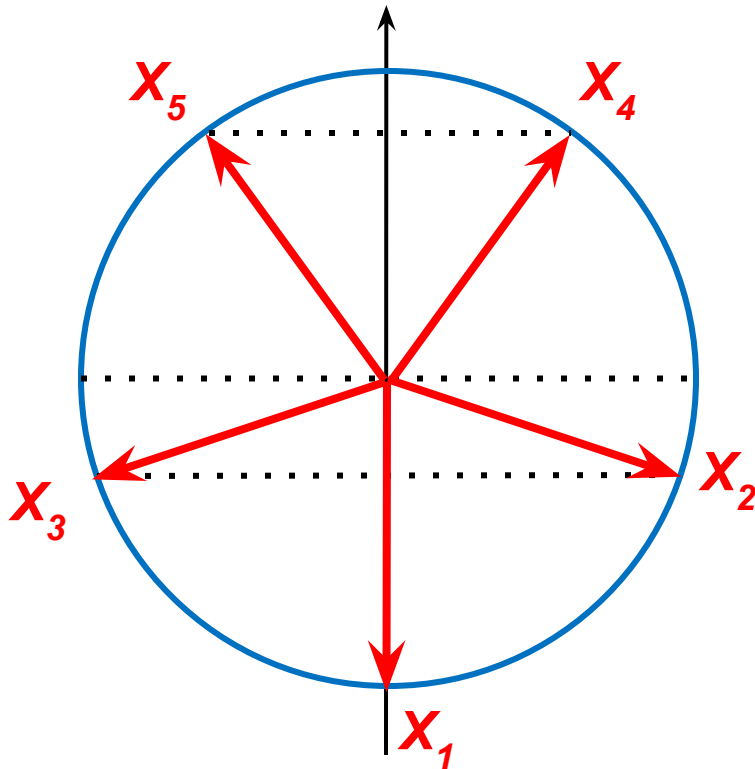


Циклопентадиенил-анион

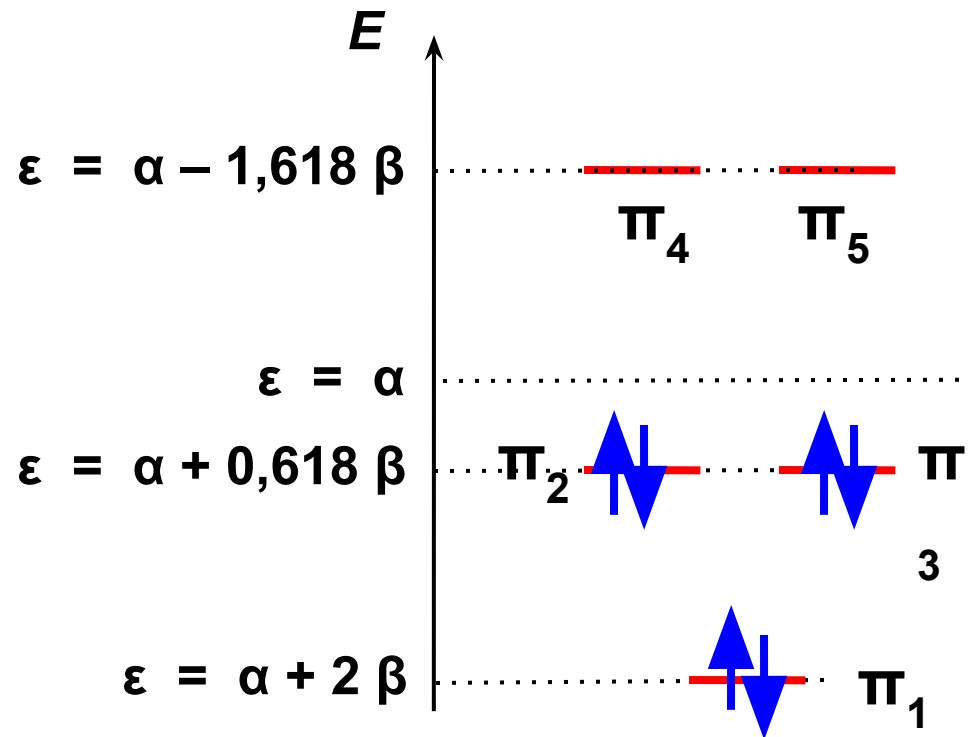
$$N = 5$$

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

$$R = 2$$



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

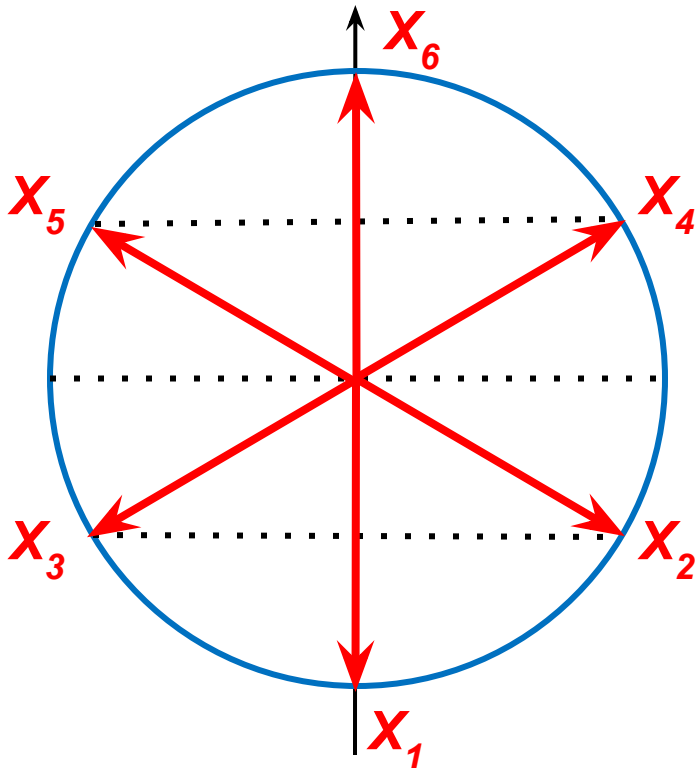


Бензол

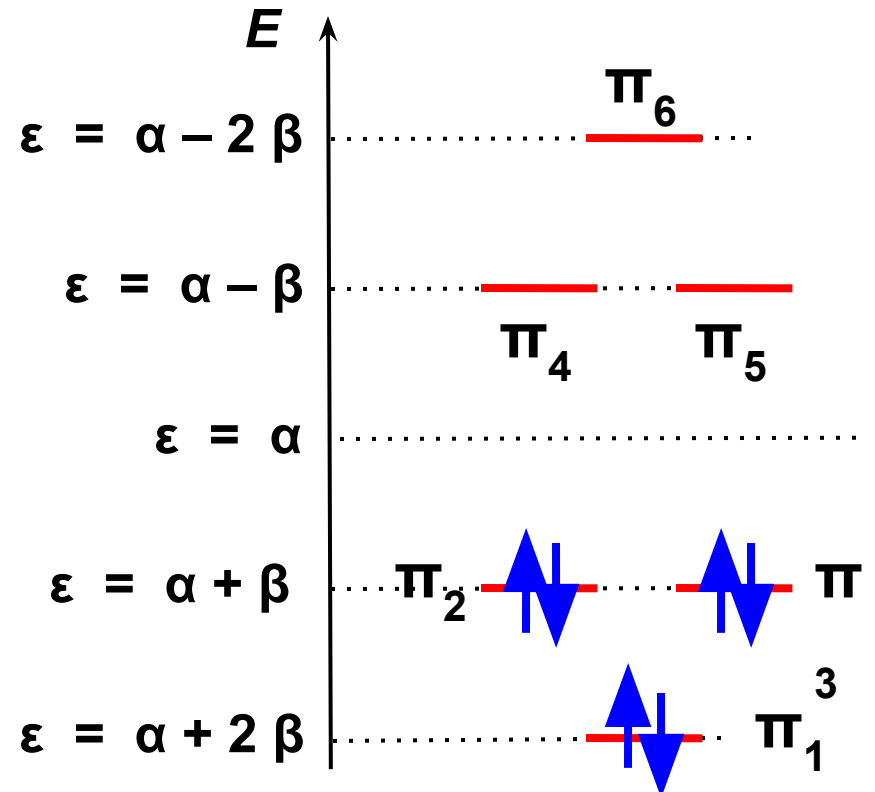
$$N = 6$$

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

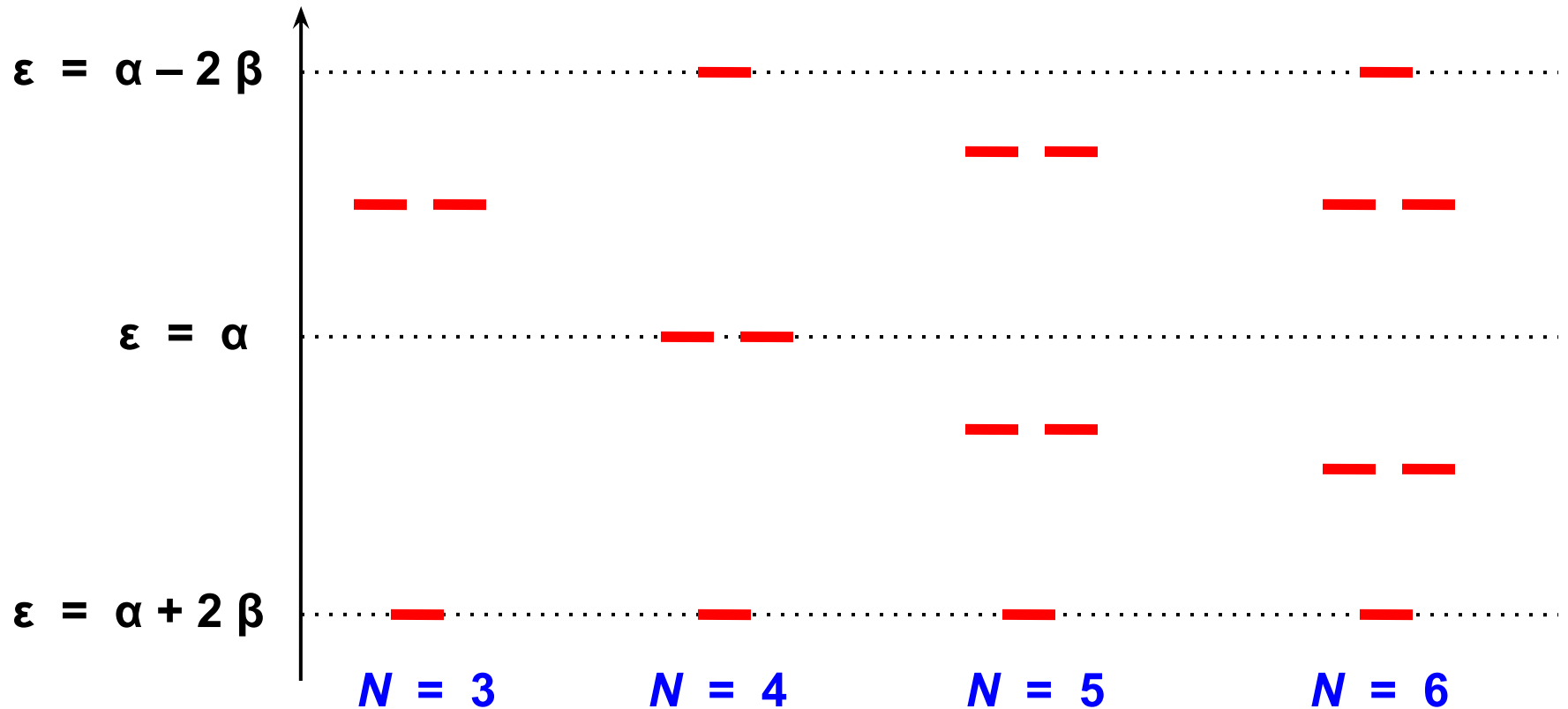
$$R = 2$$



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

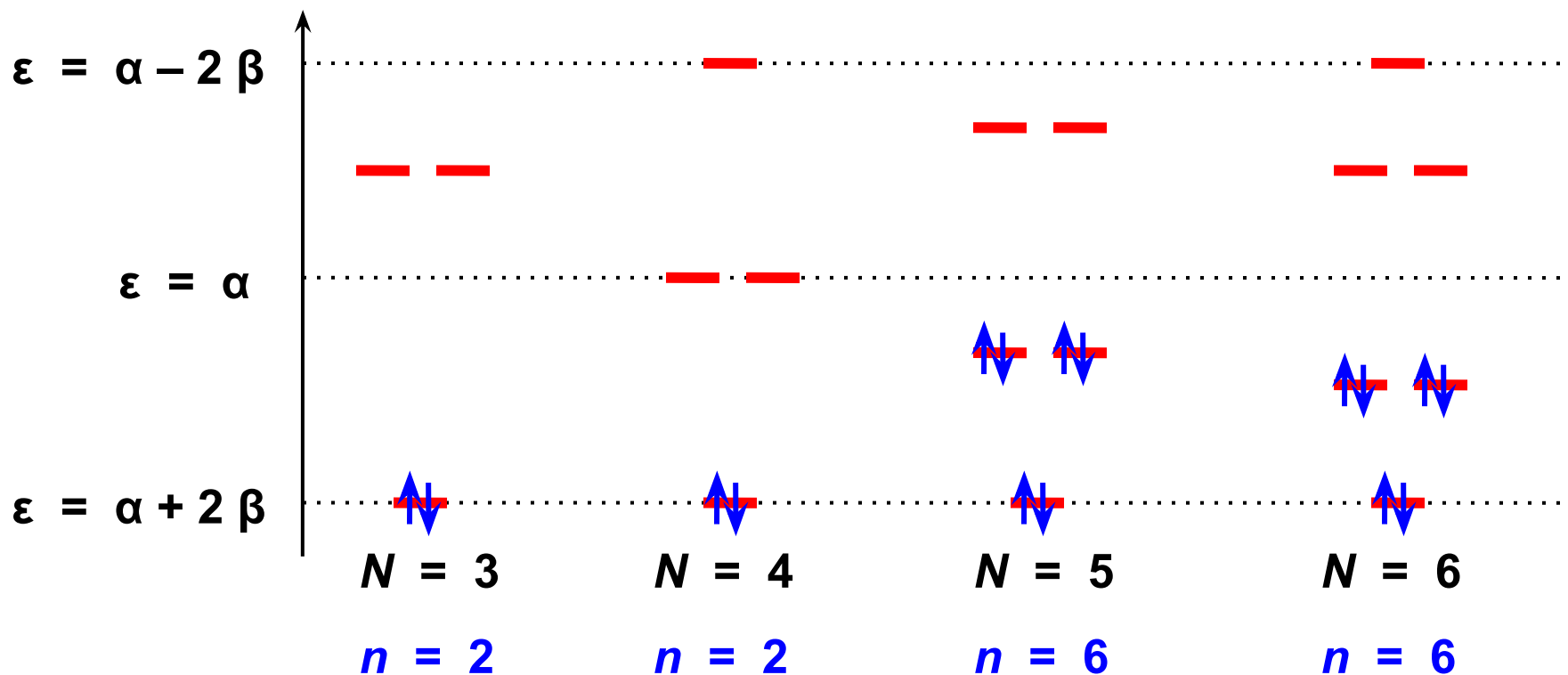


Общий вид энергетической диаграммы для аннуленов



Особенность: наличие двукратно вырожденных уровней

АРОМАТИЧЕСКИЕ структуры (по Хюккелю)



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

Число связывающих МО всегда нечетно и его можно выразить формулой

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

Суммарная емкость всех связывающих МО равна

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

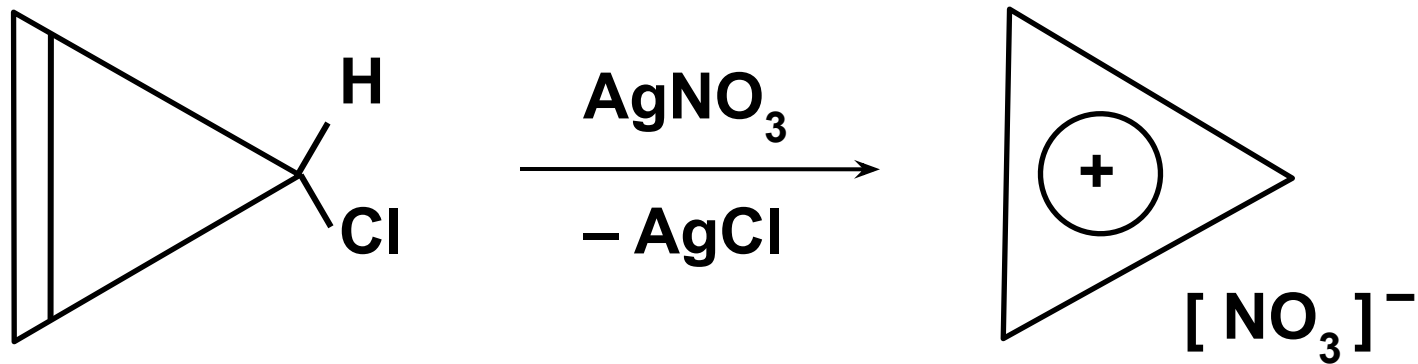
Молекулы аннуленов, в которых число π -электронов удовлетворяет формуле

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

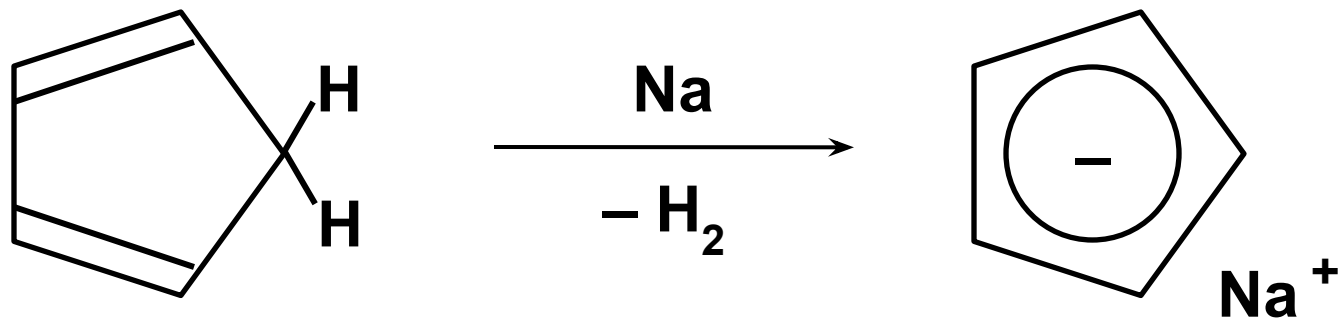
должны отличаться повышенной стабильностью и пониженной химической активностью

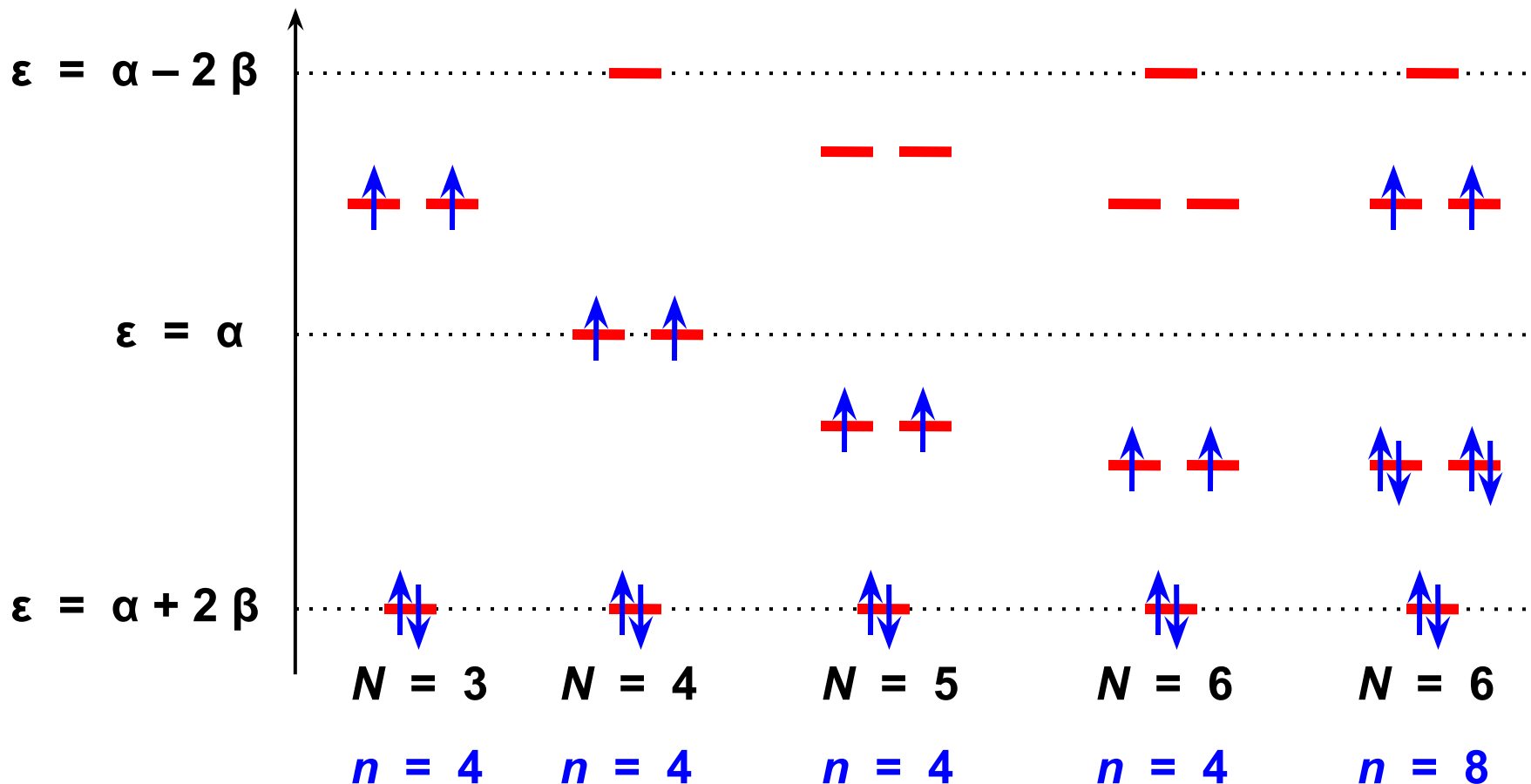
Правило Хюккеля

Циклопропенил-катион



Циклопентадиенил-анион

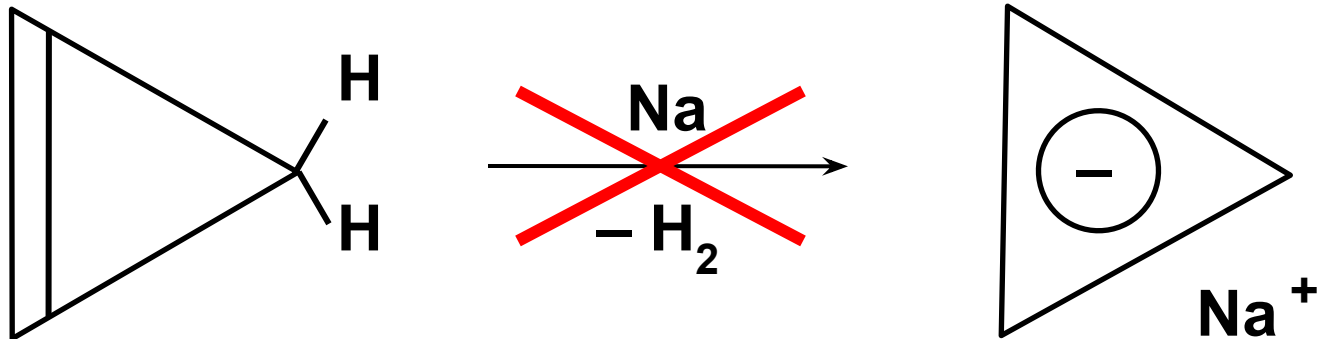




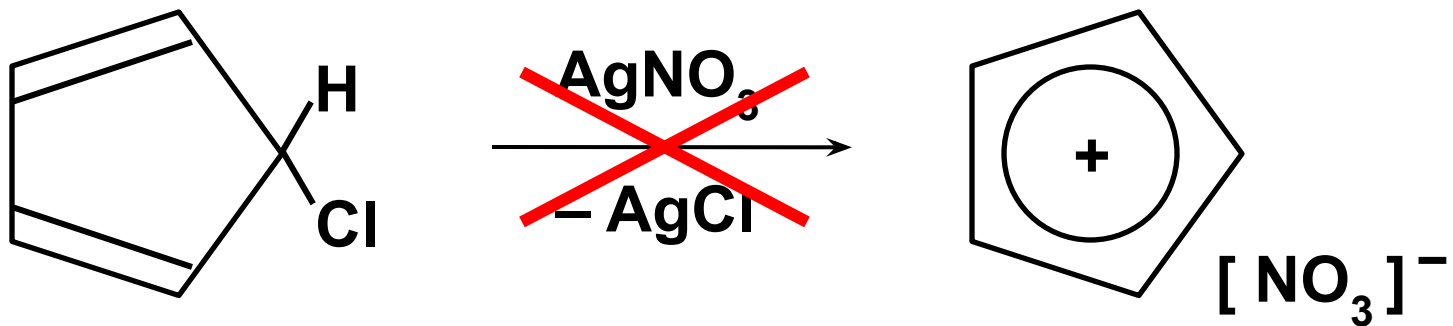
АНТИАРОМАТИЧЕСКИЕ структуры (по Хюккелю)

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

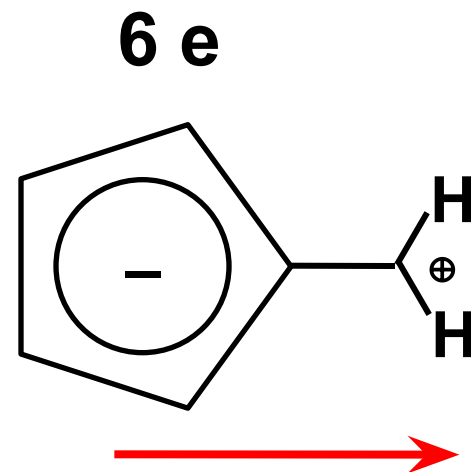
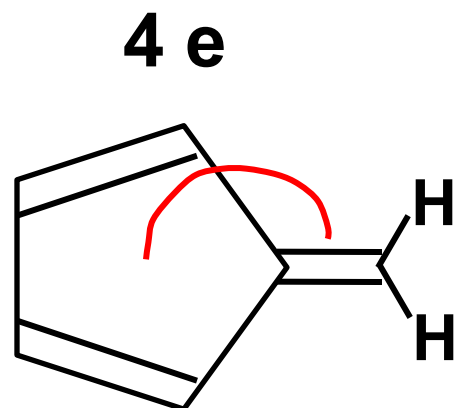
Циклопропенил-анион



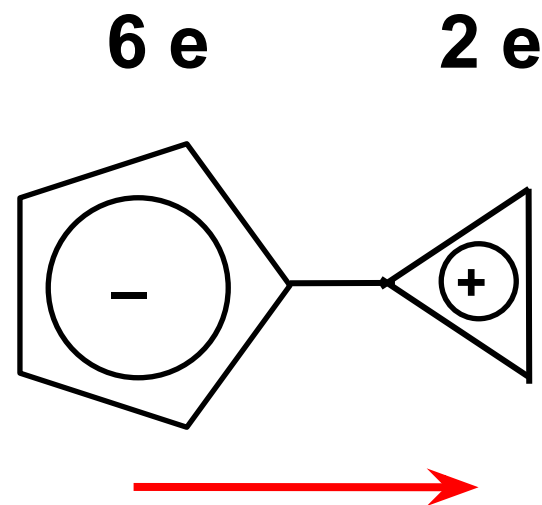
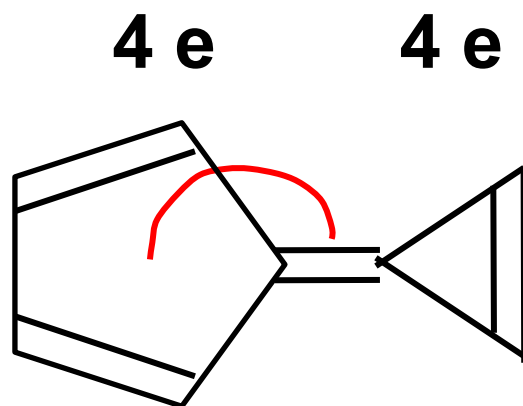
Циклопентадиенил-анион



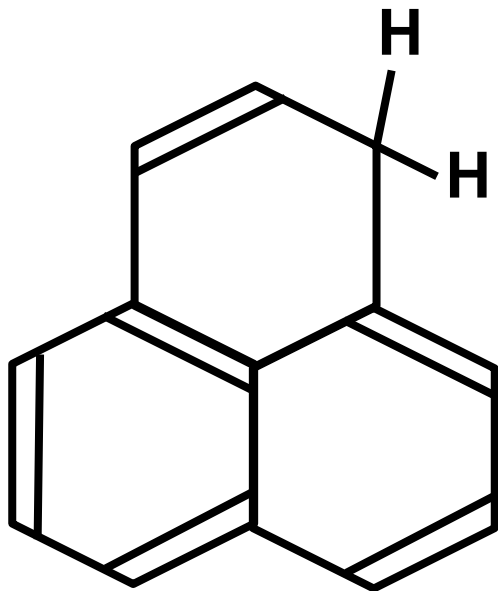
Фульвен



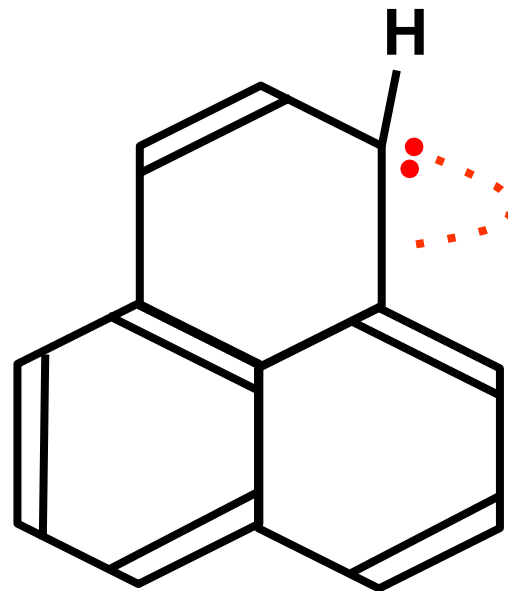
Калицен



**Не ароматическая
молекула**



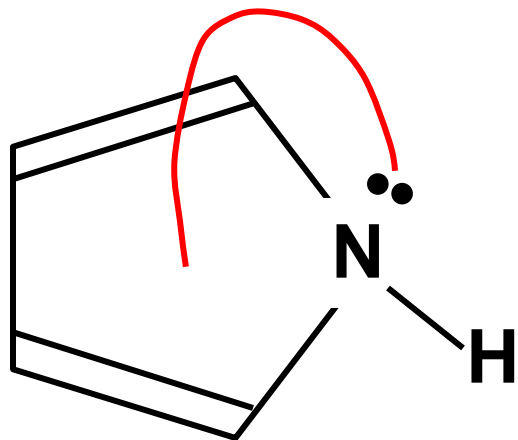
**Ароматический
анион**



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

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

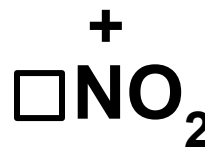
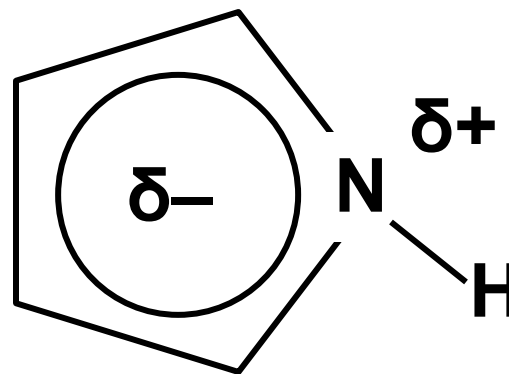
Пиррол



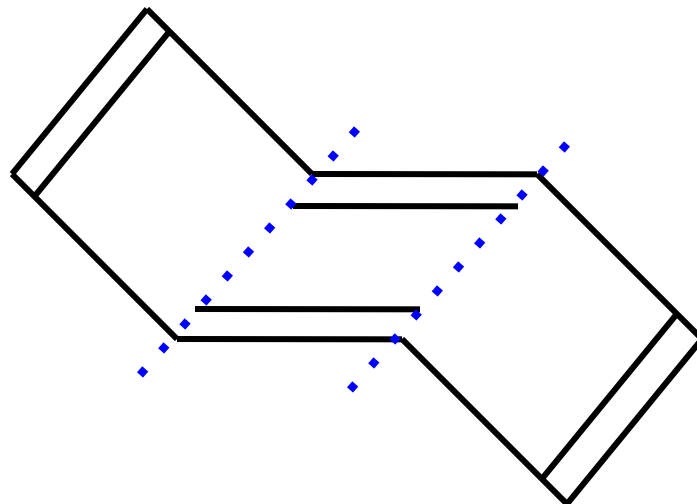
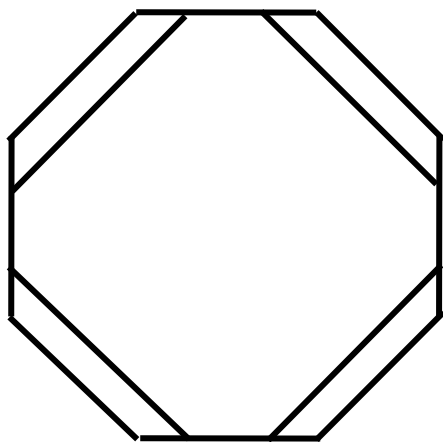
Нуклеофилы



Электрофилы



Циклооктатетраен



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

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



АННУЛЕНА

АРОМАТИЧЕСКИЕ

АНТИАРОМАТИЧЕСКИЕ

$$n = 4k + 2$$

$$n = 4k$$

(т.е. $n = 2, 6, 10, \dots$)

(т.е. $n = 4, 8, 12, \dots$)

устойчивость

неустойчивость

**низкая химическая
активность**

**высокая химическая
активность**

$$S = 0$$

$$S = 1$$

Коэффициенты МО

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

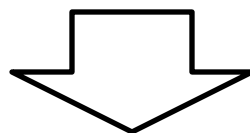
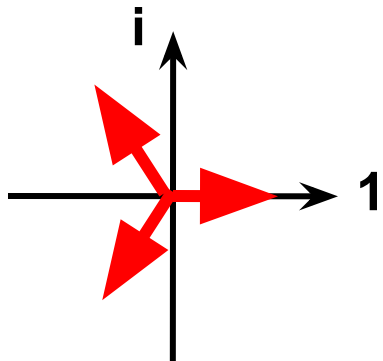
(i — мнимая единица)

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

Циклопропенил-катион

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

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



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

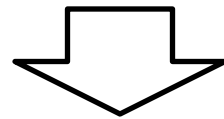
$$C_{kv} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} e^{i(2\pi/3)} & e^{i(-2\pi/3)} & 1 \\ e^{i(-2\pi/3)} & e^{i(2\pi/3)} & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \pi_3 \end{matrix}$$

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

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

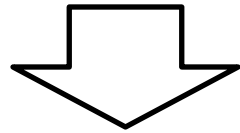
$$C_{kv} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} \sqrt{2} \sin(2\pi/3) & -\sqrt{2} \sin(2\pi/3) & 0 \\ \sqrt{2} \cos(2\pi/3) & \sqrt{2} \cos(2\pi/3) & \sqrt{2} \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \pi^- \\ \pi^+ \\ \pi_3 \end{matrix}$$

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



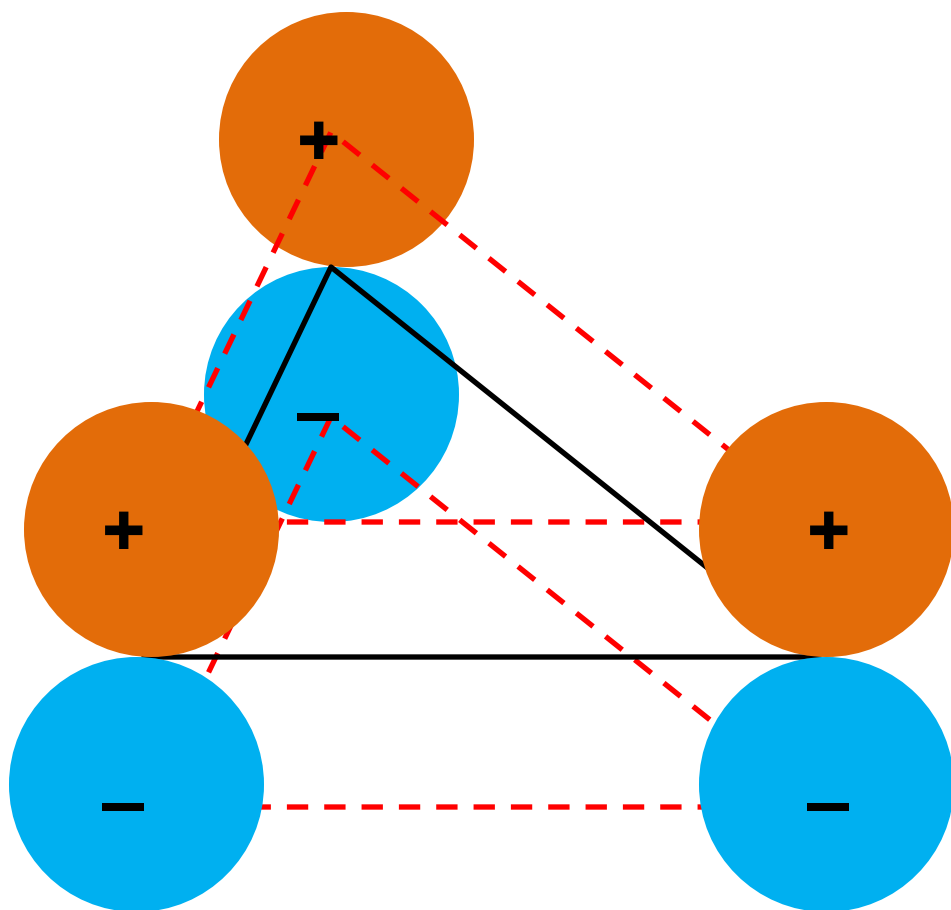
$$\mathbf{C}_{kv} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} \sqrt{2}\sqrt{3}/2 & -\sqrt{2}\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 & \sqrt{2} \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \pi^- \\ \pi^+ \\ \pi_3 \end{matrix}$$

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

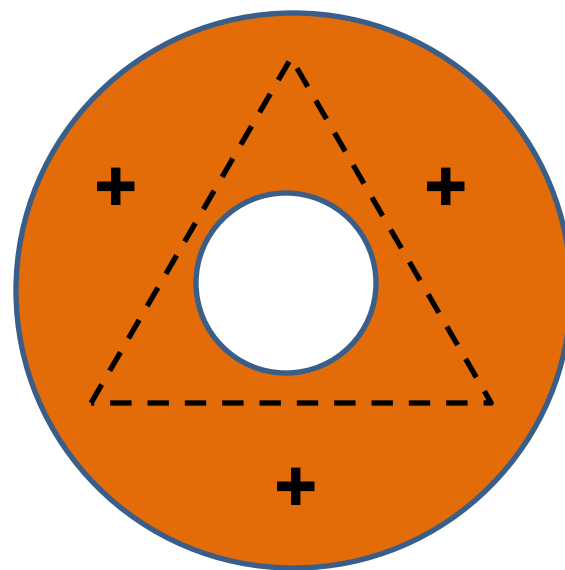


$$C_{kv} = \begin{pmatrix} \sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 & 0 \\ -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & \sqrt{2}/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \begin{matrix} \pi^- \\ \pi^+ \\ \pi_3 \end{matrix}$$

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

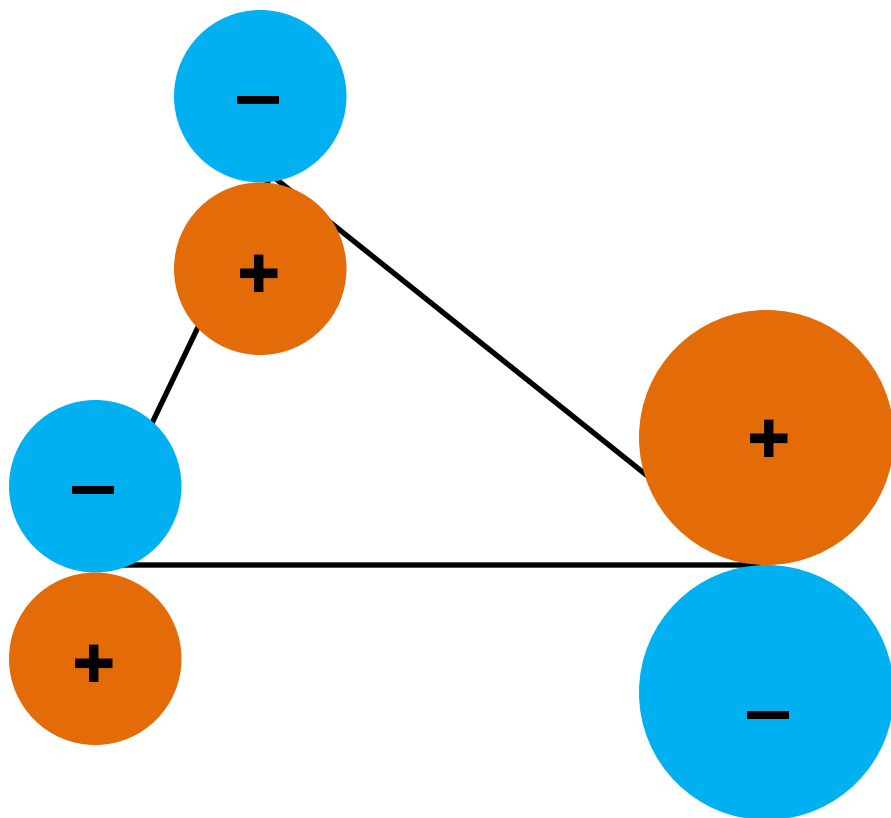


Вид сверху

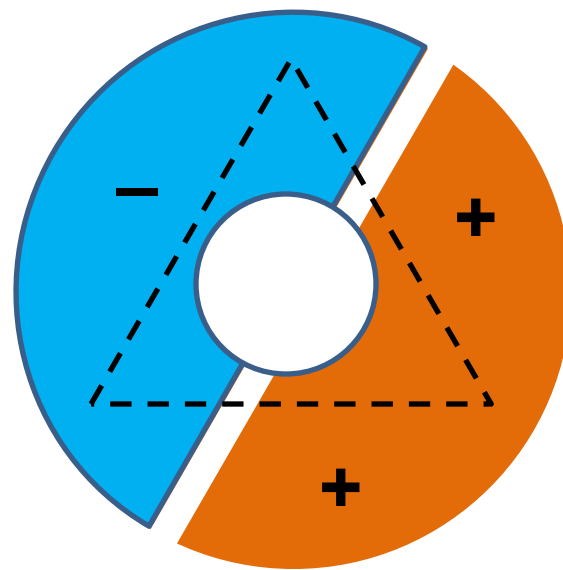


Нет узлов

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

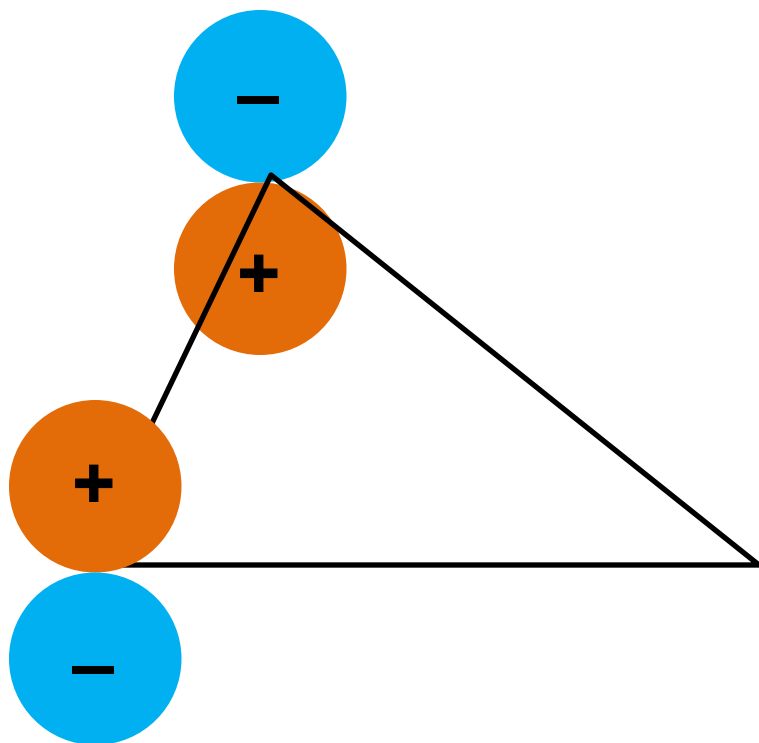


Вид сверху

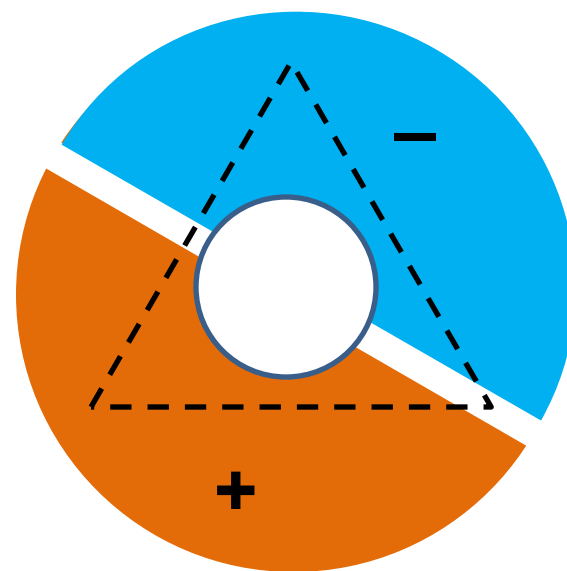


1 узел

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

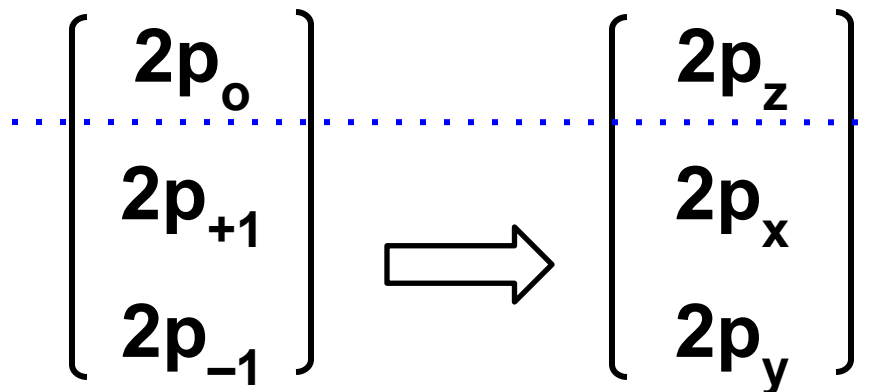


Вид сверху



1 узел

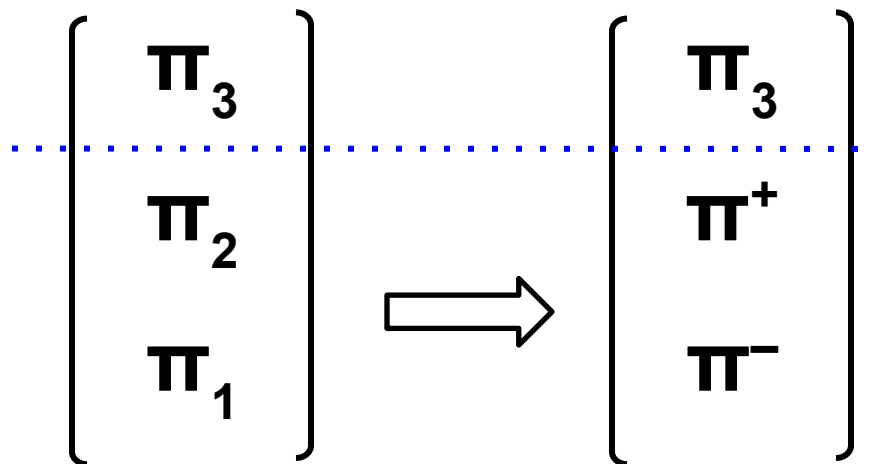
**Атомные
орбитали**



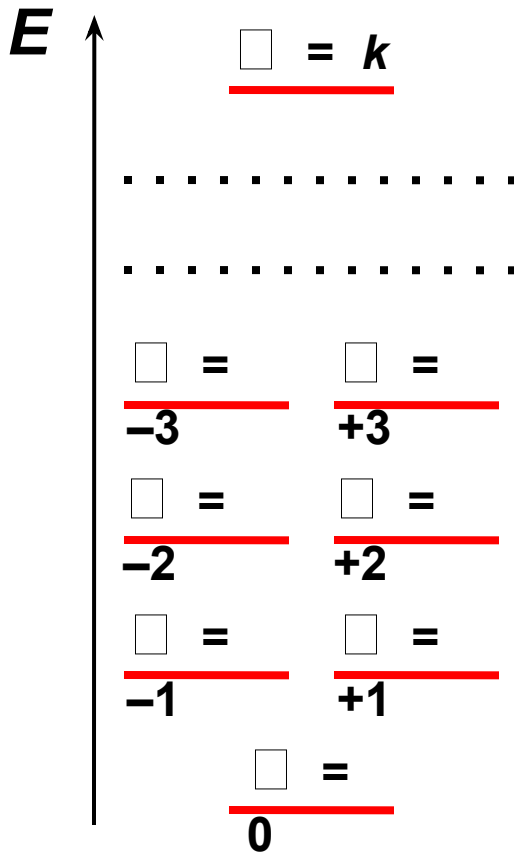
**Комплексный
базис**

**Действительный
базис**

**Молекулярные
орбитали**



Процедура преобразования к действительному базису возможна для любого аннулена



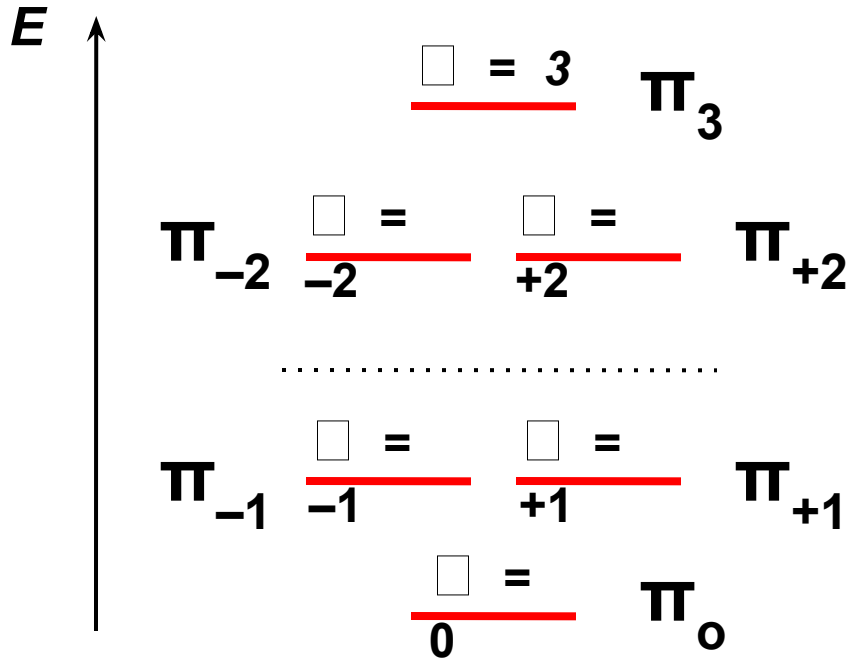
$$C_{k,v} = (-1)^{(v-1)} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

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

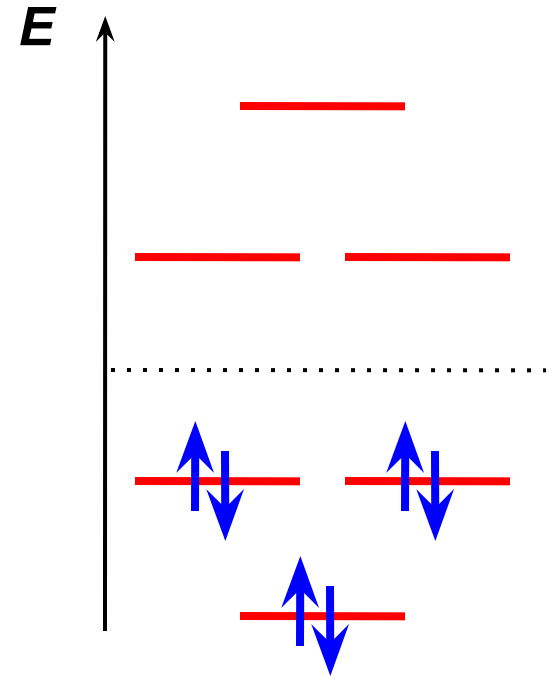
$$C_{+\square,v} = \sqrt{\frac{2}{N}} \cos \left[\frac{2\pi \square v}{N} \right]$$

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

Бензол

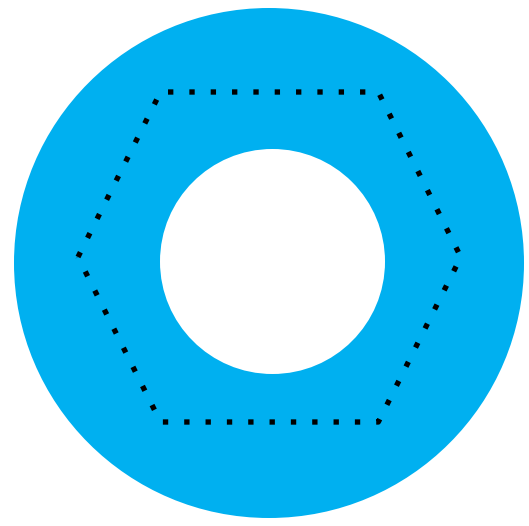
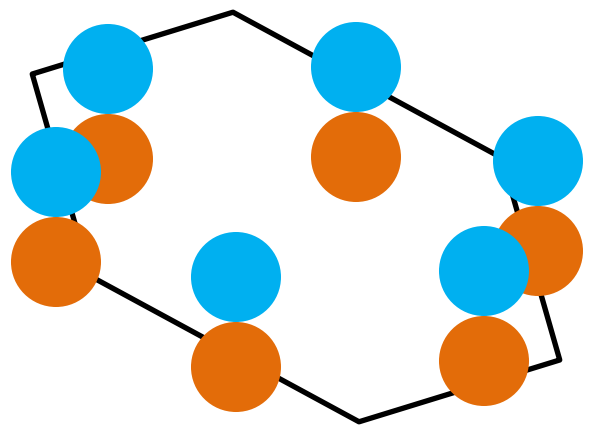


Энергетическая
диаграмма



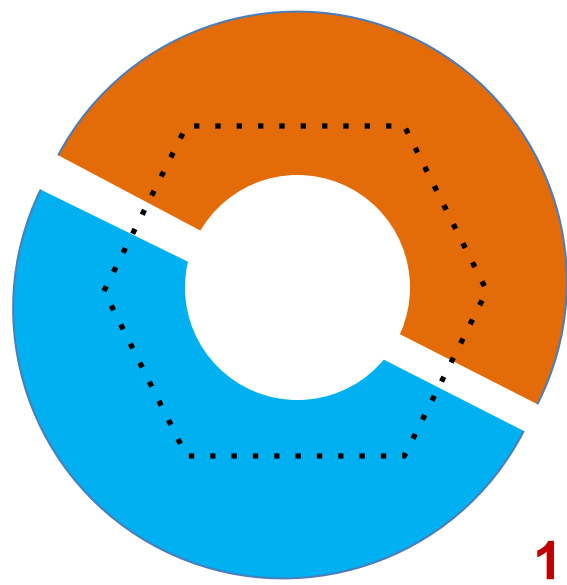
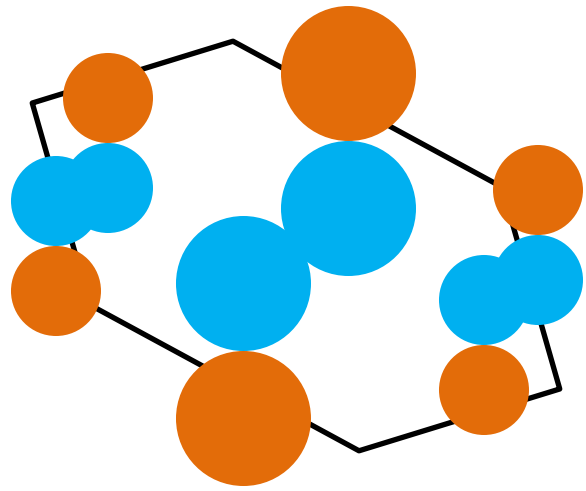
Электронная
конфигурация

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



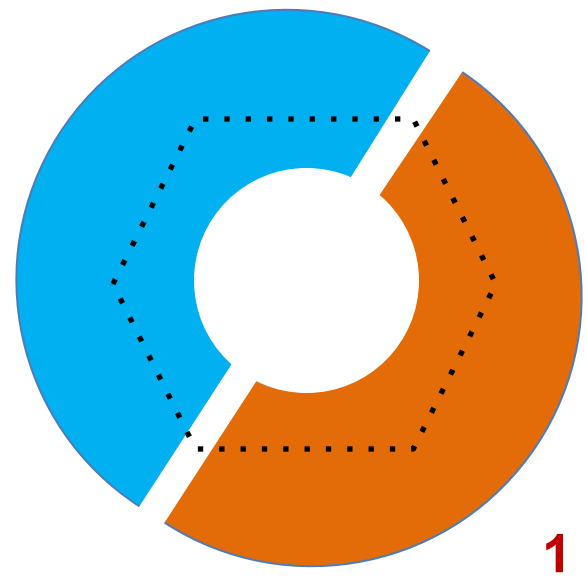
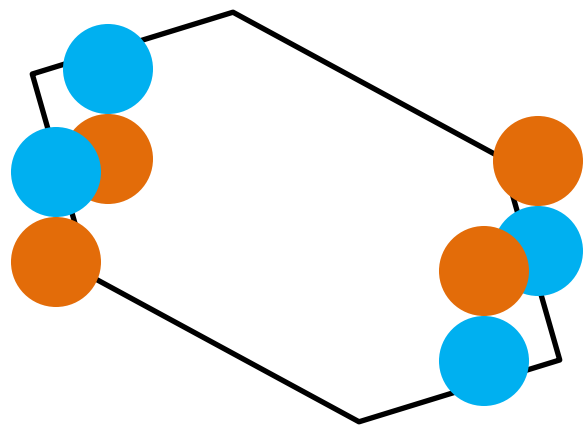
Нет узлов

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



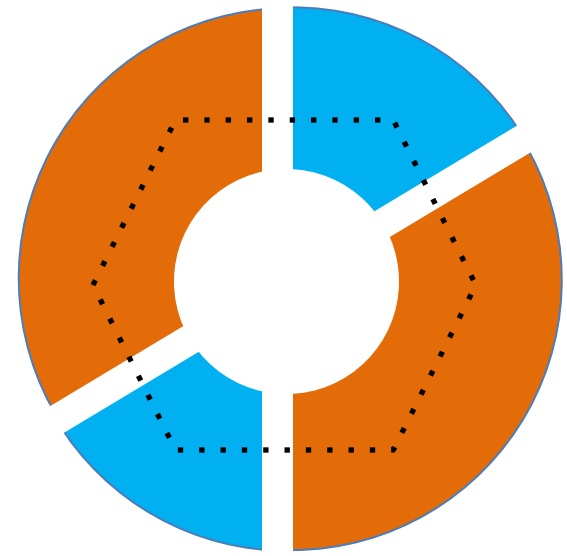
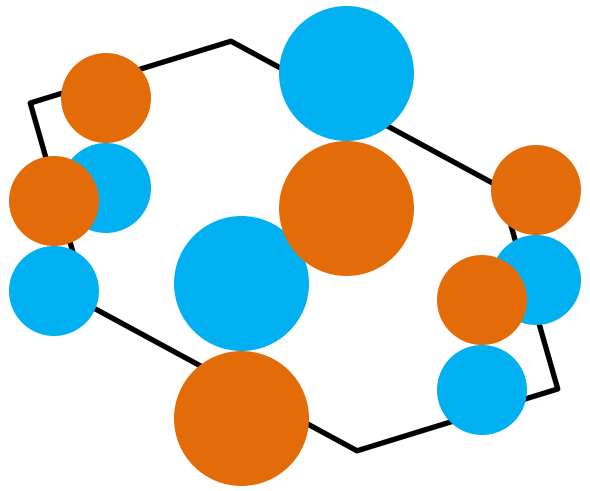
1 узел

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



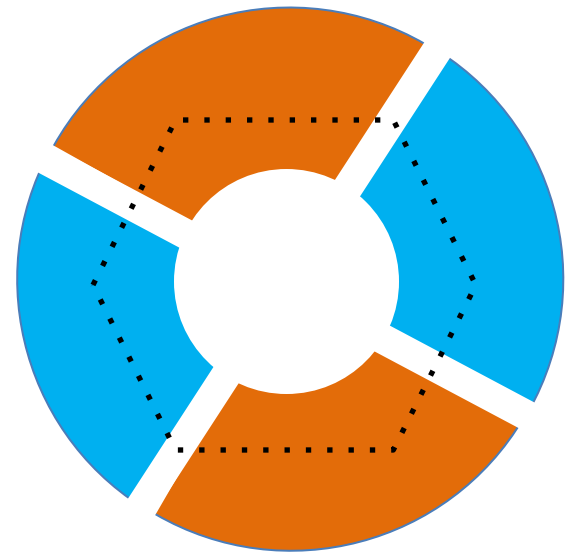
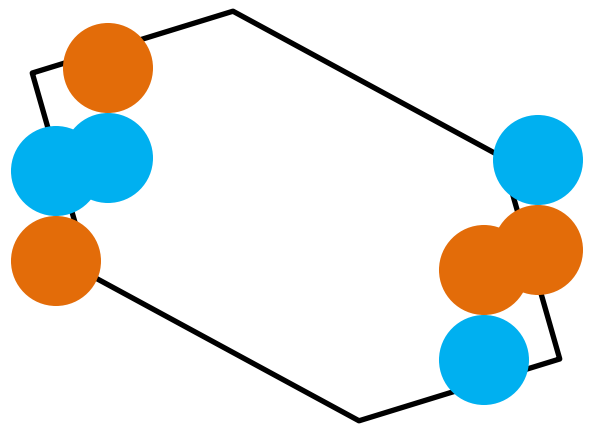
1 узел

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



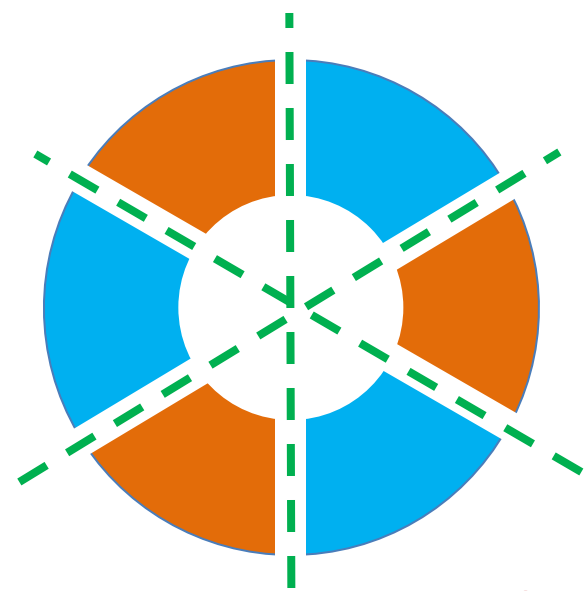
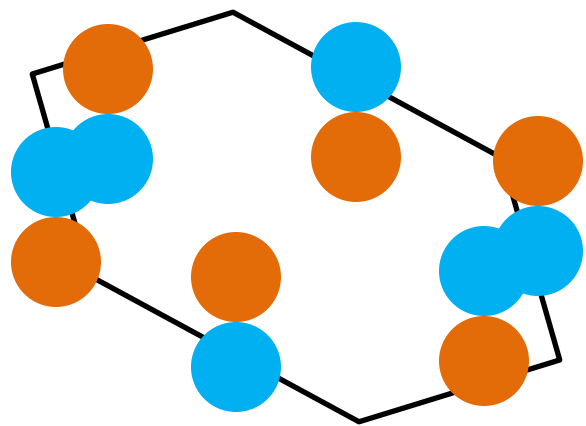
2 узла

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

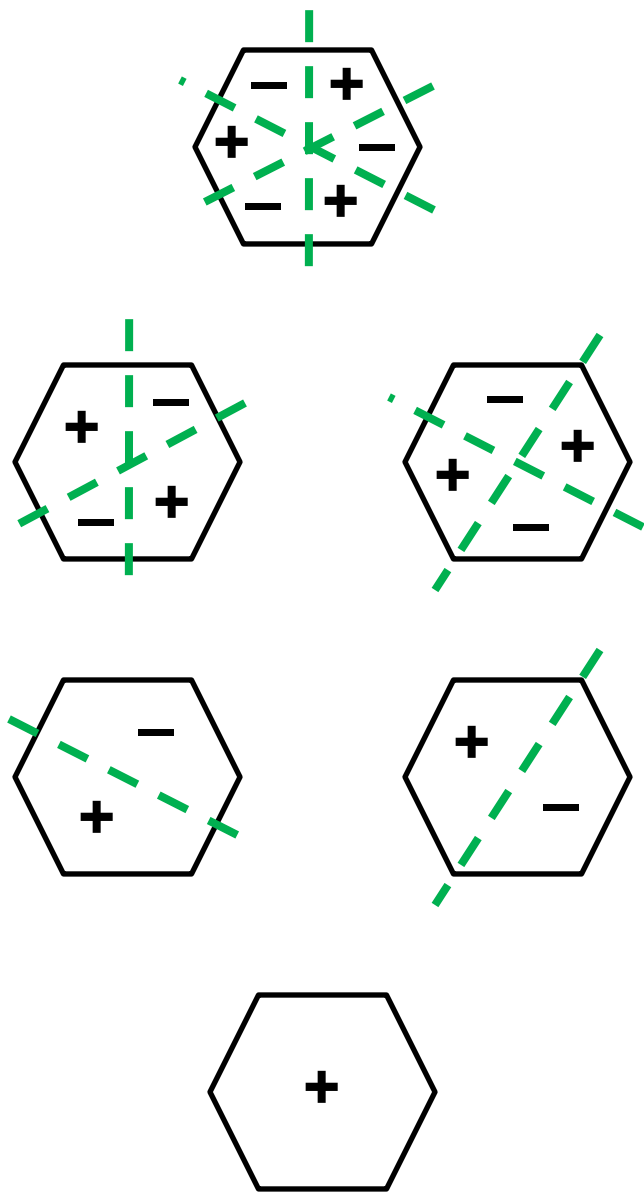
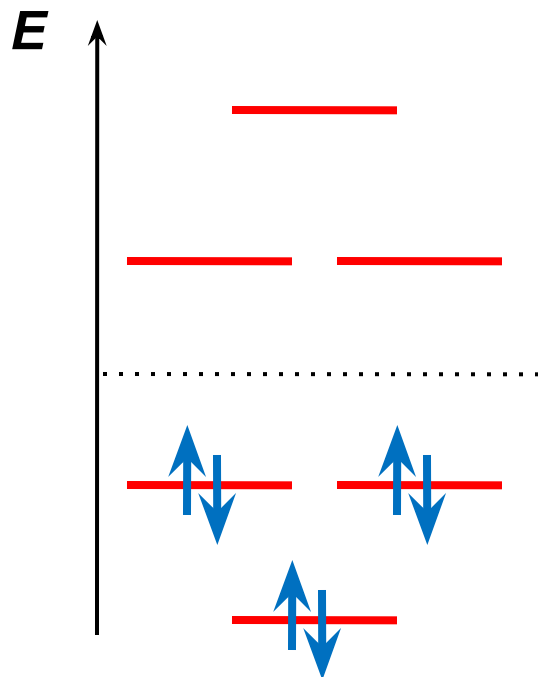


2 узла

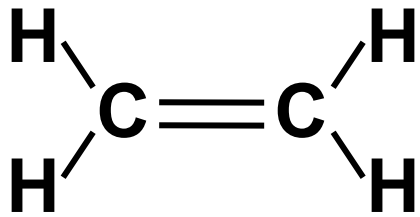
$$\begin{bmatrix} \pi_3 \\ \pi_{-2} \\ \pi_{+2} \\ \pi_{-1} \\ \pi_{+1} \\ \pi_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} .41 & -.41 & .41 & -.41 & .41 & -.41 \\ .50 & -.50 & 0 & .50 & -.50 & 0 \\ -.29 & -.29 & .58 & -.29 & -.29 & .58 \\ .50 & .50 & 0 & -.50 & -.50 & 0 \\ .29 & -.29 & -.58 & -.29 & .29 & .58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



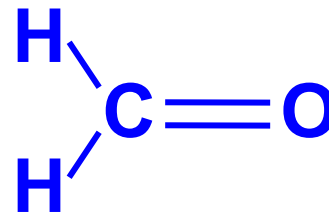
3 узла



Гетероатомные молекулы



Этилен



Формальдегид

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

Уравнение Хюккеля

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

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

Уравнение Хюккеля

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

Характеристическое уравнение

$$X^2 - 1 = 0$$

$$X_1 = +1$$

$$X_2 = -1$$

$$\Sigma X_i = 0$$

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

$$X_1 = +0,618$$

$$X_2 = -1,618$$

$$\Sigma X_i = -1$$

Орбитальные энергии

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

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

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

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

Коэффициенты МО

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

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

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

При $X = +0,618$

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

$$C_2 = -0,618 C_1$$

При $X = -1,618$

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

$$C_2 = 1,618 C_1$$

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

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

Атомно-молекулярная матрица

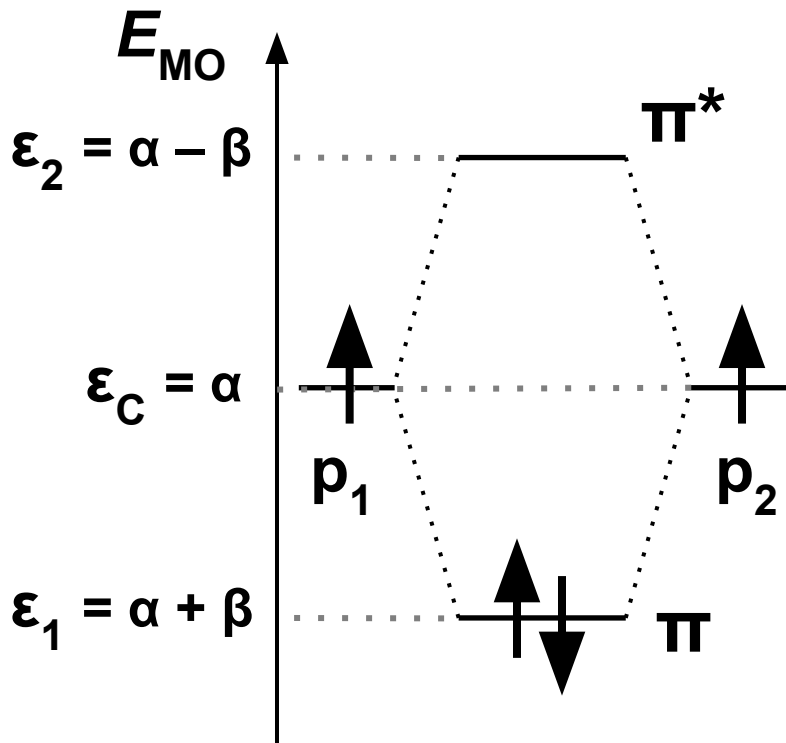
этилен

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

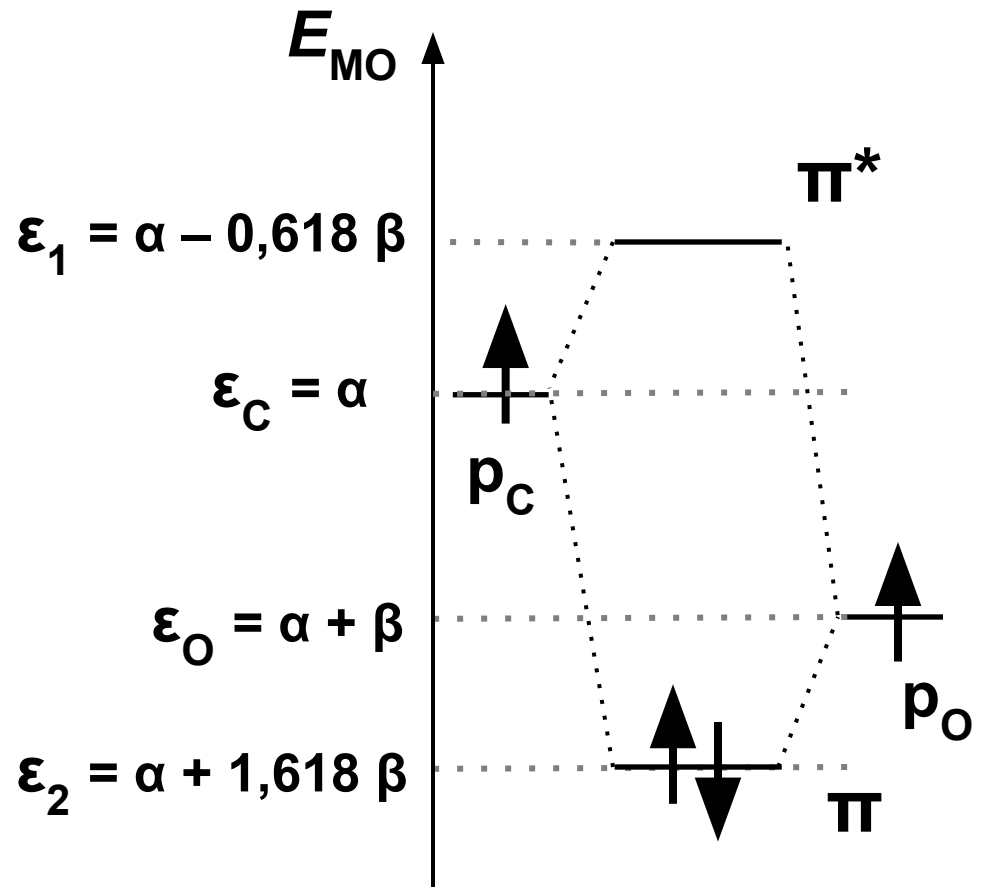
формальдегид

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

Корреляционная диаграмма

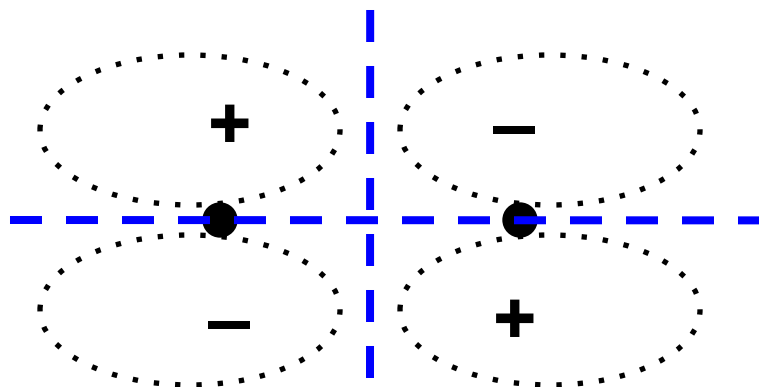


$$\Delta E = 2\beta$$

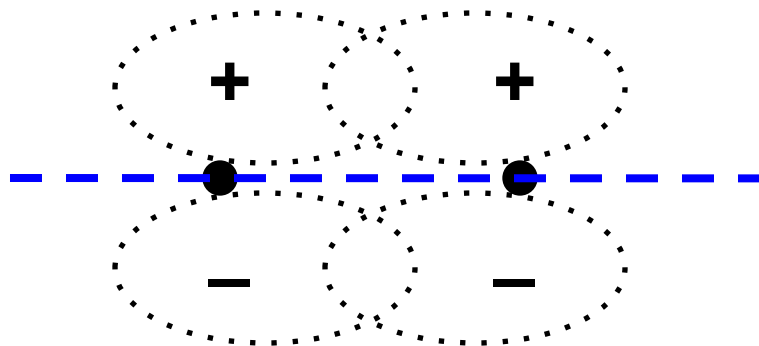


$$\Delta E = 2,336\beta$$

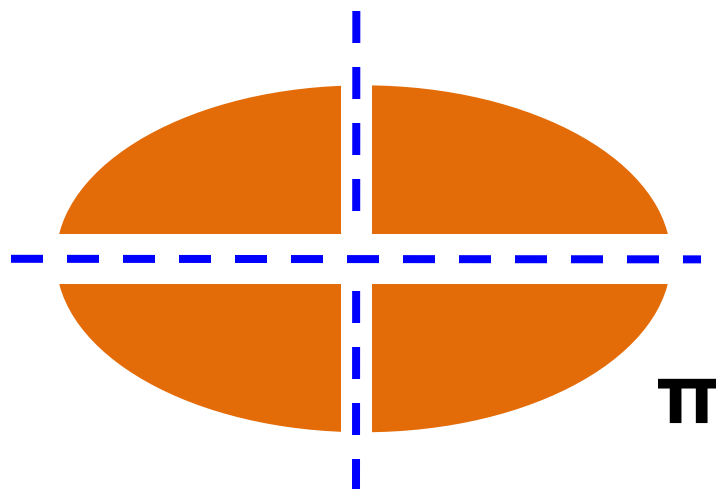
ЭТИЛЕН



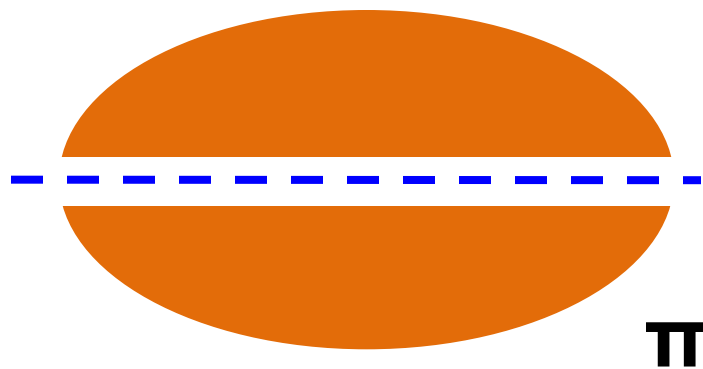
Орбиталь π^*



Орбиталь π

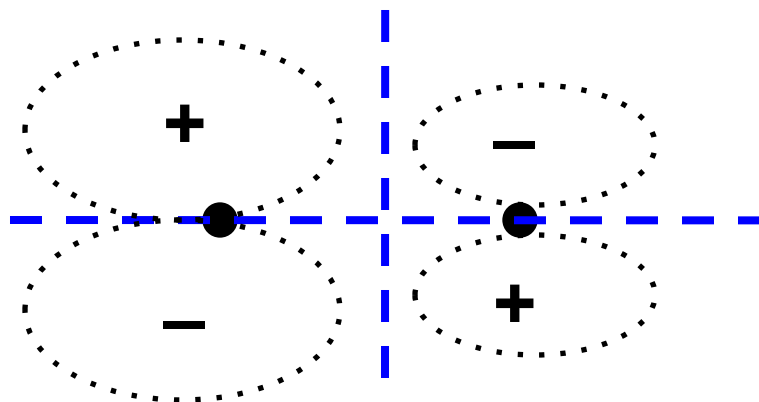


Электронное облако π^2

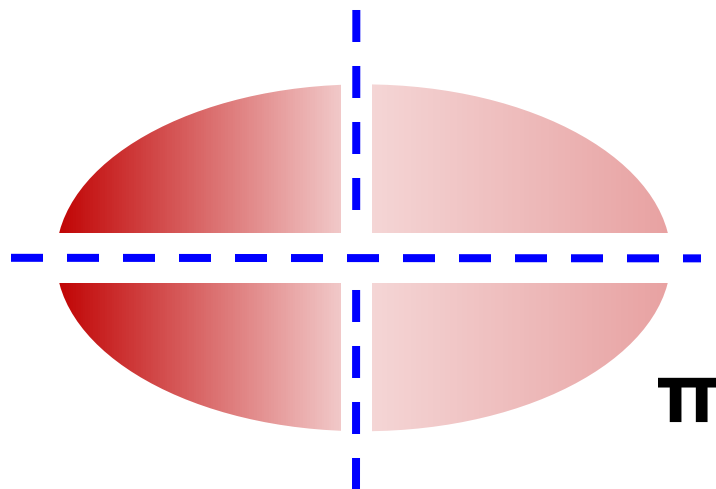


Электронное облако π_1

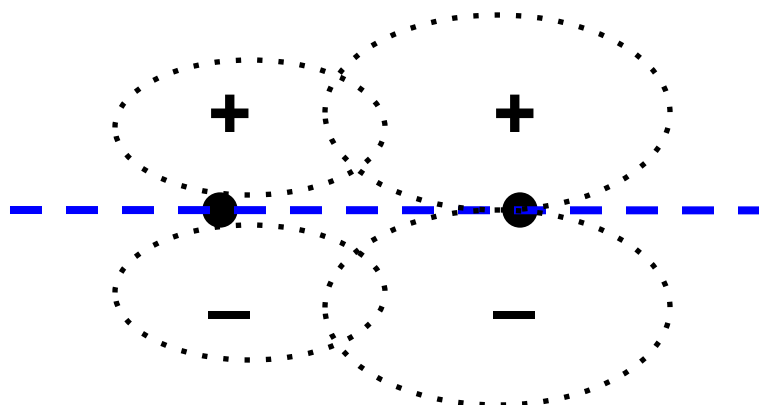
ФОРМАЛЬДЕГИД



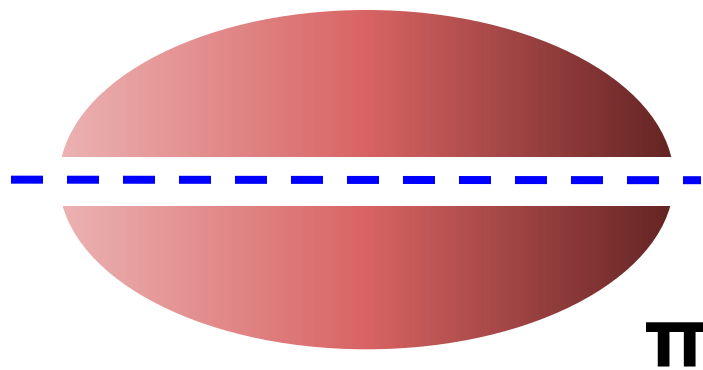
Орбиталь π^*



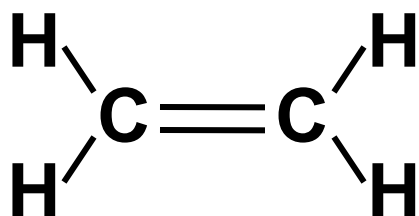
Электронное облако²



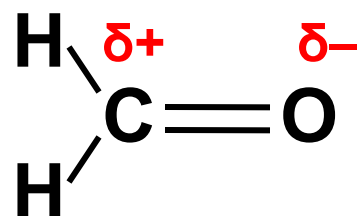
Орбиталь π



Электронное облако₁



Неполярная молекула



Полярная молекула

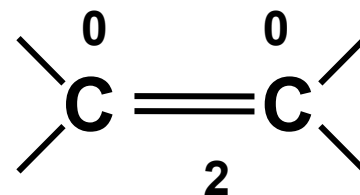
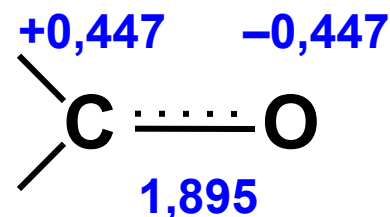
$$\begin{bmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,851 & -0,526 \\ 0,526 & 0,851 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \end{bmatrix}$$

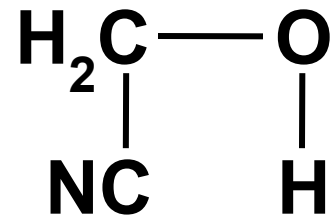
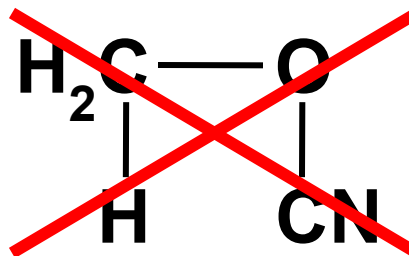
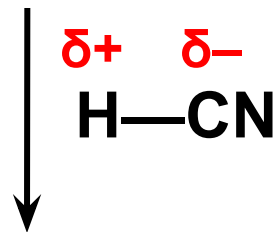
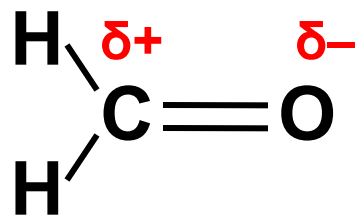
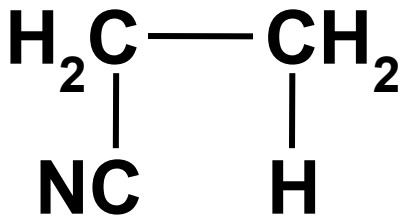
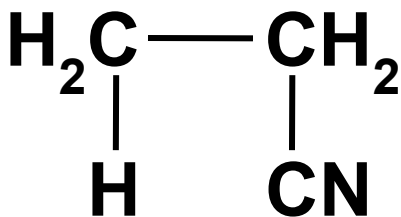
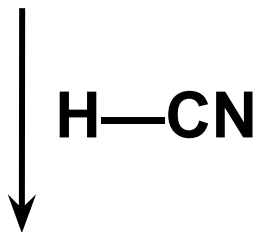
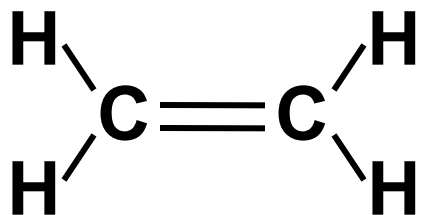
$$N_C = (0,526)^2 + (0,526)^2 = 0,553$$

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

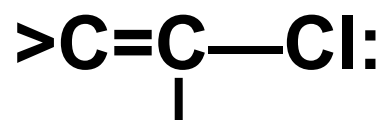
$$P_{CO} = 2 \cdot (0,526 \cdot 0,851) = 0,895$$

Молекулярная
диаграмма

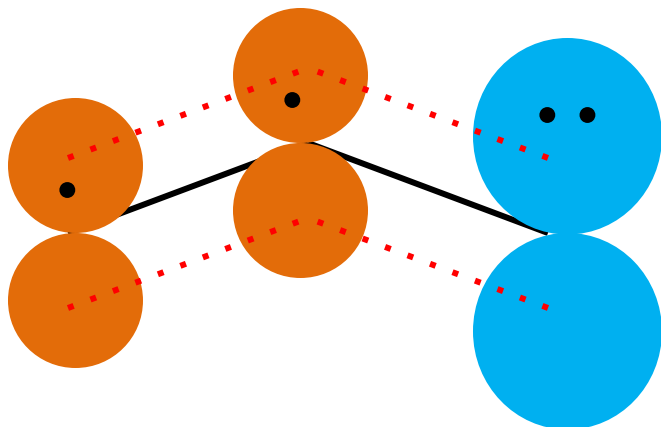




Винилхлорид



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



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

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

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

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

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

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

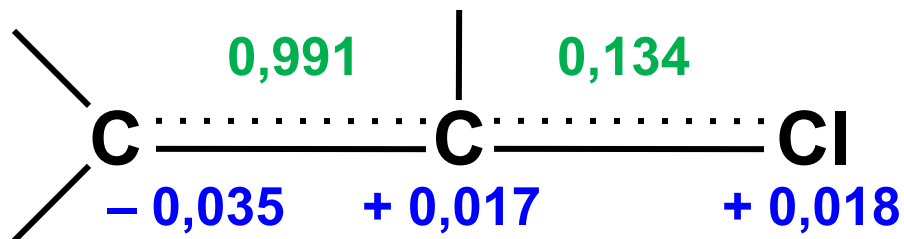
$$n_{C_2} = 0,983 \quad n_o = 1 \quad Q = +0,017$$

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

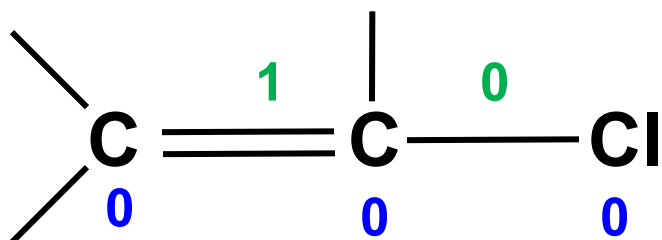
$$P_{C-C} = 0,991$$

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

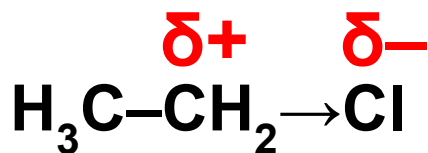
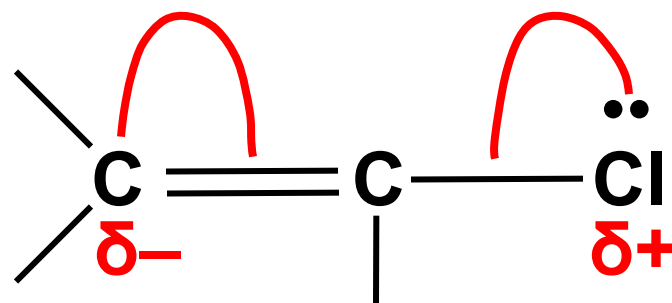
Молекулярная диаграмма



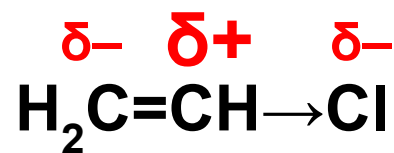
Классическая формула



n, π – сопряжение



$+12,3 \text{ } ^\circ\text{C}$

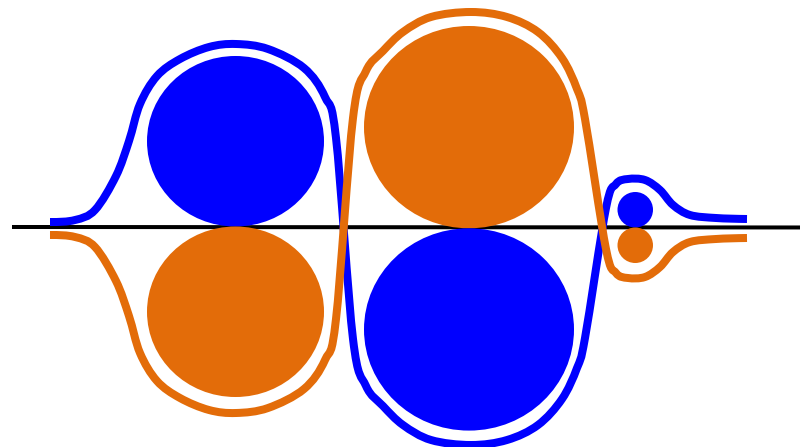
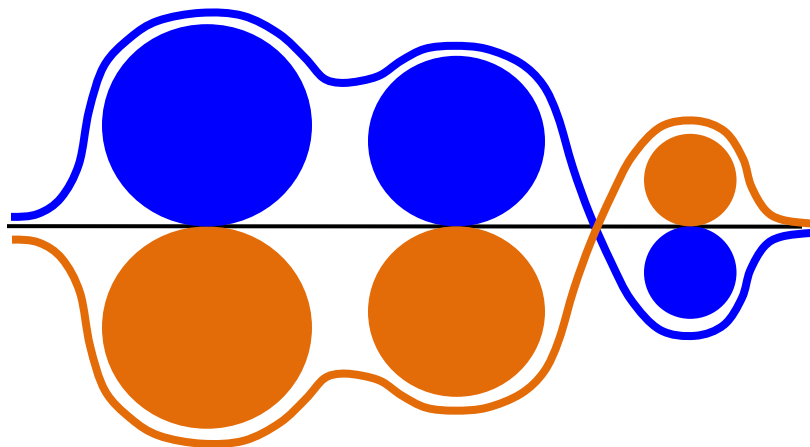
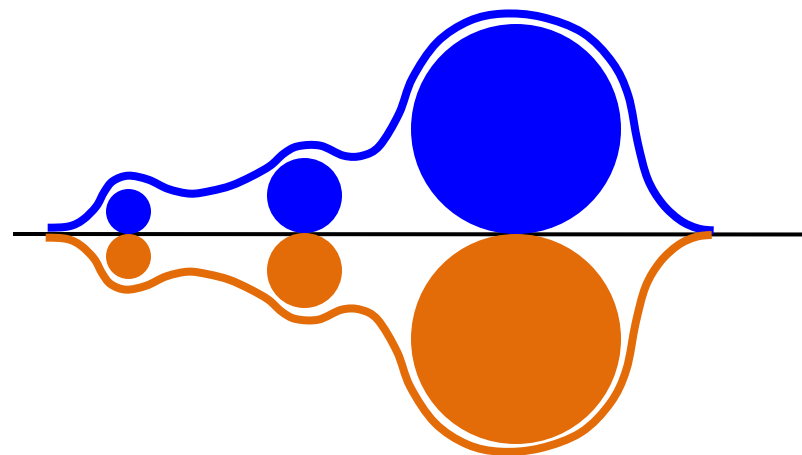


$T_{\text{кип.}}$

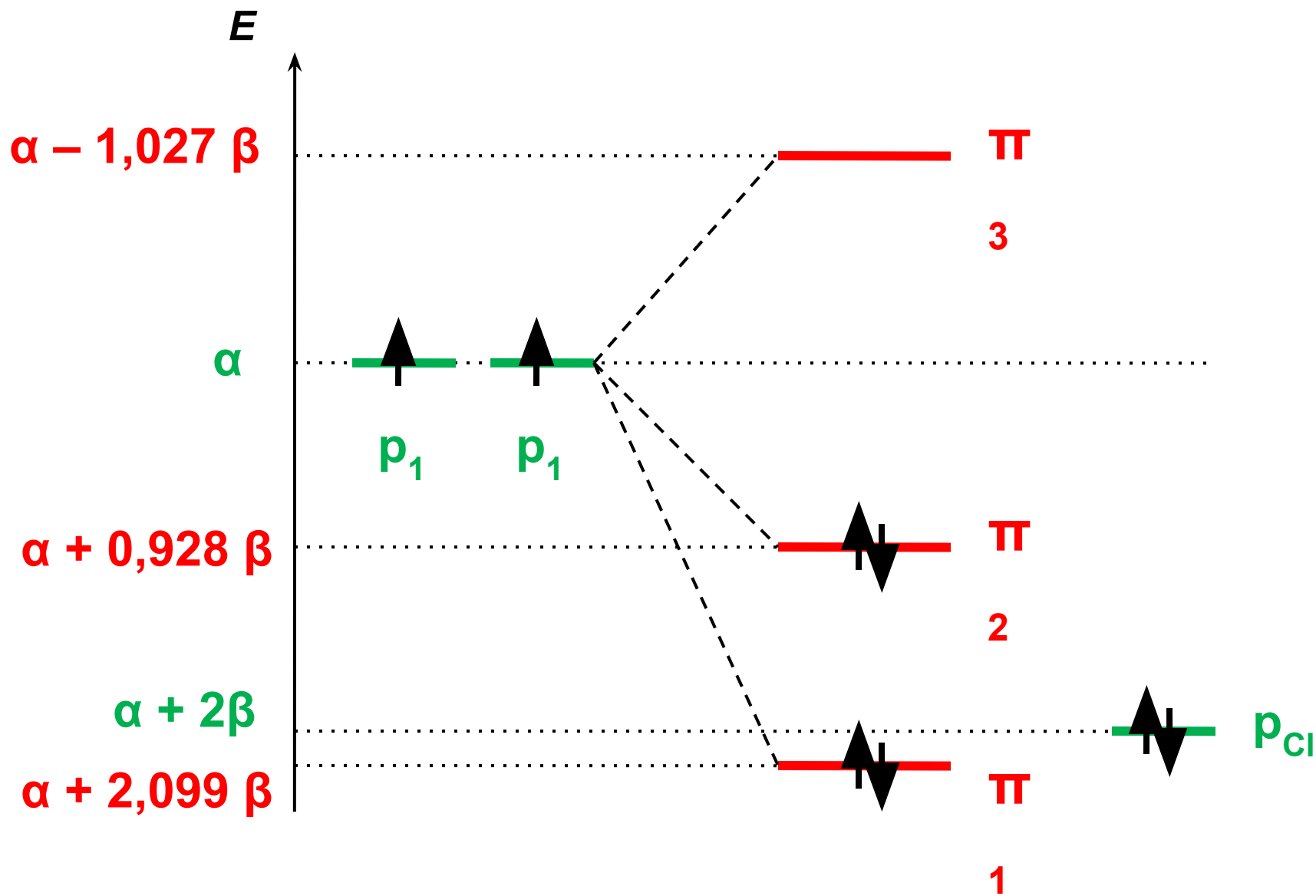
$-13,7 \text{ } ^\circ\text{C}$

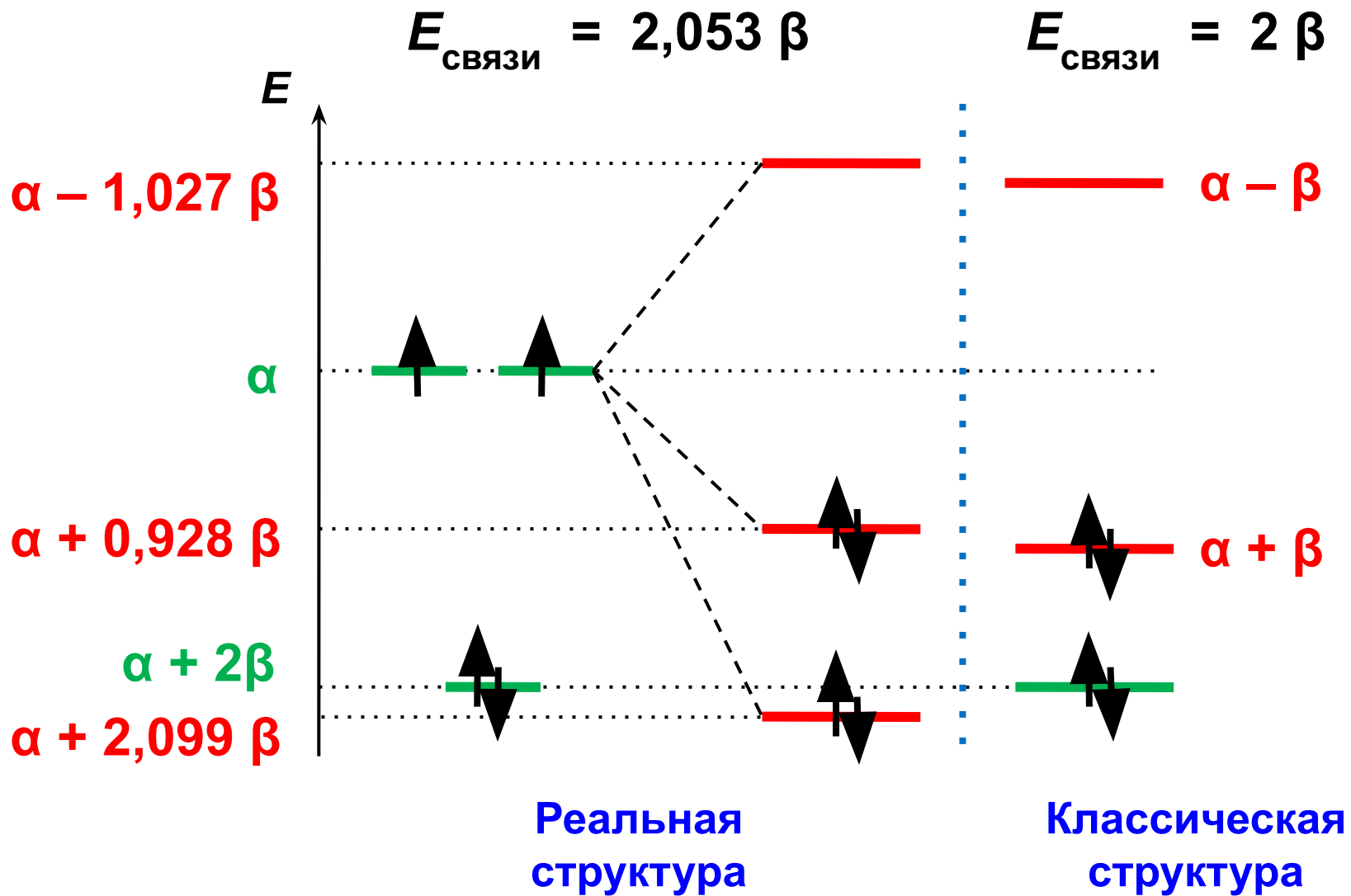
C_1 C_2 CI

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

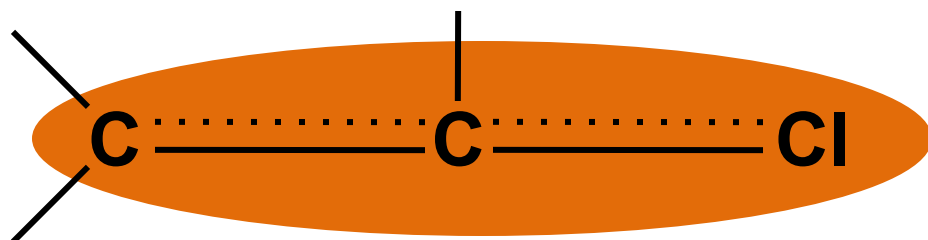
 π_3 (2 узла) π_2 (1 узел) π_1 (нет узлов)

Корреляционная диаграмма



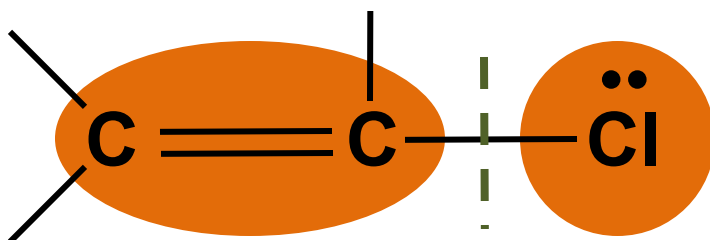


Реальная структура



$$E_{\text{связи}} = 2,053 \beta$$

Классическая структура







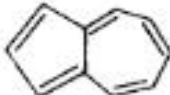
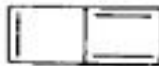
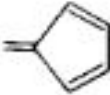

n, π – сопряжение

$$E_{\text{связи}} = 2,000 \beta$$

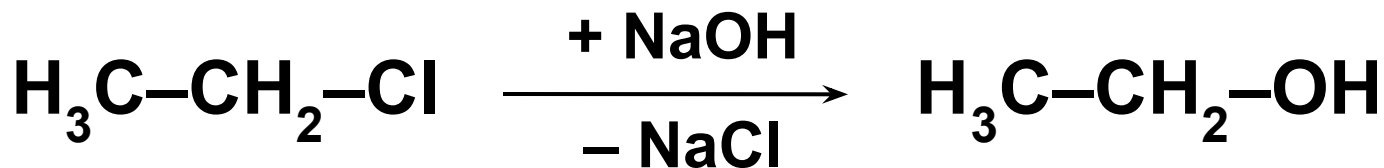
$$\Delta E = 2,053 \beta - 2,000 \beta = 0,053 \beta = E_{\text{Res}}$$

Энергия резонанса (сопряжения)

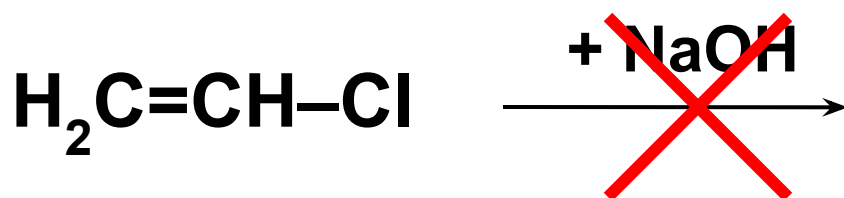
Таблица 8.5. Энергии резонанса бензольных (Б) и небензольных (НБ) углеводородов

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

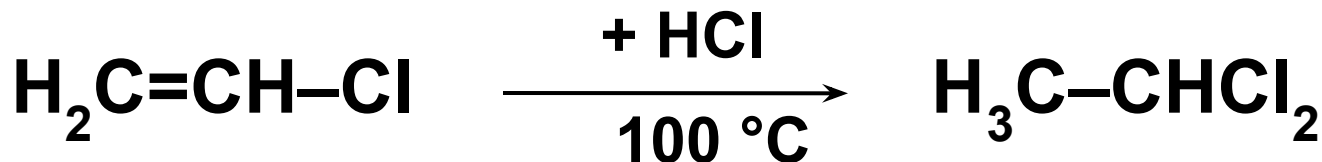
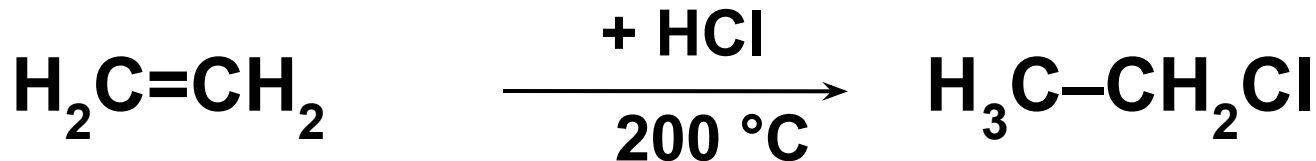
Величина E_{Res} показывает, насколько велики отклонения от предсказаний классической теории строения молекул



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



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

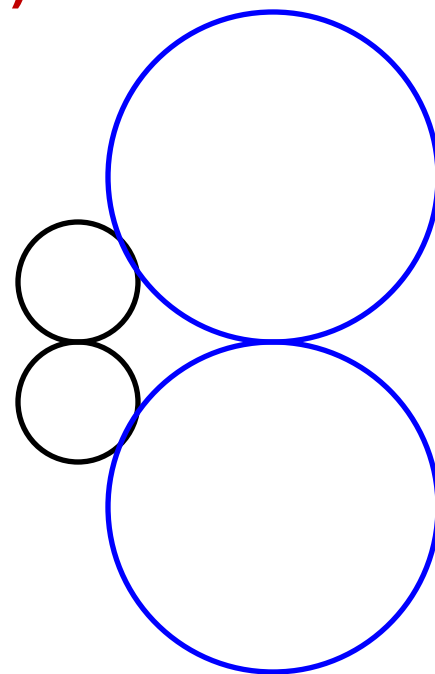
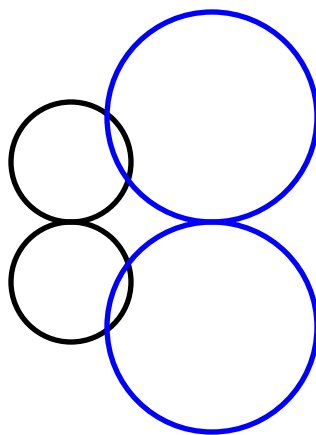
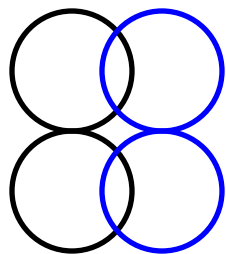




X	Q_1	Q_2	Q_X	P_{12}	P_{23}	E_{Rez}
F	-0,075	0,044	0,031	0,983	0,180	0,126
Cl	-0,035	0,017	0,018	0,991	0,134	0,053
Br	-0,025	0,011	0,014	0,993	0,120	0,036
I	-0,019	0,008	0,011	0,994	0,109	0,028

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

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

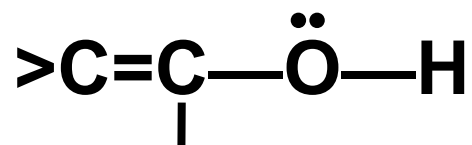




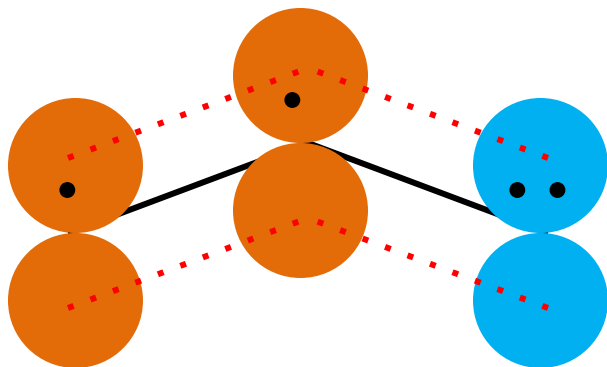
E_{Rez} (энергия сопряжения, в единицах β)



Виниловый спирт



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



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

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

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

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

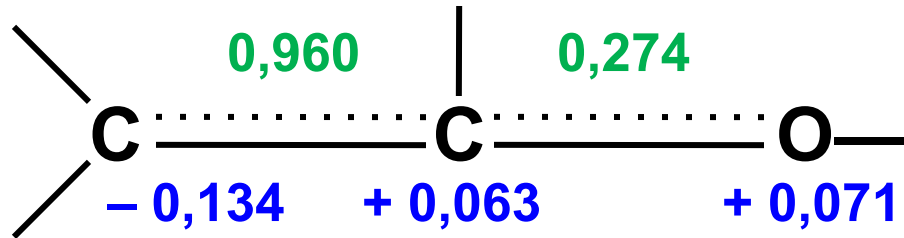
$$\mathbf{\Pi} = \begin{matrix} & \mathbf{C}_1 & \mathbf{C}_2 & \mathbf{O} & & \mathbf{v} \\ \left(\begin{array}{ccc} 0,658 & -0,729 & 0,188 \\ 0,735 & 0,568 & -0,370 \\ 0,163 & 0,382 & 0,910 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{c} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{array} \right) & \begin{array}{c} 0 \\ 2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

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

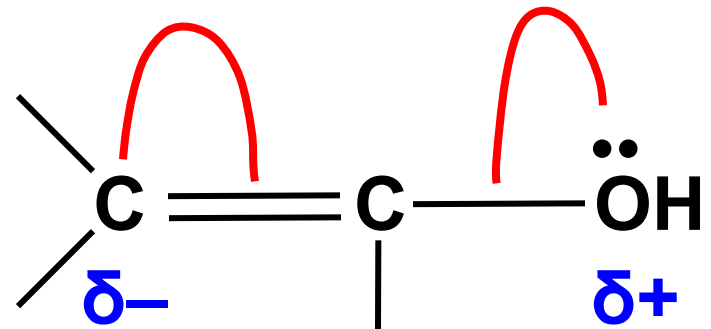
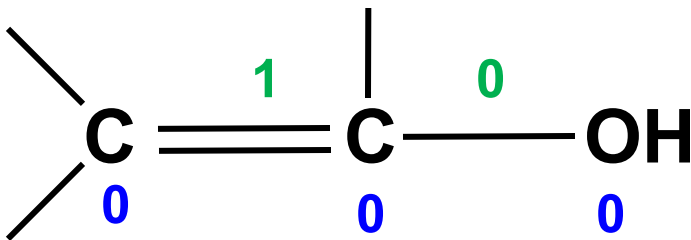
$$P_{C-C} = 0,960$$

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

Молекулярная диаграмма



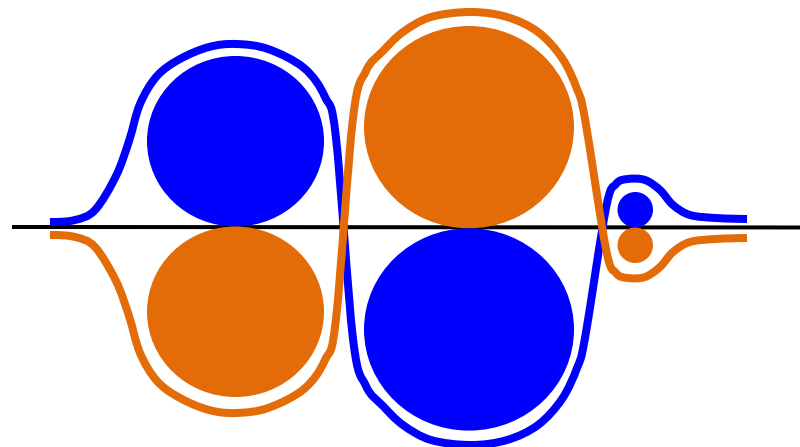
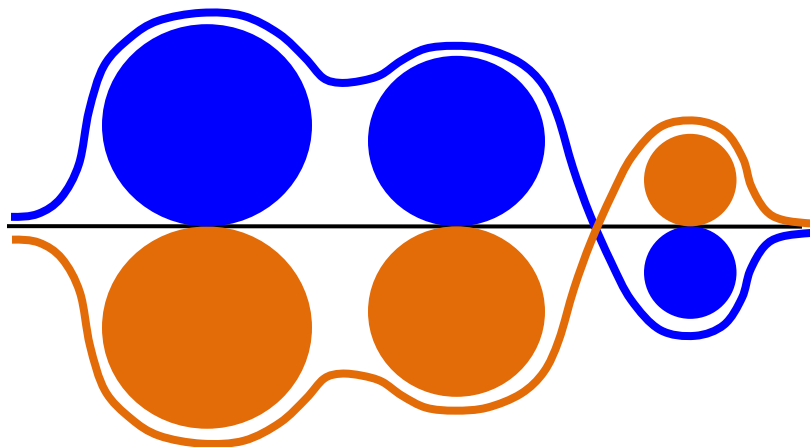
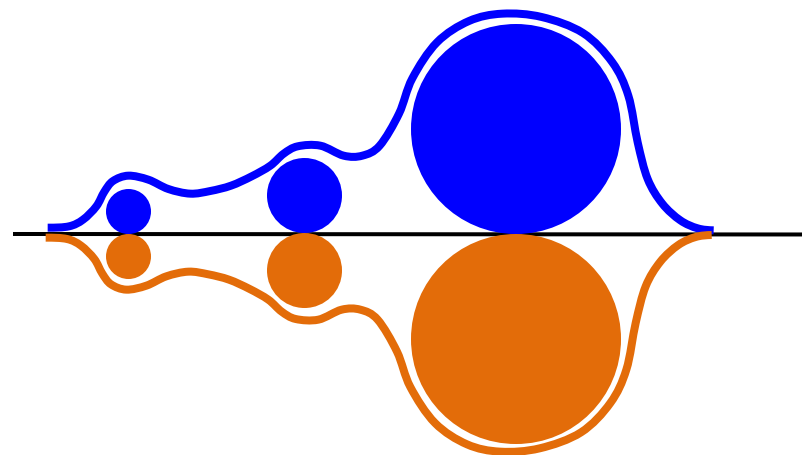
Классическая формула



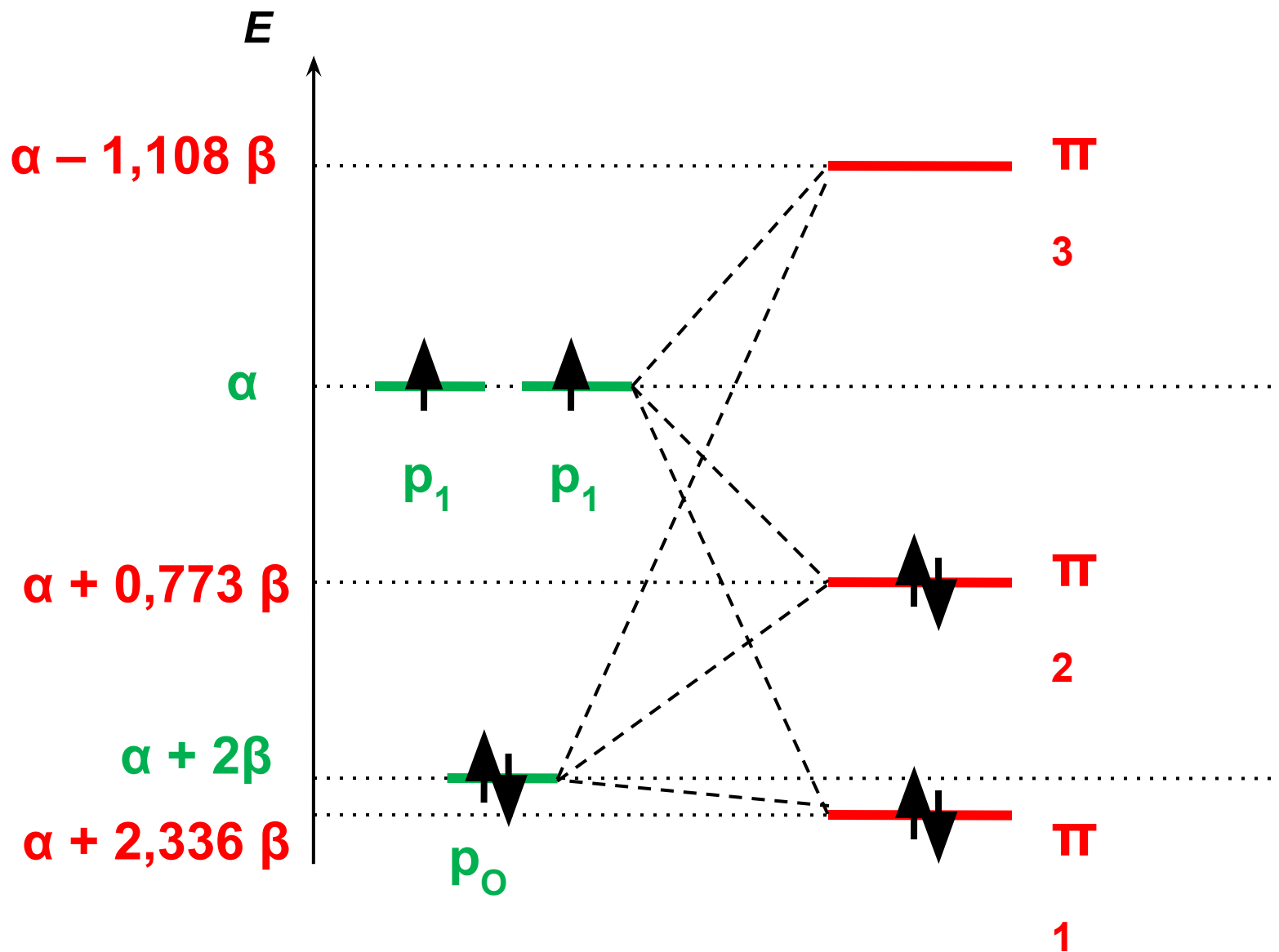
n, π – сопряжение

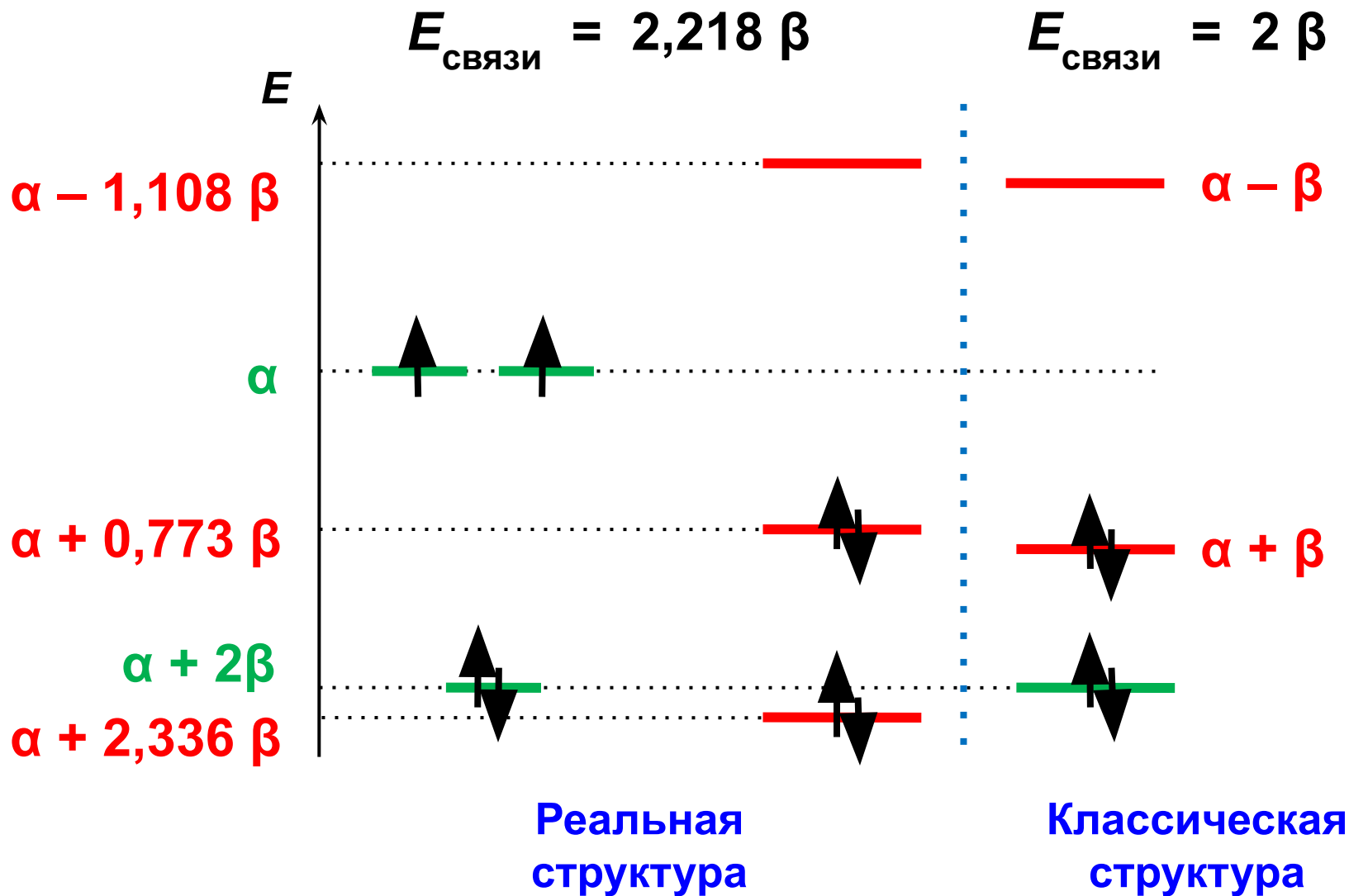
C_1 C_2 O

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

 π_3 (2 узла) π_2 (1 узел) π_1 (нет узлов)

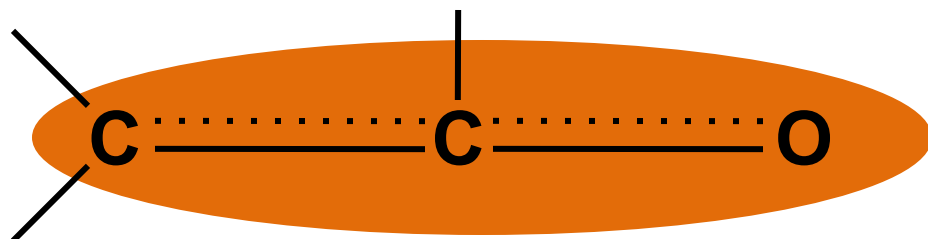
Корреляционная диаграмма





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

Реальная структура



$$E_{\text{свЯЗИ}} = 2,218 \beta$$

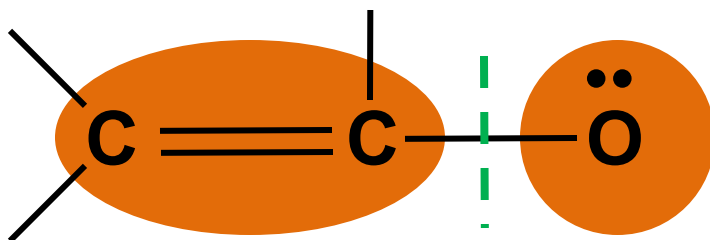


n, π – сопряжение



$$E_{\text{свЯЗИ}} = 2,000 \beta$$

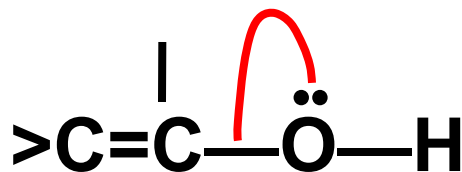
Классическая структура



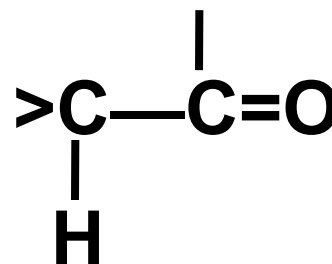
$$\Delta E = 2,218 \beta - 2,000 \beta = 0,218 \beta = E_{\text{Res}}$$

Энергия резонанса (сопряжения)

Виниловый спирт



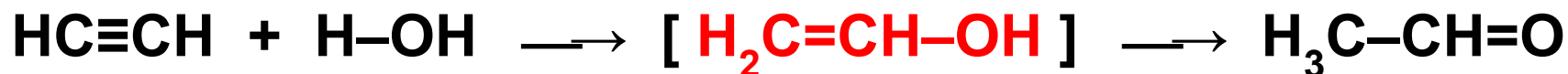
Ацетальдегид



$$\Delta E_{\pi} = 2,218 \text{ β}$$

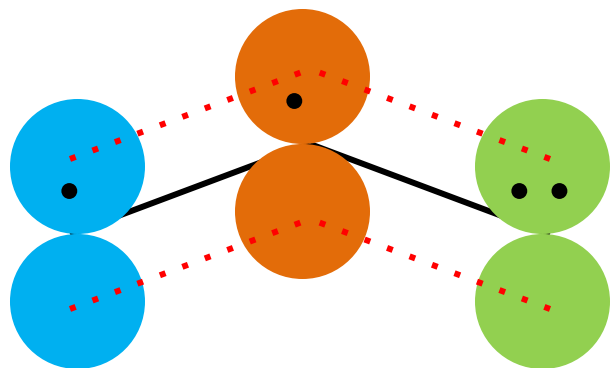
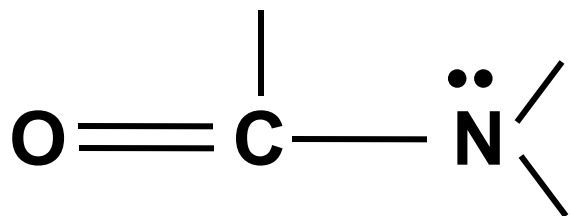
$$\Delta E_{\pi} = 2,336 \text{ β}$$

Виниловые спирты быстро перегруппировываются в соответствующие карбонильные соединения



Реакция Кучерова

Амидная группа



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

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

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

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

$$X = \begin{cases} 0,824 \\ -1,257 \\ -2,067 \end{cases}$$

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

$$\mathbf{\Pi} = \begin{matrix} & \mathbf{O} & \mathbf{C} & \mathbf{N} & & \mathbf{v} \\ \left(\begin{array}{ccc} -0,460 & 0,840 & -0,289 \\ 0,749 & 0,193 & -0,634 \\ 0,476 & 0,508 & 0,717 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{c} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{array} \right) & \begin{array}{c} 0 \\ 2 \\ 2 \end{array} \end{matrix}$$

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

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

$$Q = -0,575$$

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

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

$$Q = +0,408$$

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

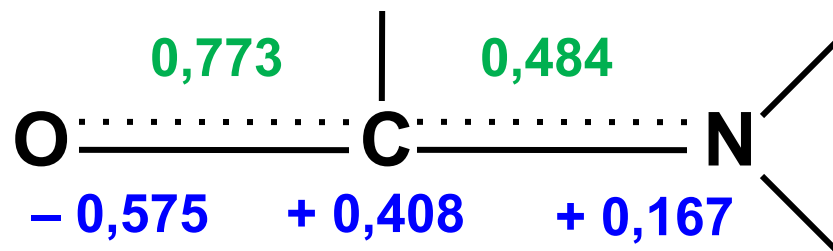
$$n_{\text{o}} = 2$$

$$Q = +0,167$$

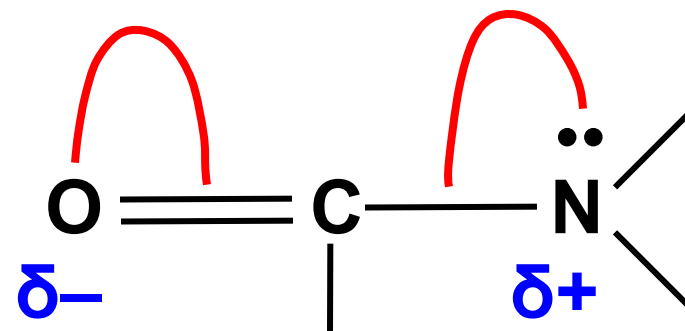
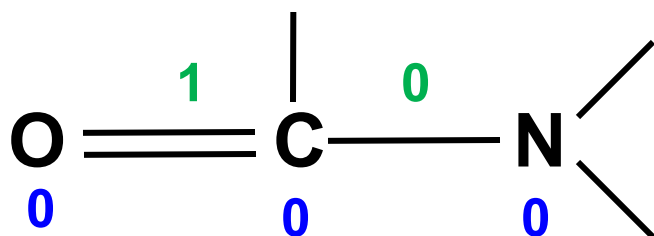
$$P_{\text{O-C}} = 0,773$$

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

Молекулярная диаграмма (реальная структура)



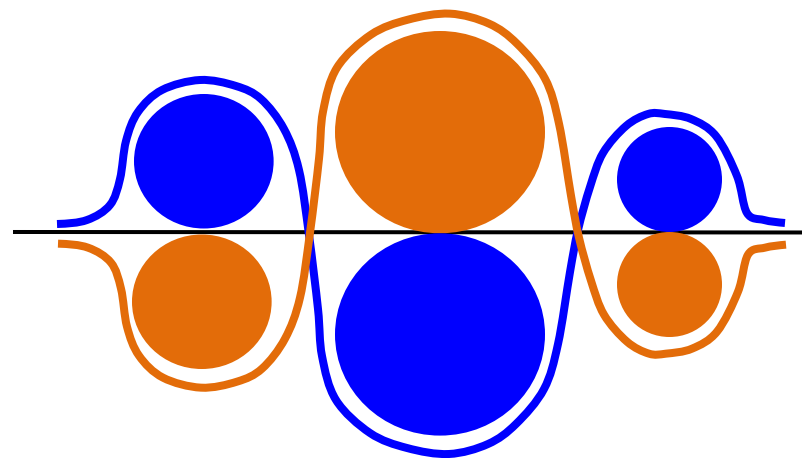
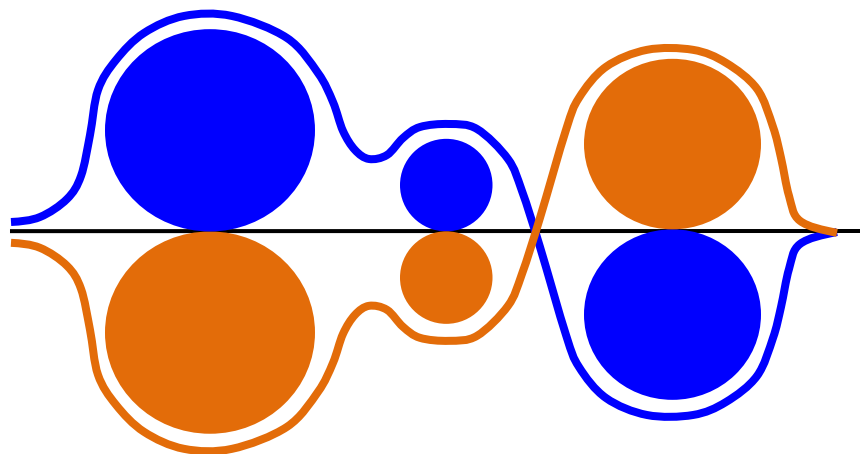
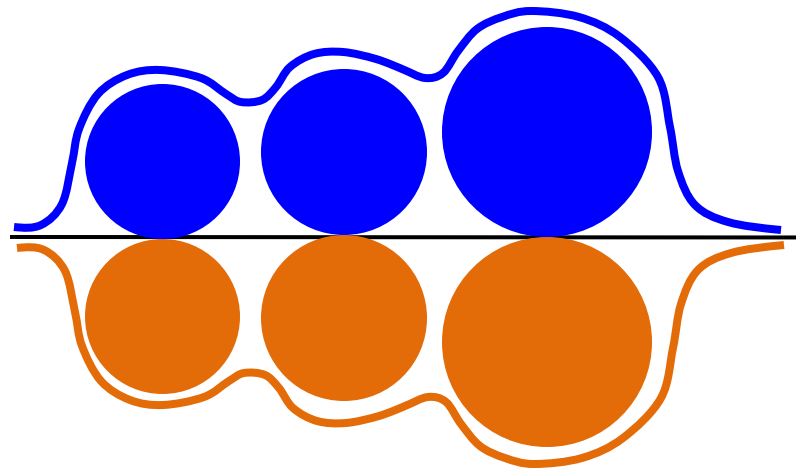
Классическая формула



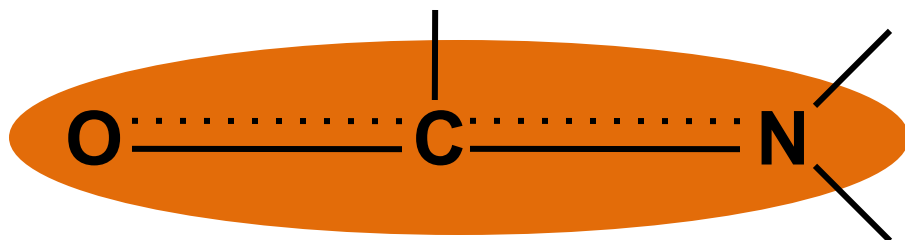
***n,π* – сопряжение**

O**C****N**

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

 **π_3 (2 узла)** **π_2 (1 узел)** **π_1 (нет узлов)**

Реальная структура

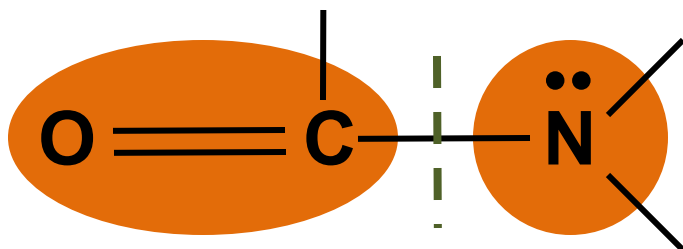


$$E_{\text{свЯЗИ}} = 2,642 \beta$$

n, π – сопряжение

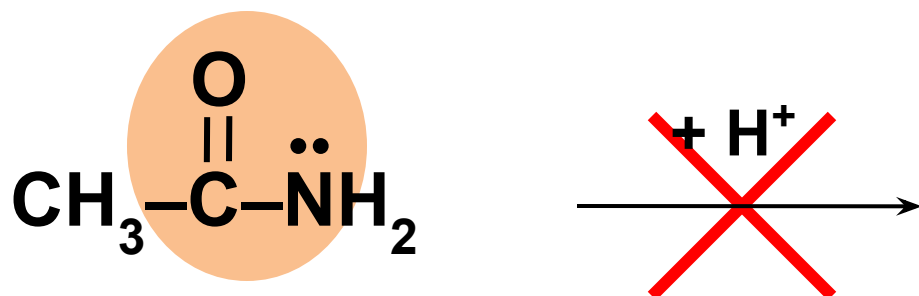
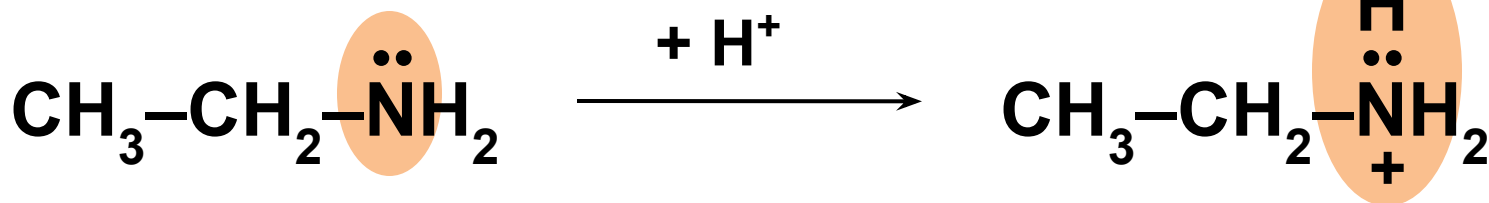
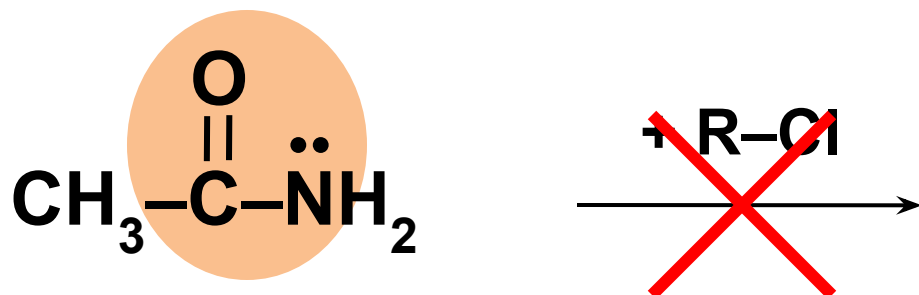
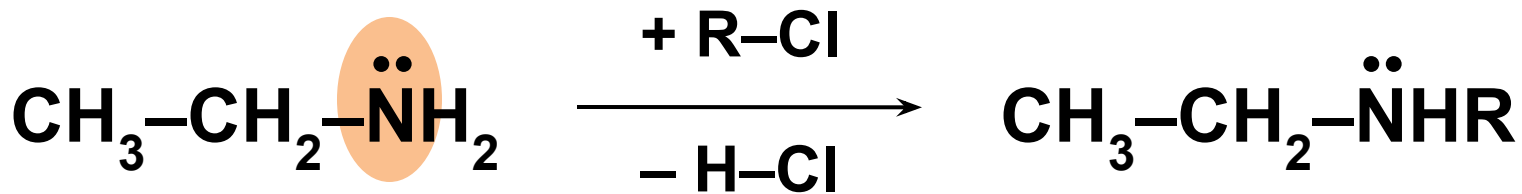
$$E_{\text{свЯЗИ}} = 2,236 \beta$$

Классическая структура



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

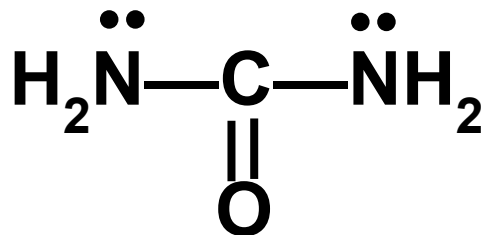
(для винилхлорида $E_{\text{Res}} = 0,053 \beta$)



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

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

Мочевина



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

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

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

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

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

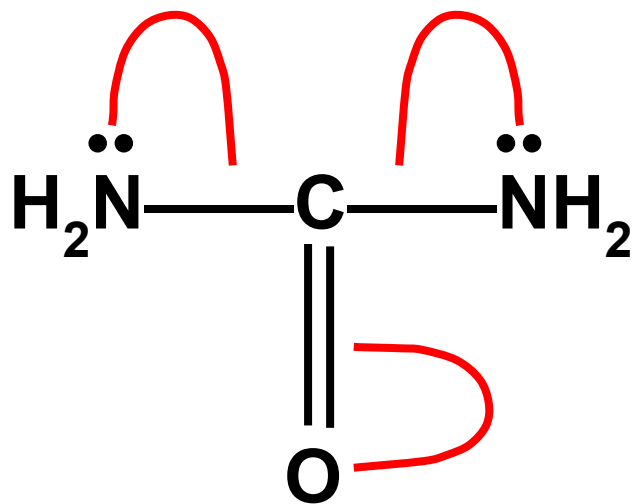
$$n_{N1} = 1,860 \quad n_o = 2 \quad Q = + 0,140$$

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

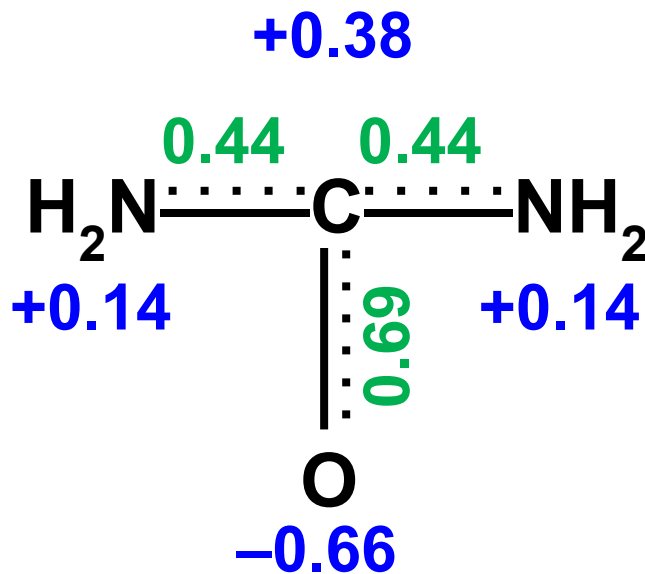
$$n_{N2} = 1,860 \quad n_o = 2 \quad Q = + 0,140$$

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

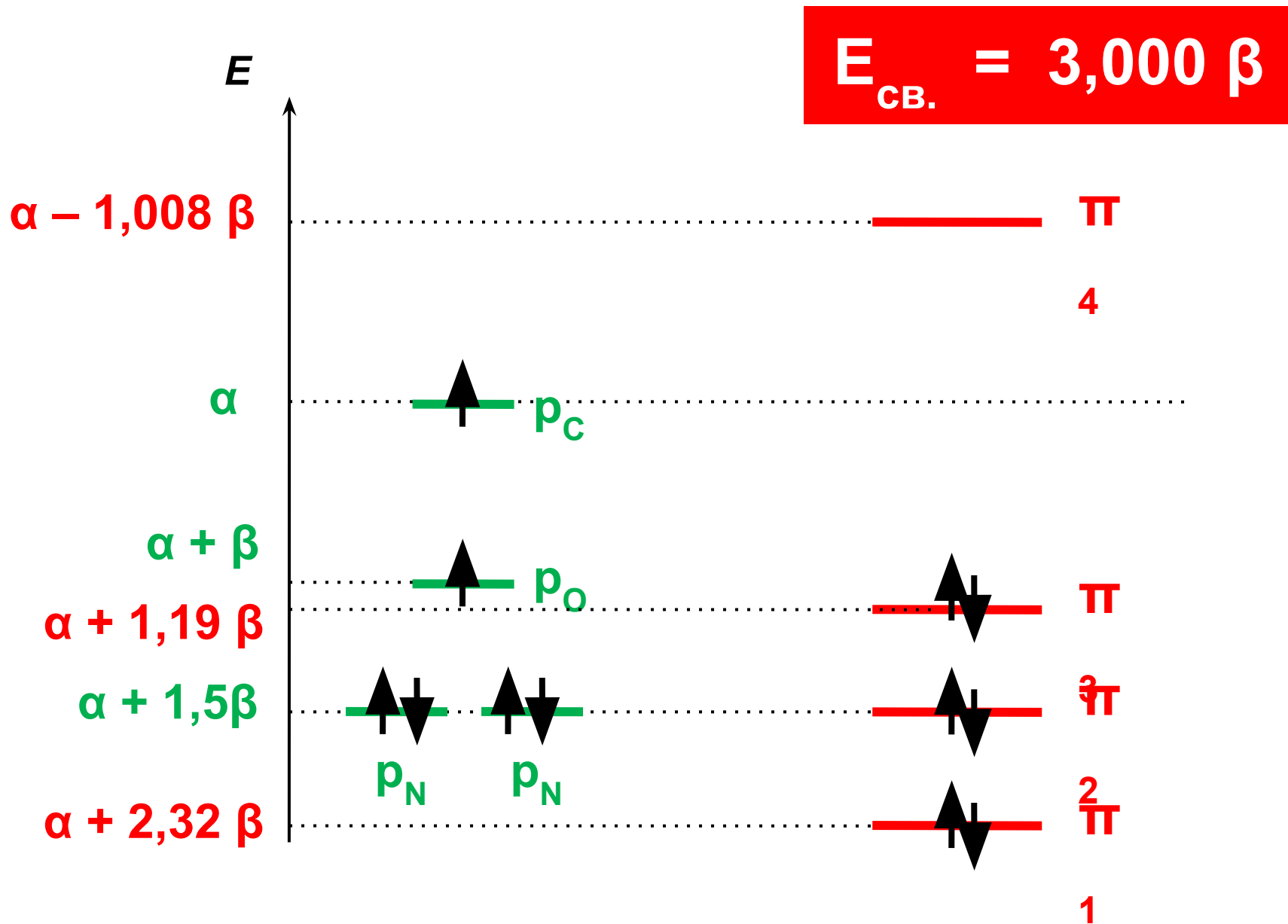
$$P_{N-C} = 0,439 \quad P_{C-O} = 0,686$$



n-π-сопряжение

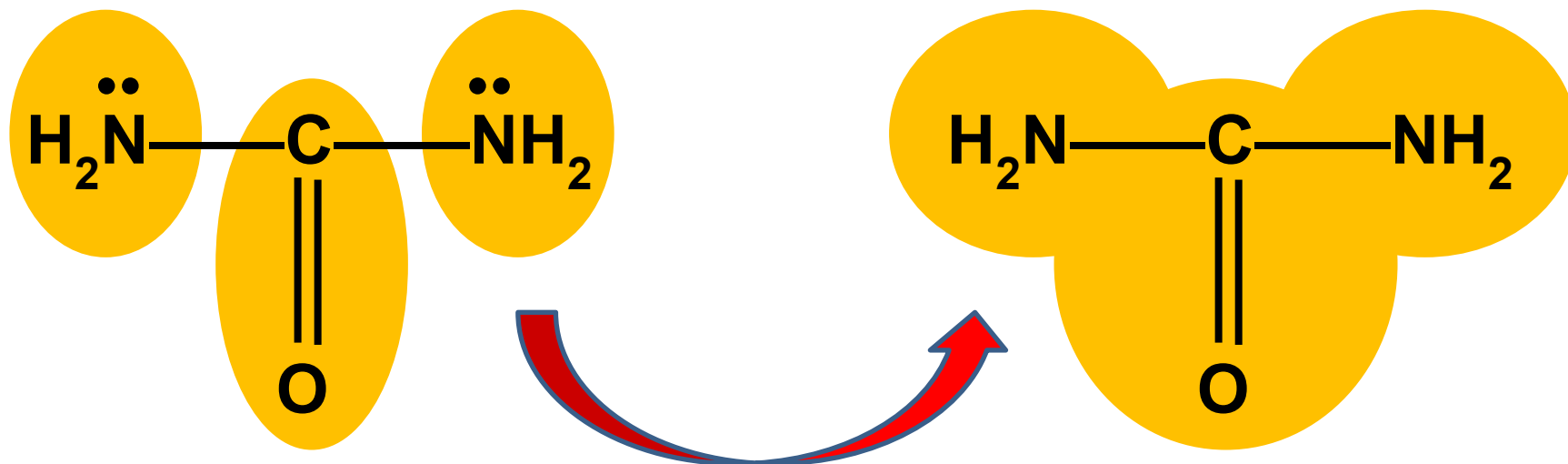


Корреляционная диаграмма



Классическая структура

Реальная структура



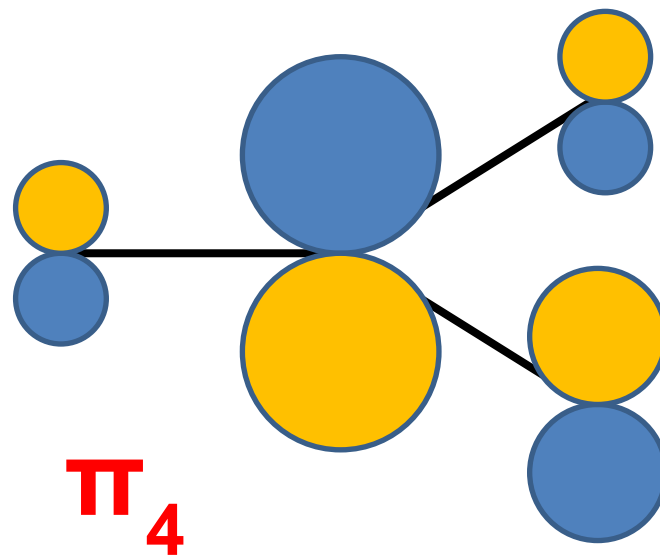
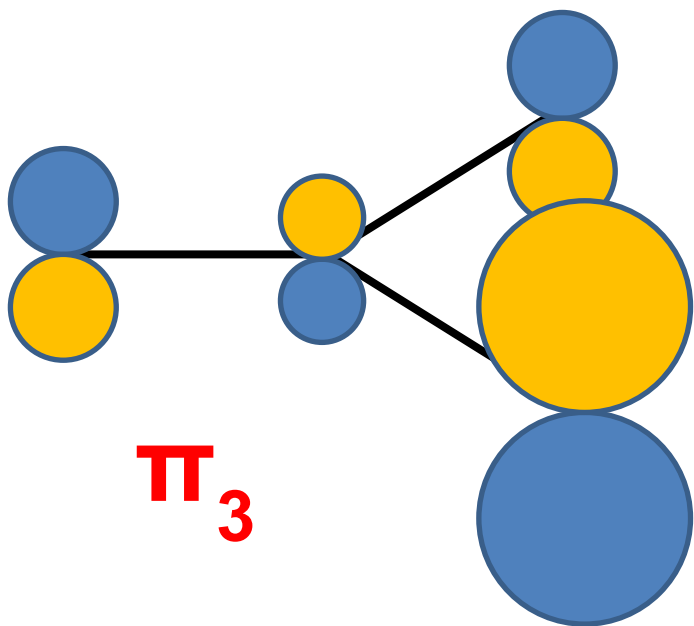
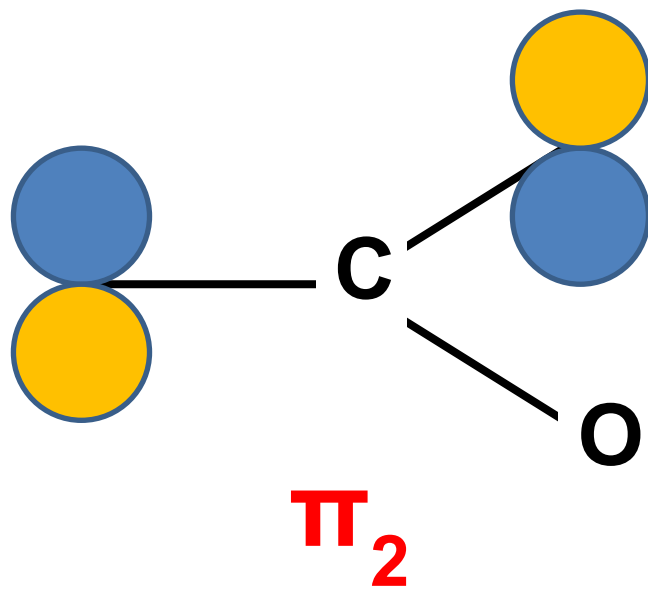
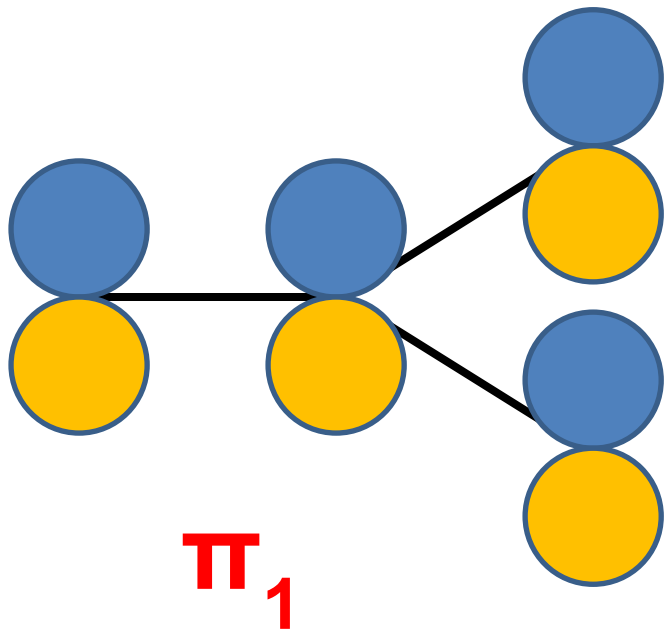
π - Π -сопряжение

$$E_{\text{св.}} = 2,236 \beta$$

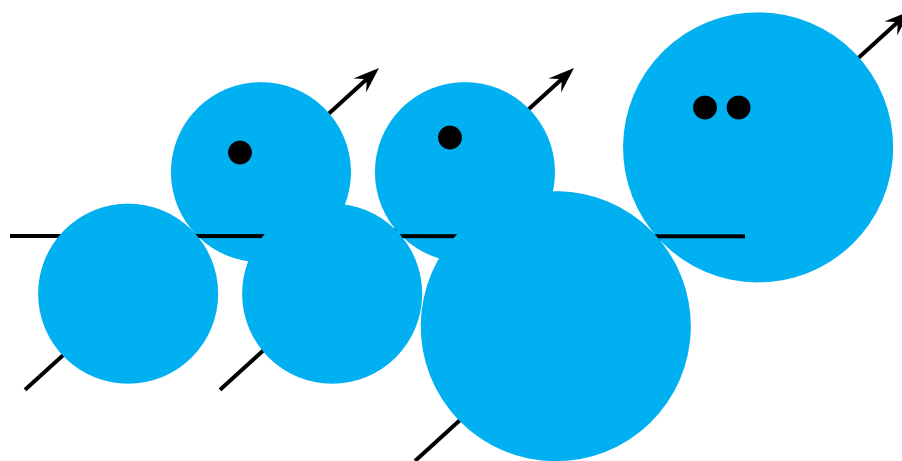
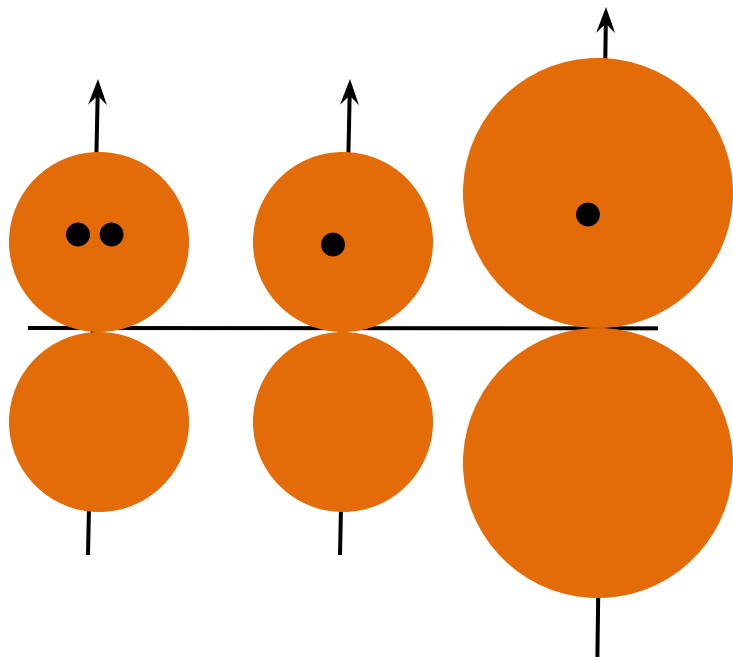
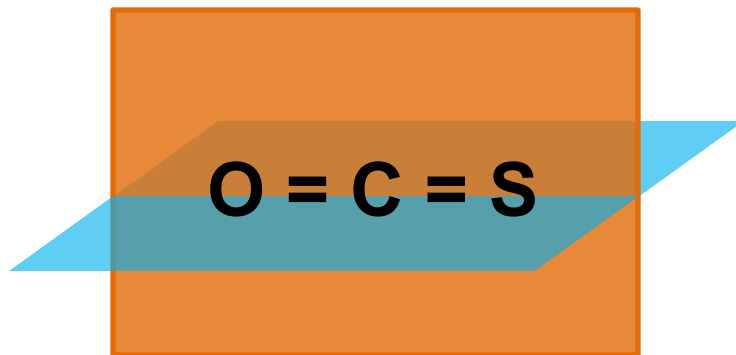
$$E_{\text{св.}} = 3,000 \beta$$

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

(для амидной группы $0,306 \beta$)



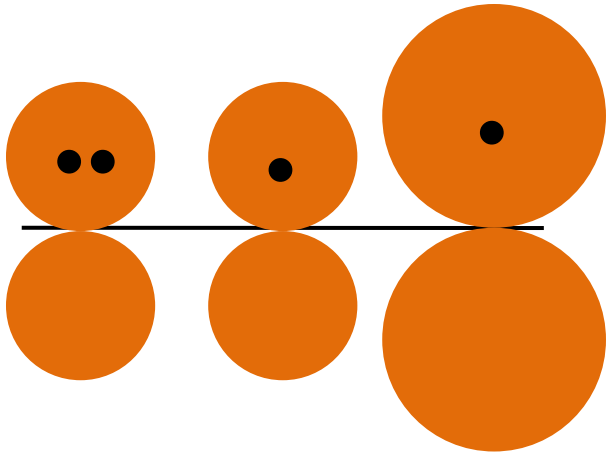
Сероводород



Ö - C = S

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

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



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

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

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

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

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

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

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

$$Q = + 0,091$$

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

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

$$Q = + 0,235$$

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

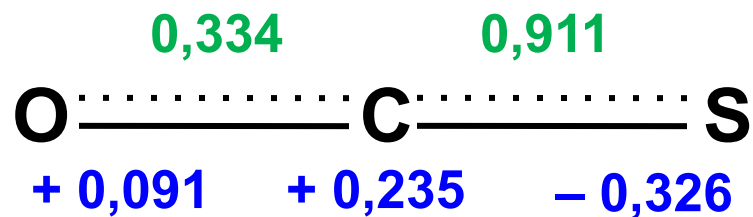
$$n_{\mathbf{o}} = 1$$

$$Q = - 0,326$$

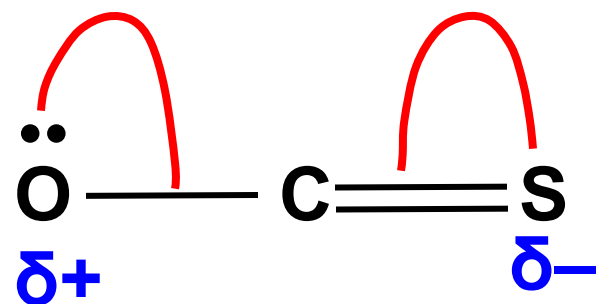
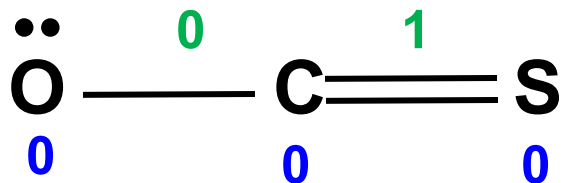
$$P_{\mathbf{O-C}} = 0,334$$

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

Молекулярная диаграмма (реальная структура)



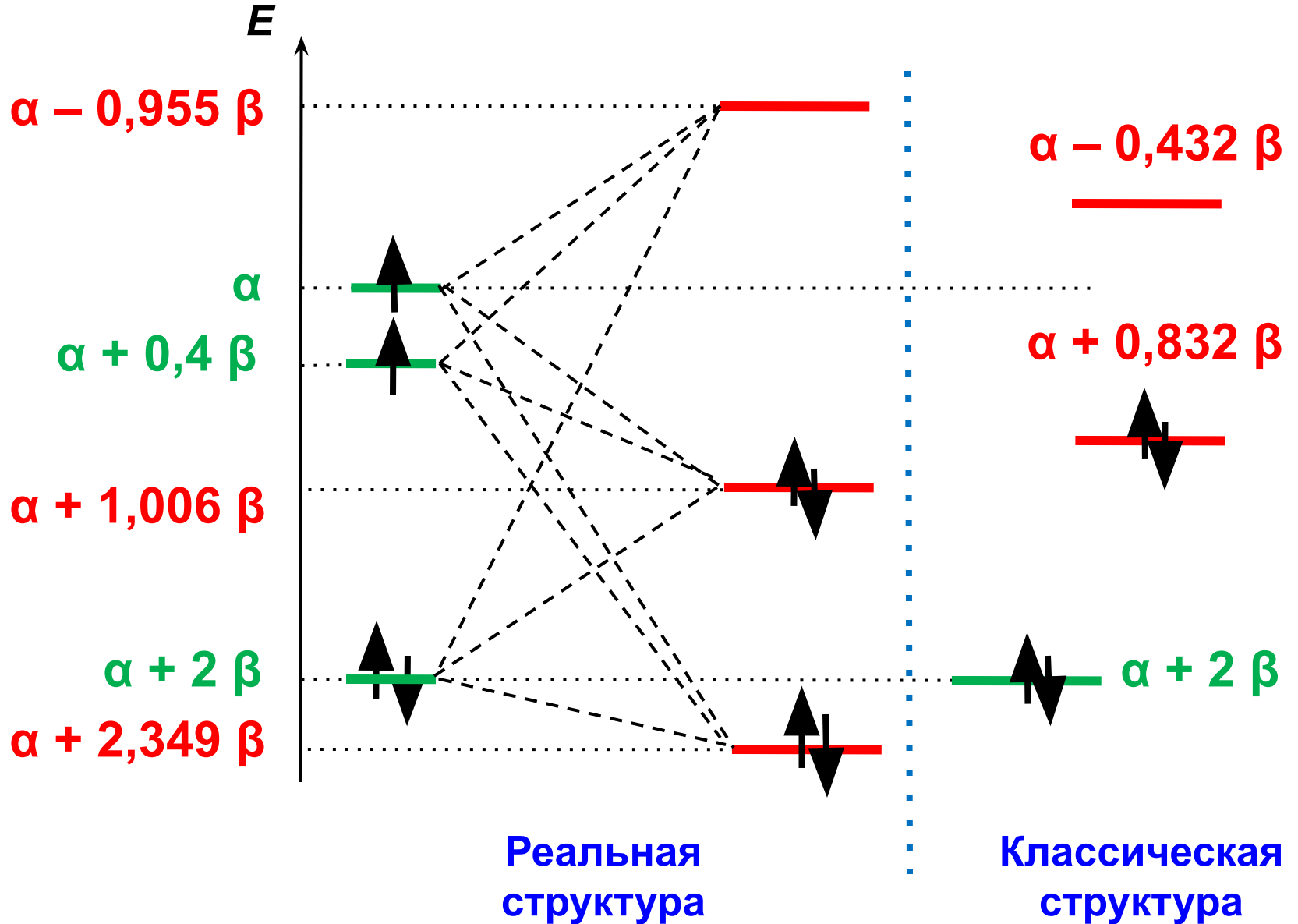
Классическая формула



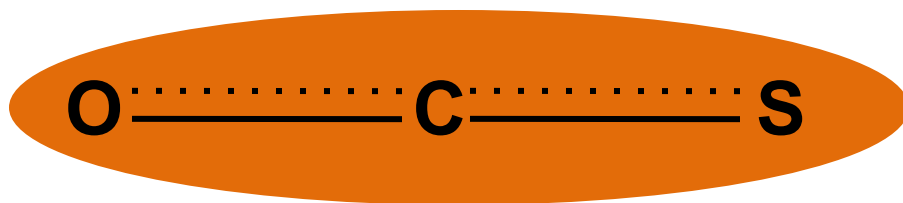
n, π – сопряжение

$$E_{\text{связи}} = 2,298 \beta$$

$$E_{\text{связи}} = 1,264 \beta$$



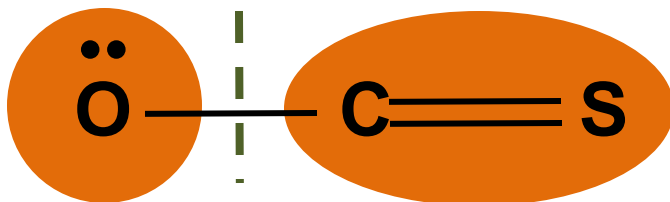
Реальная структура



$$E_{\text{свЯЗИ}} = 2,298 \beta$$

n, π – сопряжение

Классическая структура



$$E_{\text{свЯЗИ}} = 1,264 \beta$$

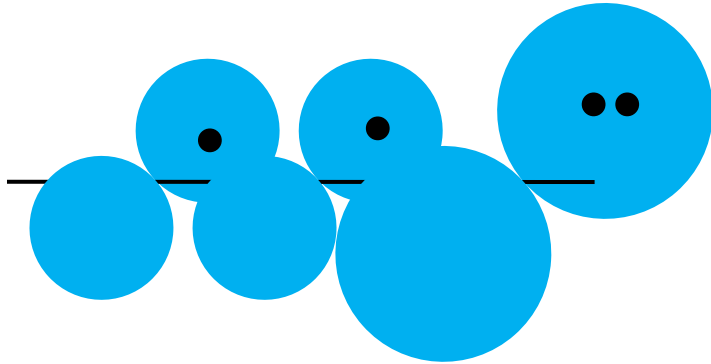
$$\Delta E = 2,298 \beta - 1,264 \beta = 1,034 \beta = E_{\text{Res}}$$

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

$$Q = -0,525$$

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

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

$$Q = +0,415$$

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

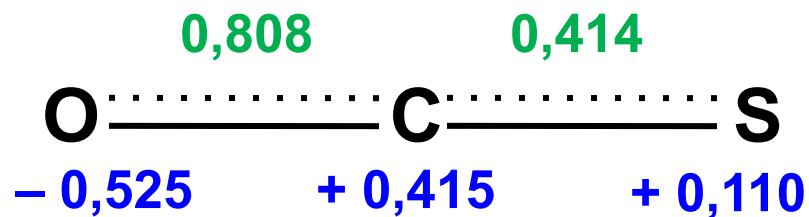
$$n_{\mathbf{O}} = 2$$

$$Q = +0,110$$

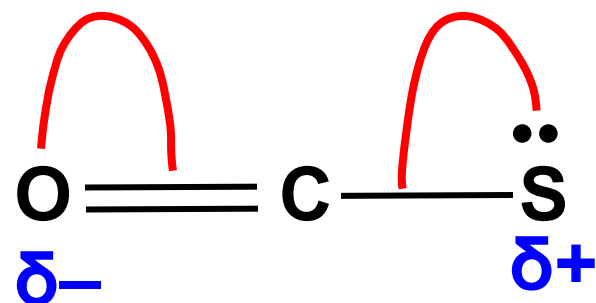
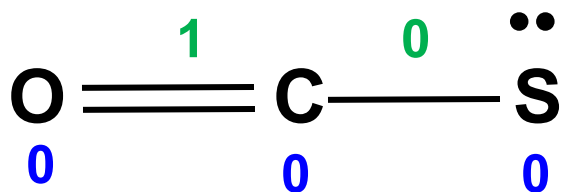
$$P_{\mathbf{O-C}} = 0,808$$

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

Молекулярная диаграмма (реальная структура)



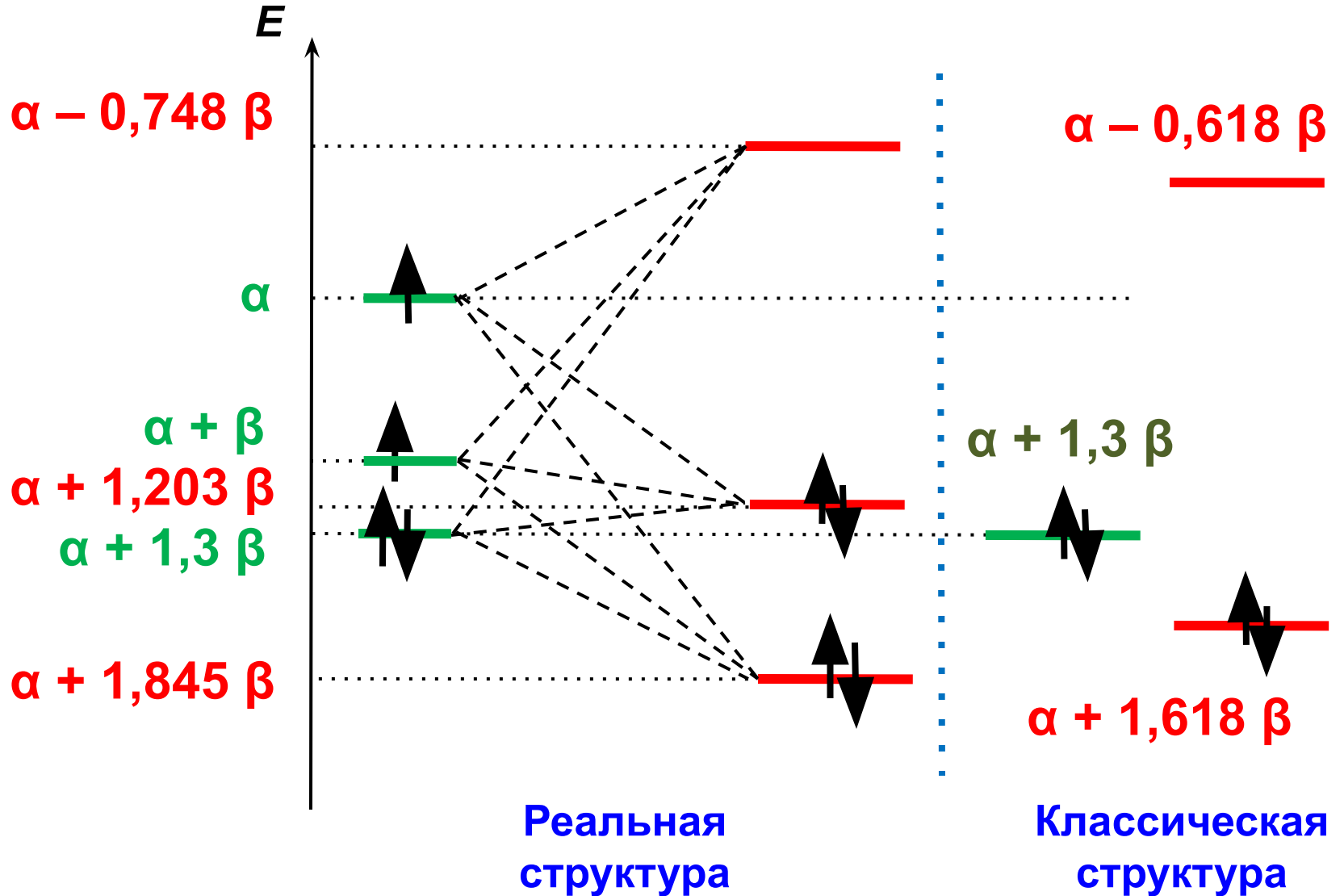
Классическая формула



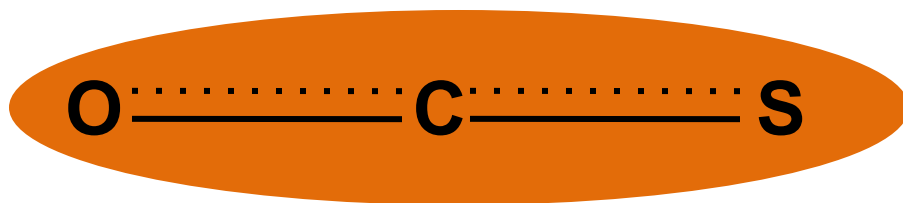
n, π – сопряжение

$$E_{\text{связи}} = 2,496 \beta$$

$$E_{\text{связи}} = 2,236 \beta$$



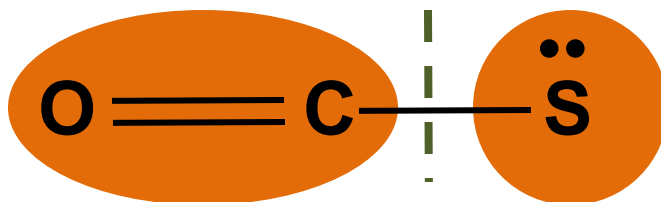
Реальная структура



$$E_{\text{свЯЗИ}} = 2,496 \beta$$

n, π – сопряжение

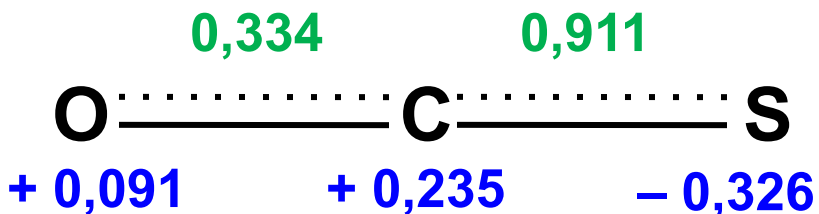
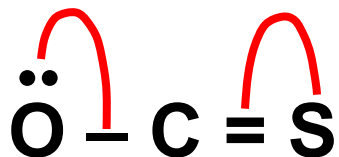
Классическая структура



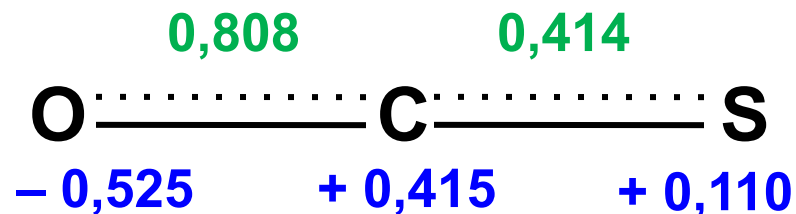
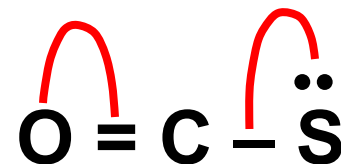
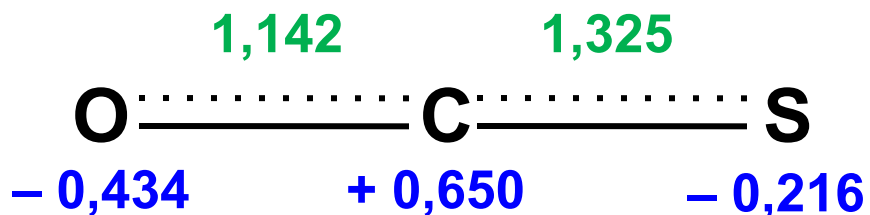
$$E_{\text{свЯЗИ}} = 2,236 \beta$$

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

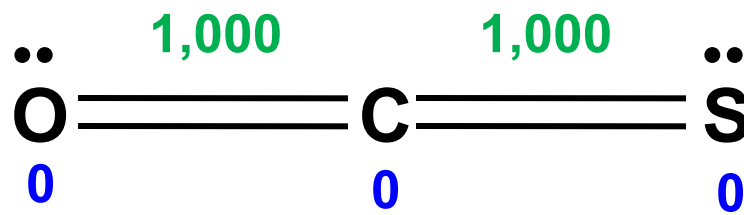
(для винилхлорида $E_{\text{Res}} = 0,053 \beta$)



Реальная структура

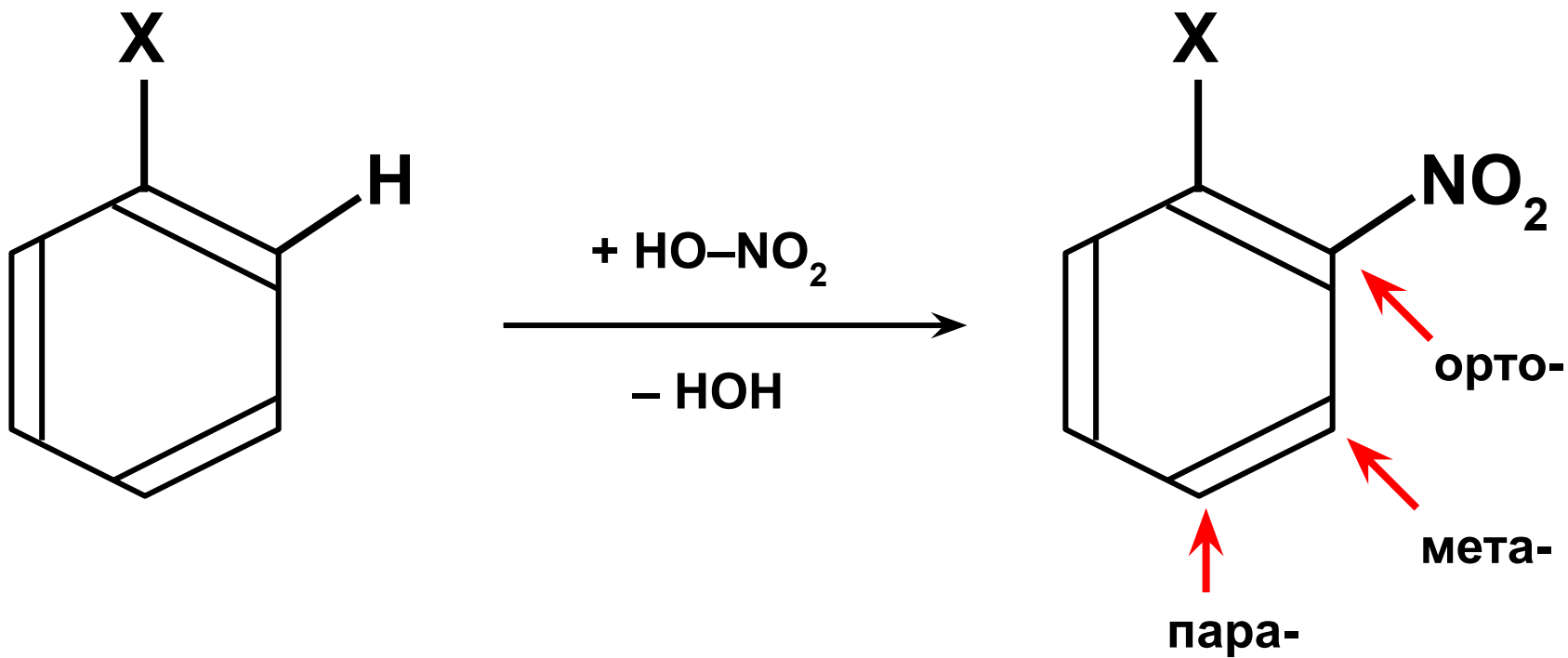


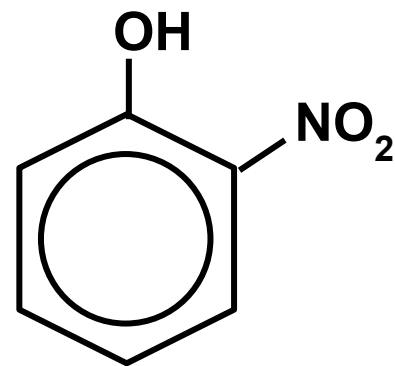
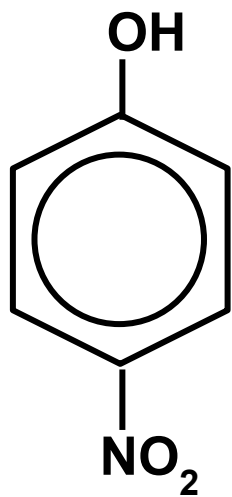
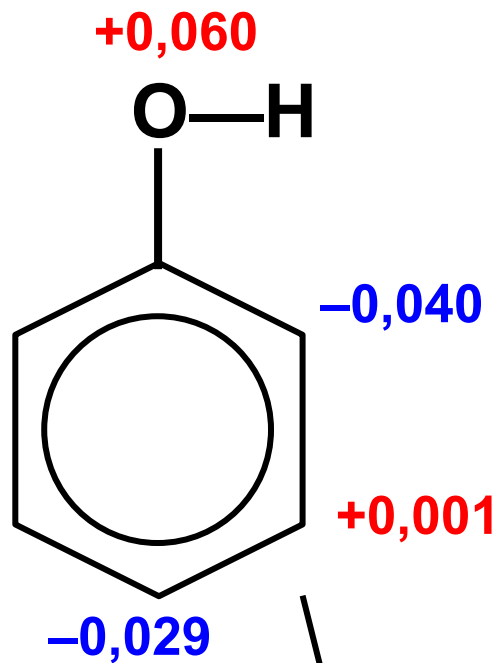
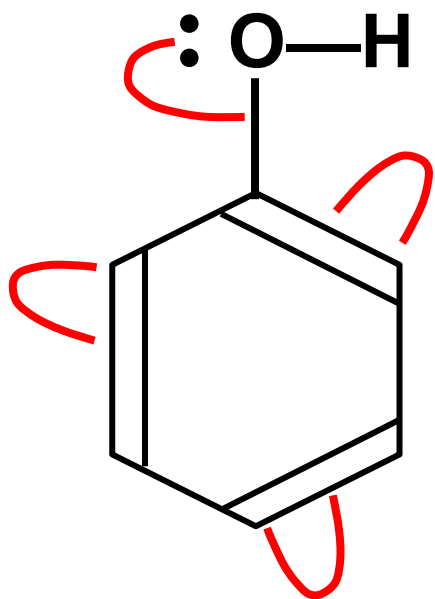
Классическая структура

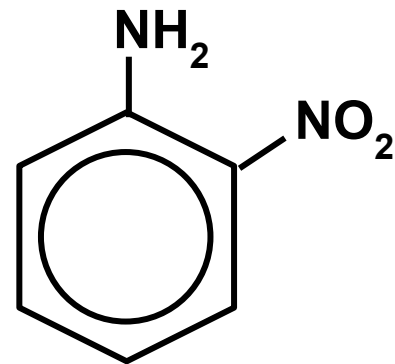
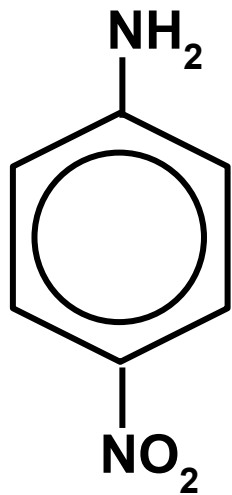
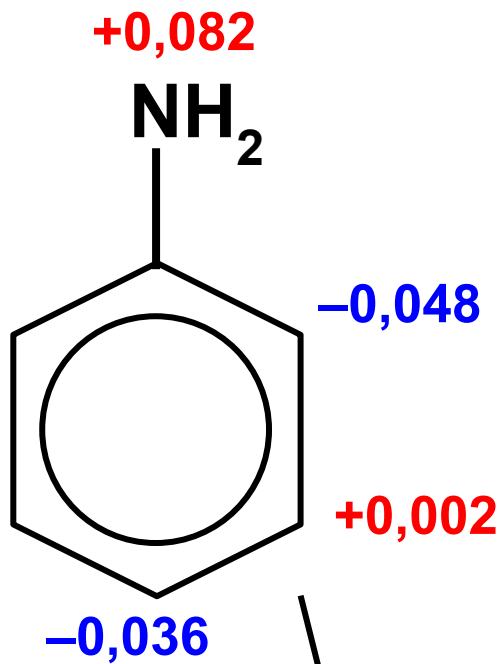
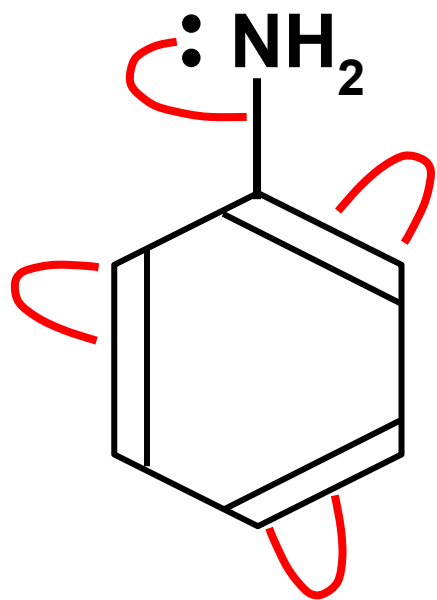


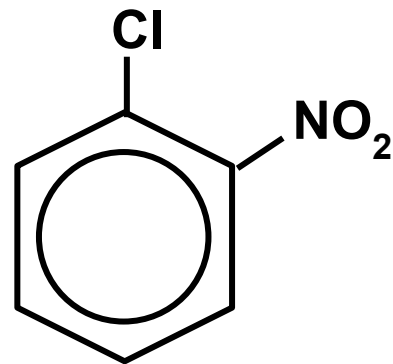
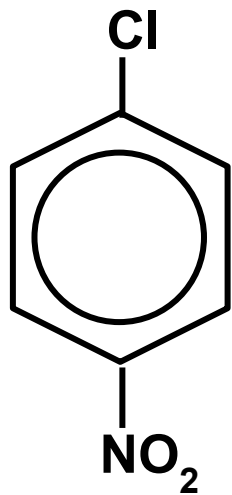
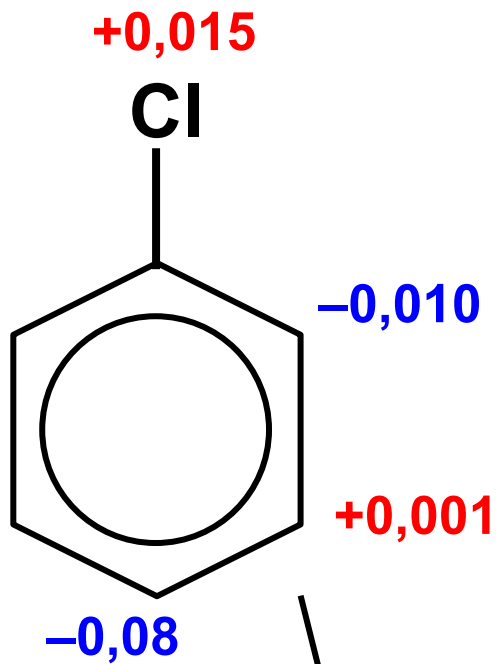
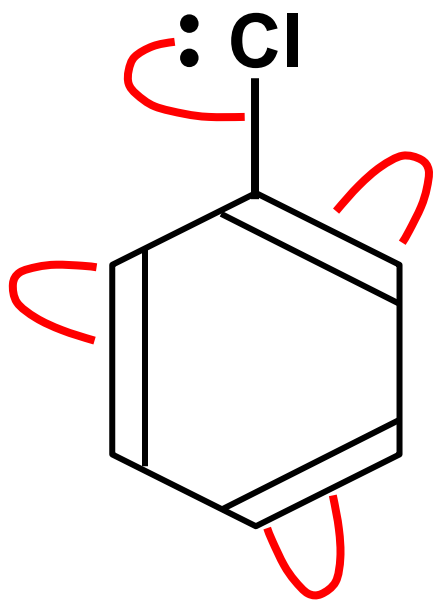
$$E_{\text{Res}} = 1,034 \beta + 0,260 \beta = 1,294 \beta \quad (\approx 84 \text{ кДж/моль})$$

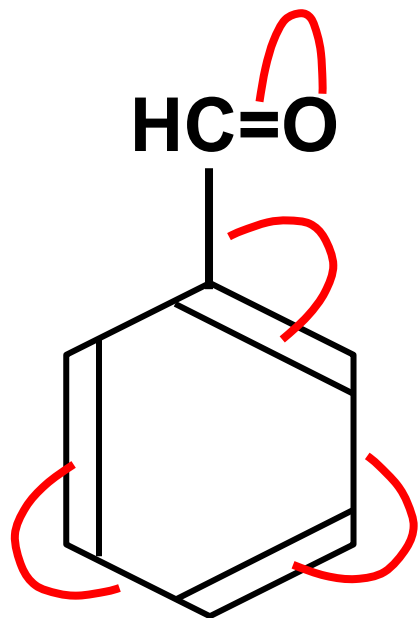
Правила ориентации в реакциях электрофильного замещения



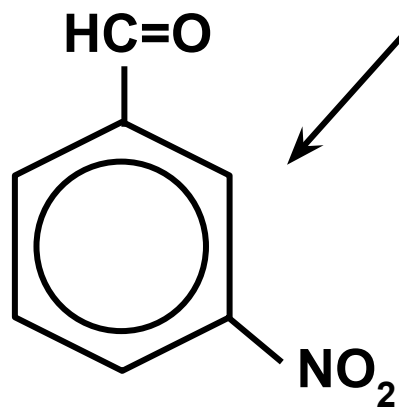
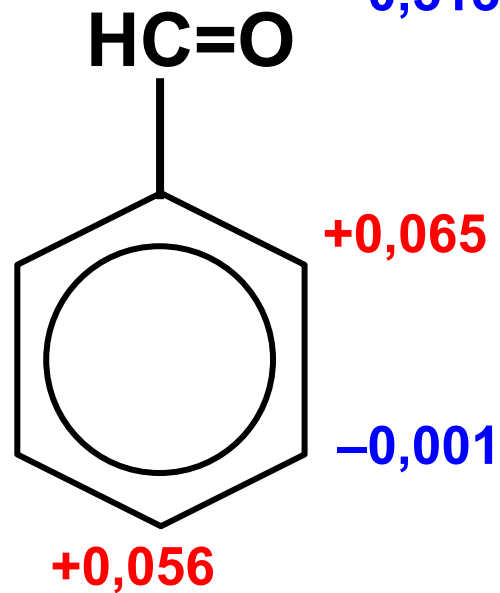


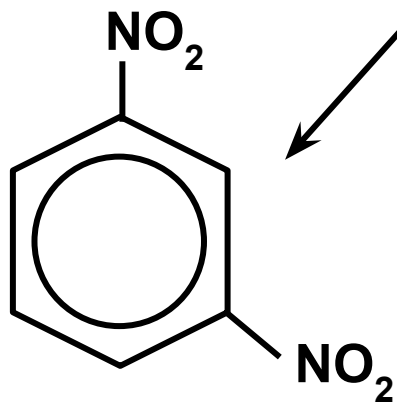
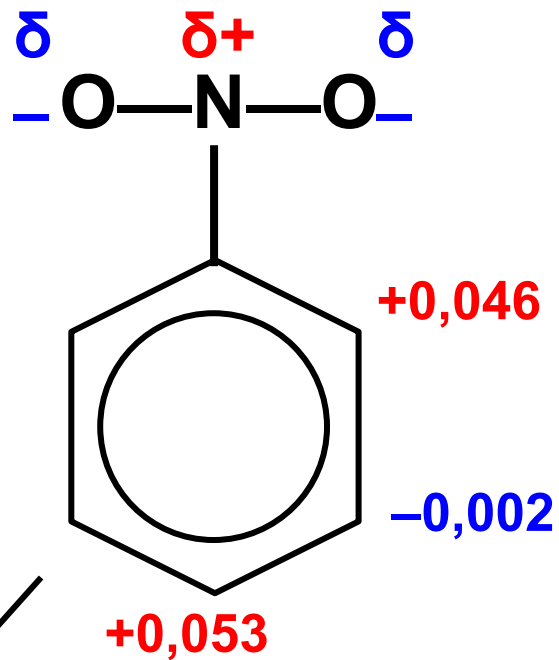
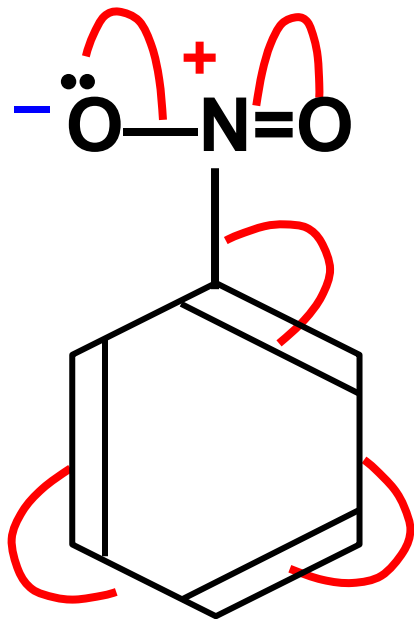






+0,354 -0,513



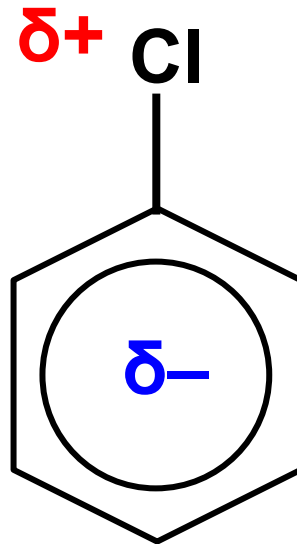
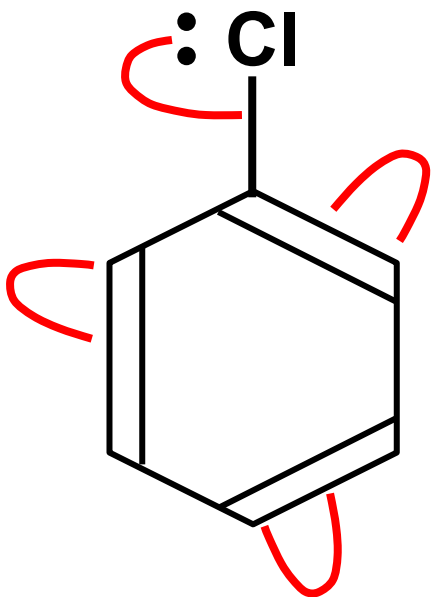


Заместители I-го рода (орто-, пара-ориентанты)

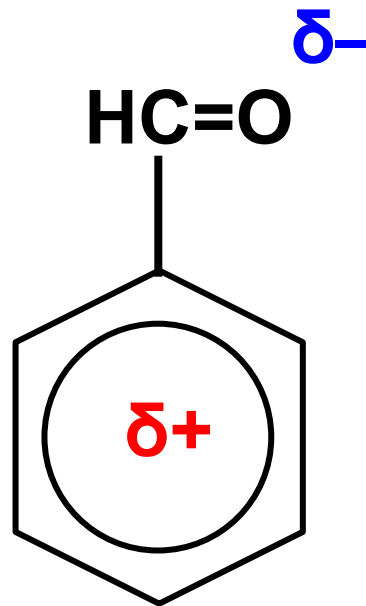
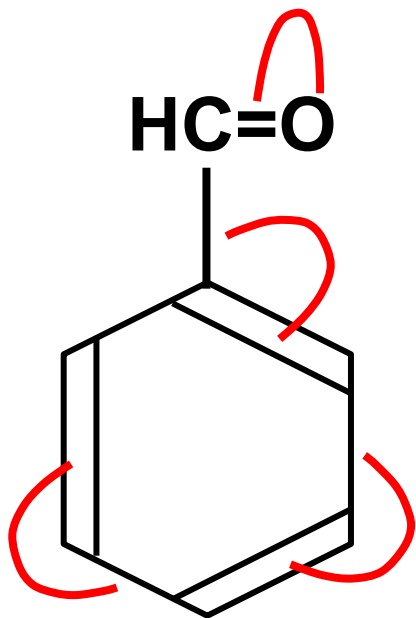
Группа	орто-	мета-	пара-
-OH	-0,040	+0,001	-0,029
-NH ₂	-0,048	+0,002	-0,036
-Cl	-0,010	+0,001	-0,008

Заместители II-го рода (мета-ориентанты)

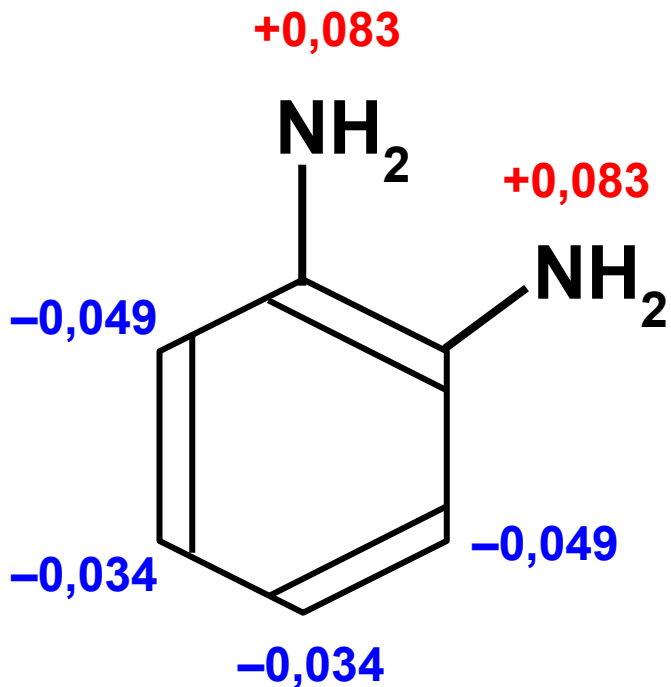
Группа	орто-	мета-	пара-
-CH=O	+0,065	-0,001	+0,056
-NO ₂	+0,046	-0,001	+0,053



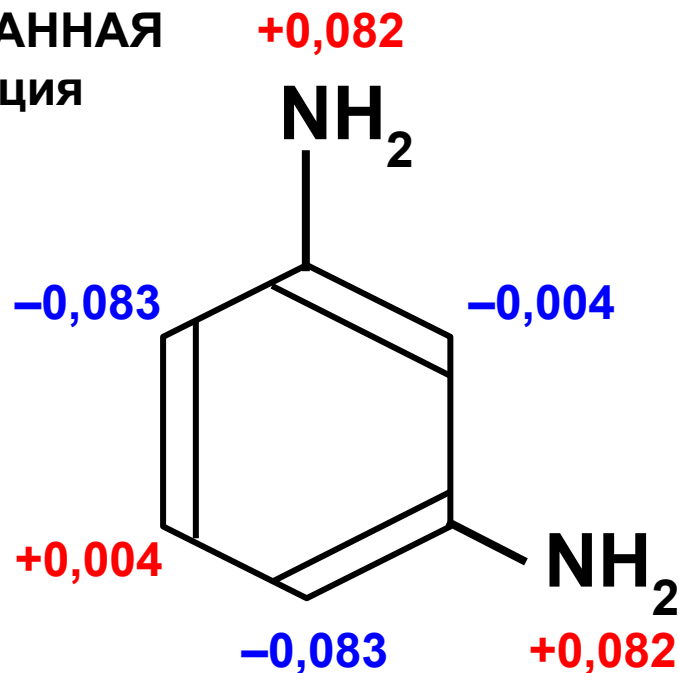
Заместители I рода (орто-, пара-ориентанты)
активируют бензольное кольцо по отношению к
электрофильным частицам



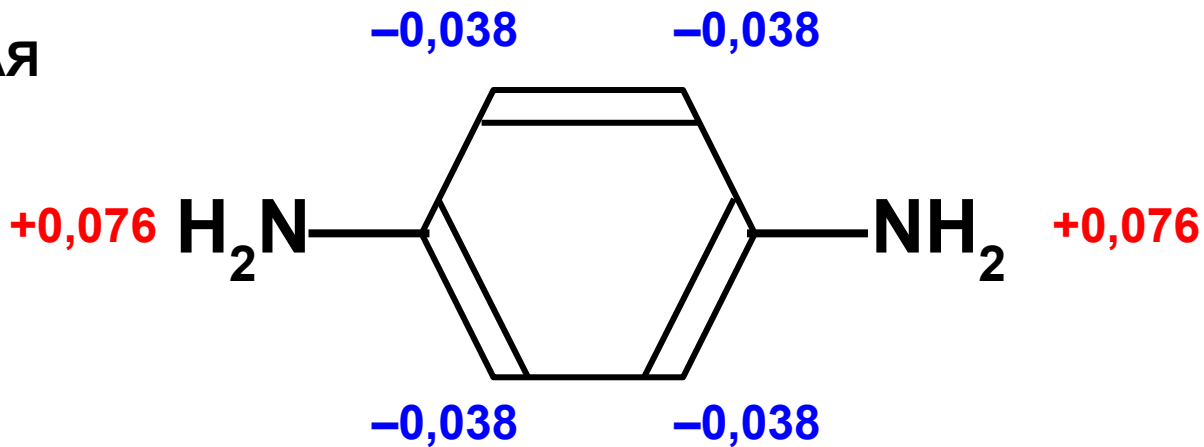
Заместители II рода (мета-ориентанты)
дезактивируют бензольное кольцо по
отношению к электрофильным частицам

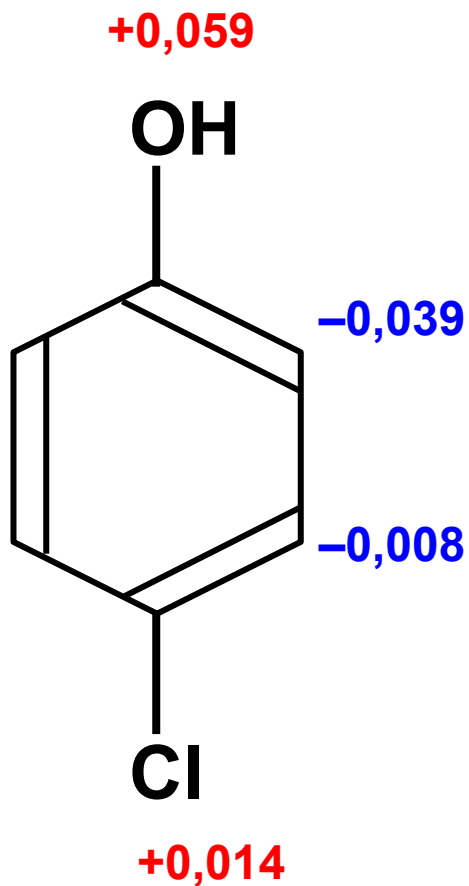


СОГЛАСОВАННАЯ
ориентация



НЕСОГЛАСОВАННАЯ
ориентация



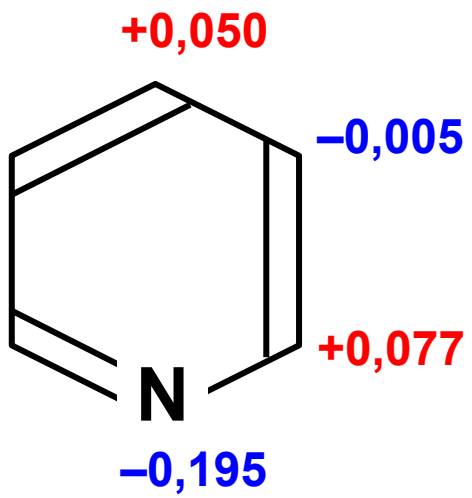


НО- группа — сильный ориентант I-го рода

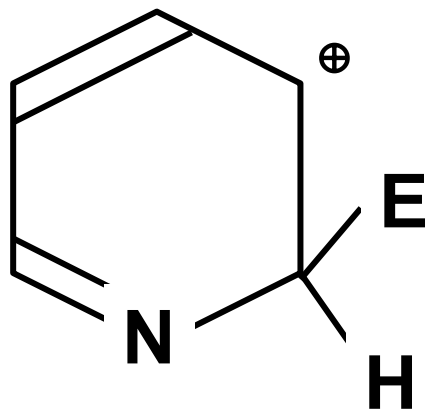
атом Cl — слабый ориентант I-го рода

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

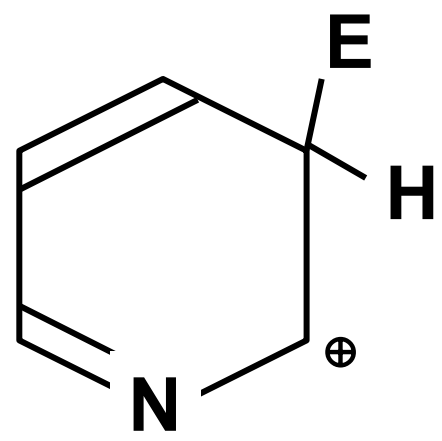
НЕСОГЛАСОВАННАЯ ориентация



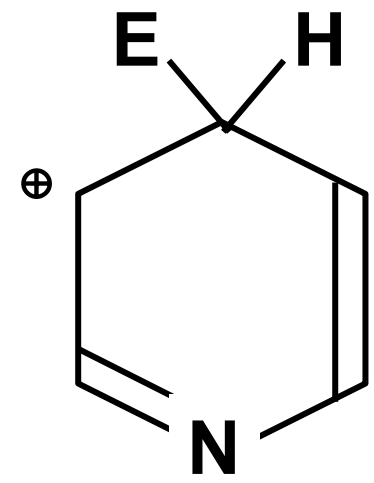
Электрофильное замещение
 идет в положение 3
 (относительно атома азота)



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

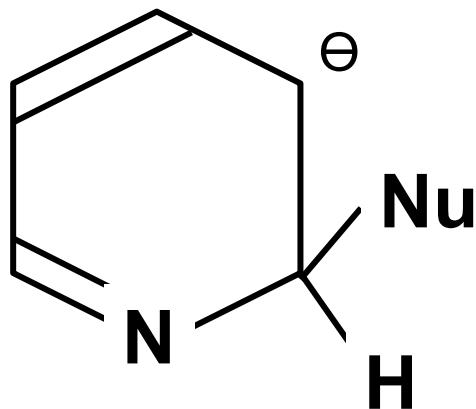
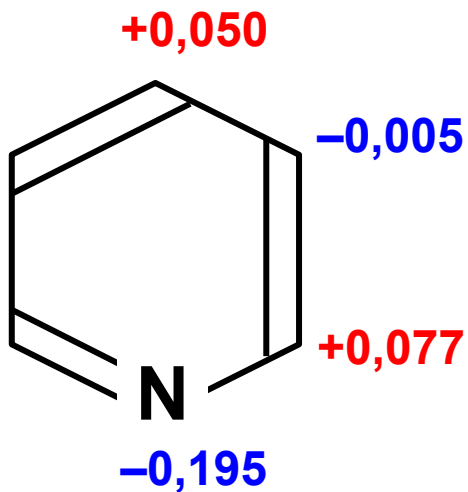


$E_{CB.} = 5,512 \beta$

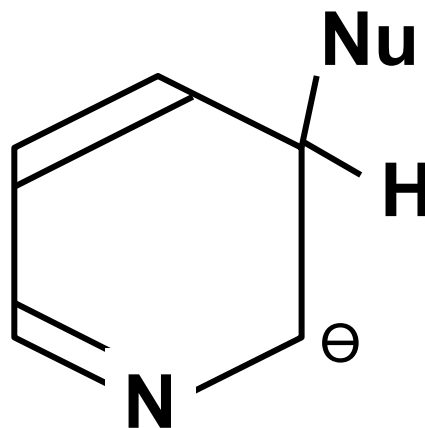


$E_{CB.} = 5,348 \beta$

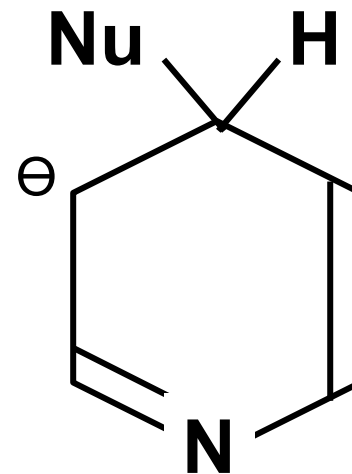
Нуклеофильное замещение идет в положения 2 и 4 (относительно атома азота)



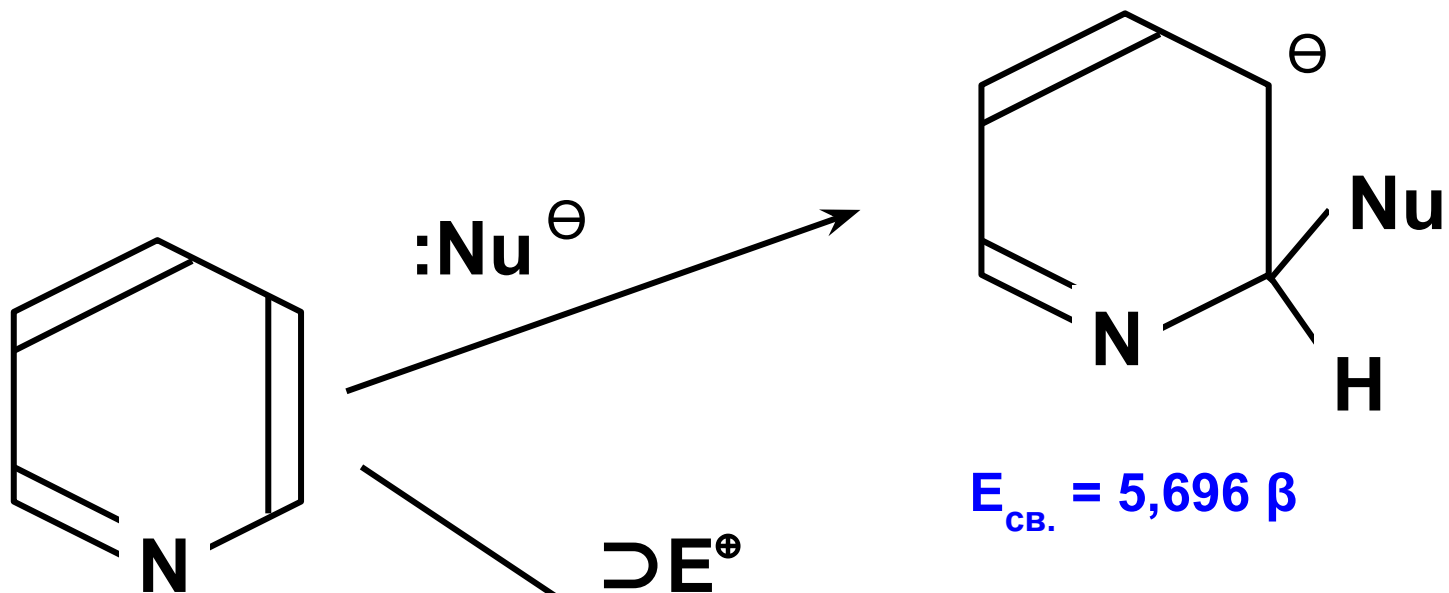
$$E_{\text{CB.}} = 5,696 \beta$$



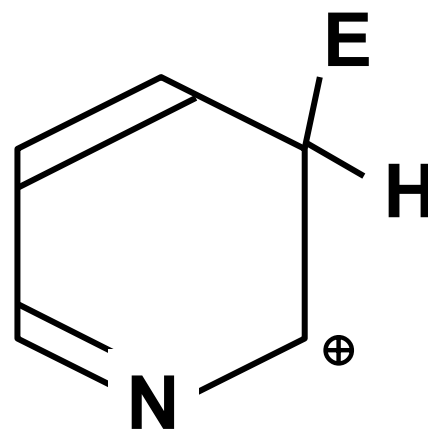
$$E_{\text{CB.}} = 5,512 \beta$$



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

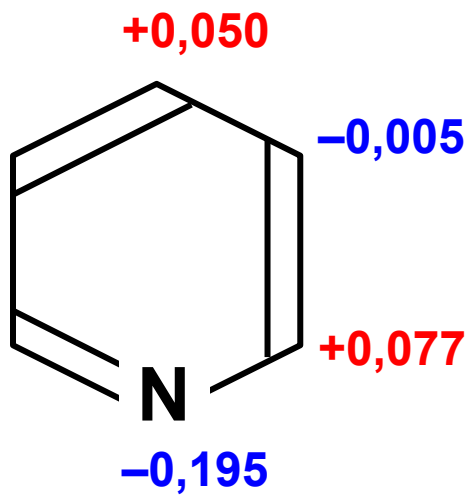
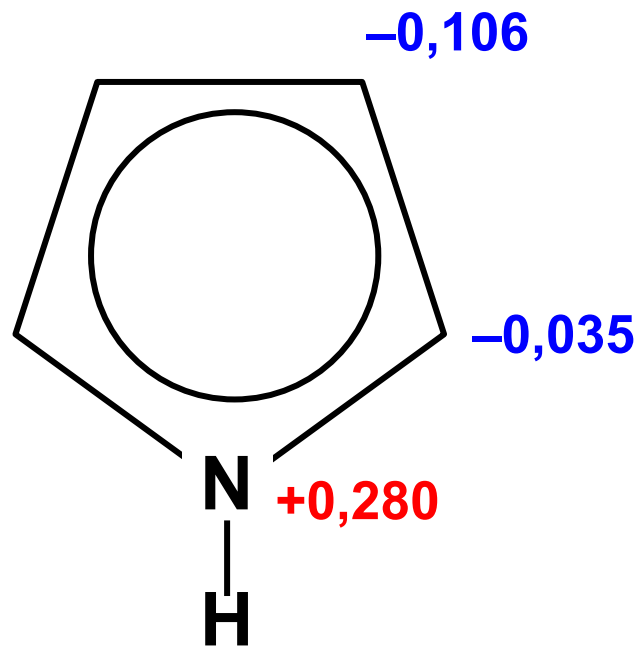
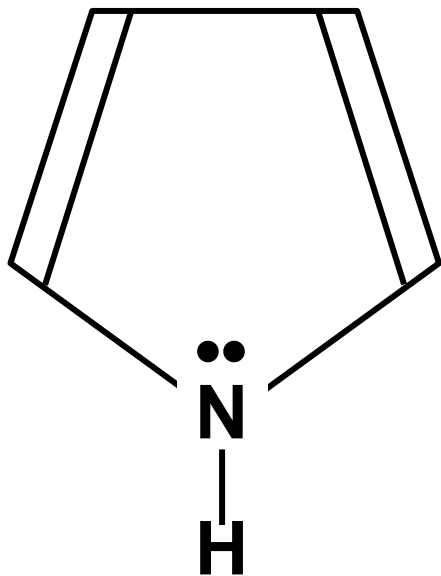


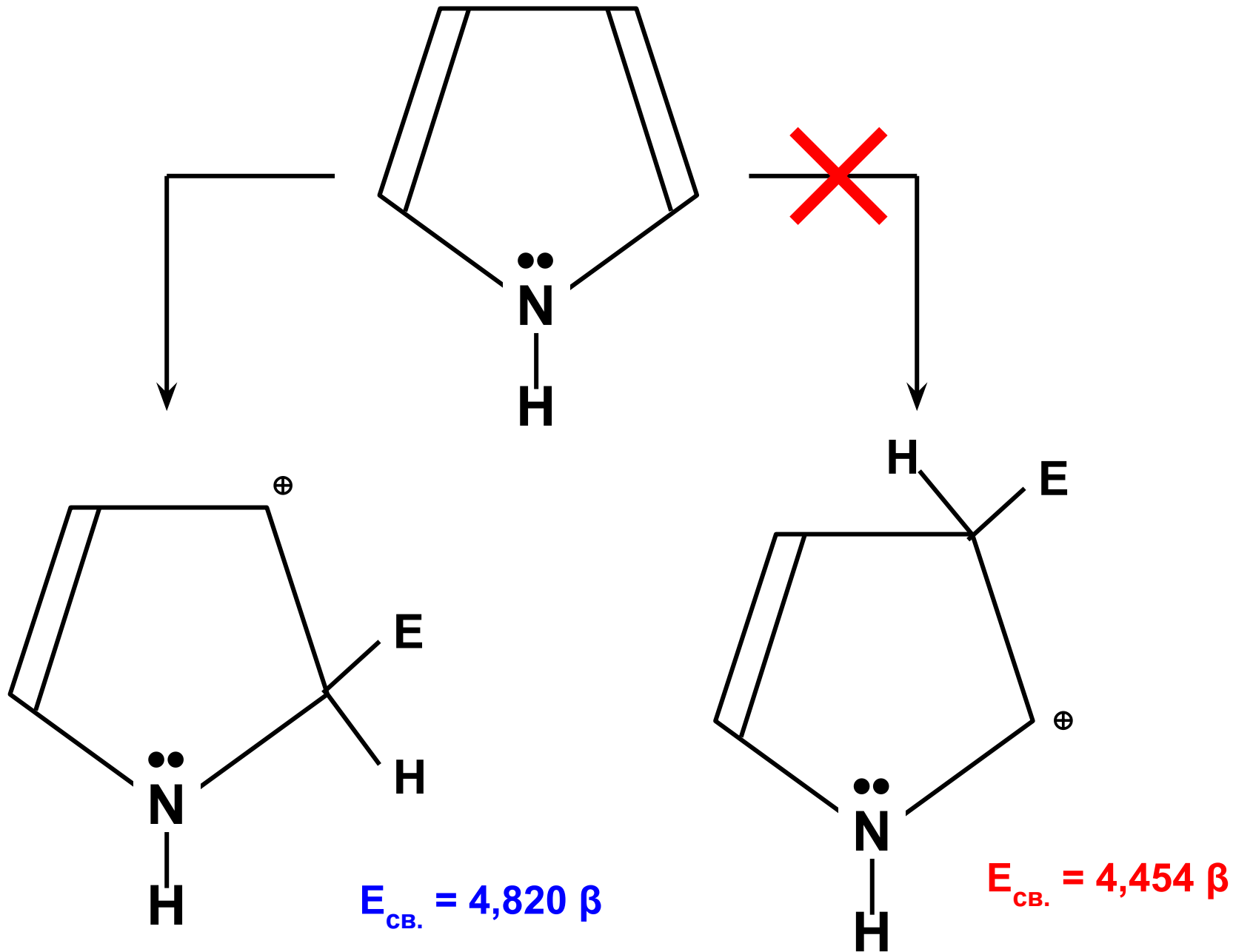
$$E_{\text{св.}} = 5,696 \beta$$

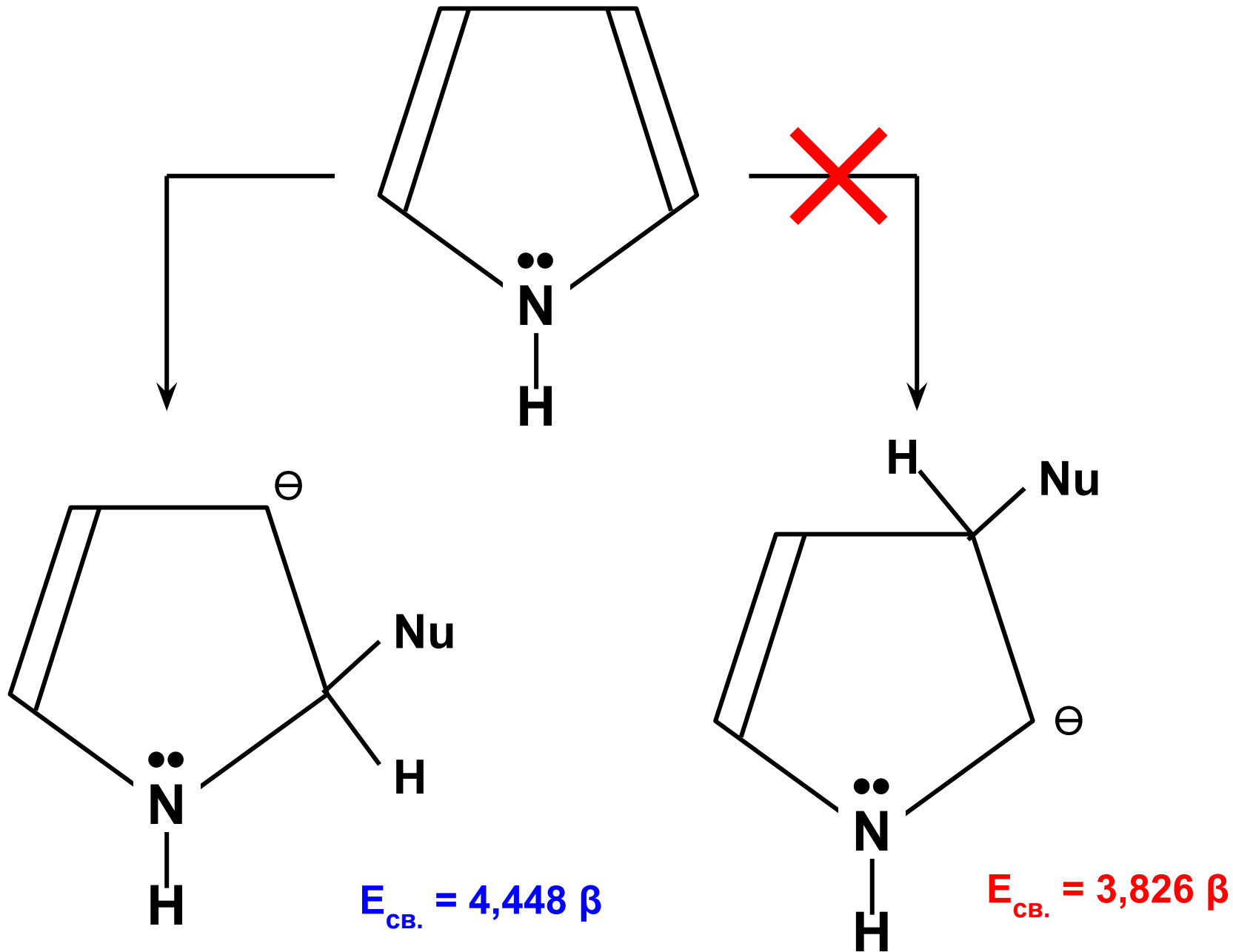


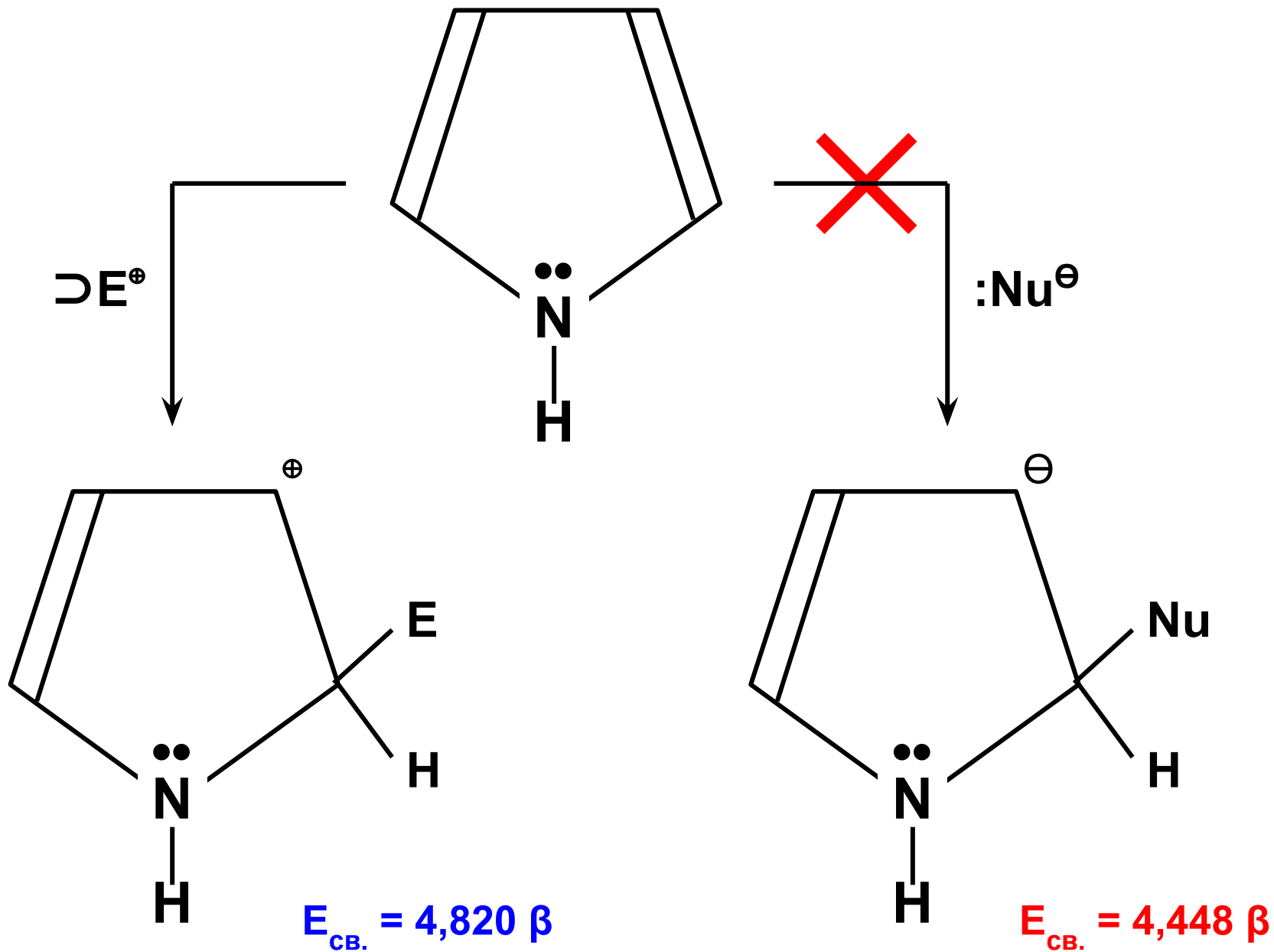
$$E_{\text{св.}} = 5,512 \beta$$

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



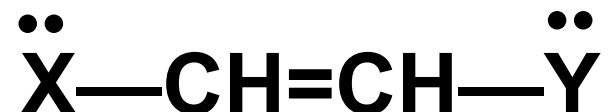






Задача 8.3.

Для гетероатомной молекулы типа



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

- 1) матрицу коэффициентов МО (C_{ij}) в нормированном виде
- 2) электрические заряды атомов X, C₁, C₂, Y
- 3) порядки π-связей X-C₁, C₁-C₂, C₂-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:

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

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

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

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

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

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

5. Вычислить порядки связей (P)

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

6. Вычислить орбитальные энергии по формуле:

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

7. Построить энергетические диаграммы:

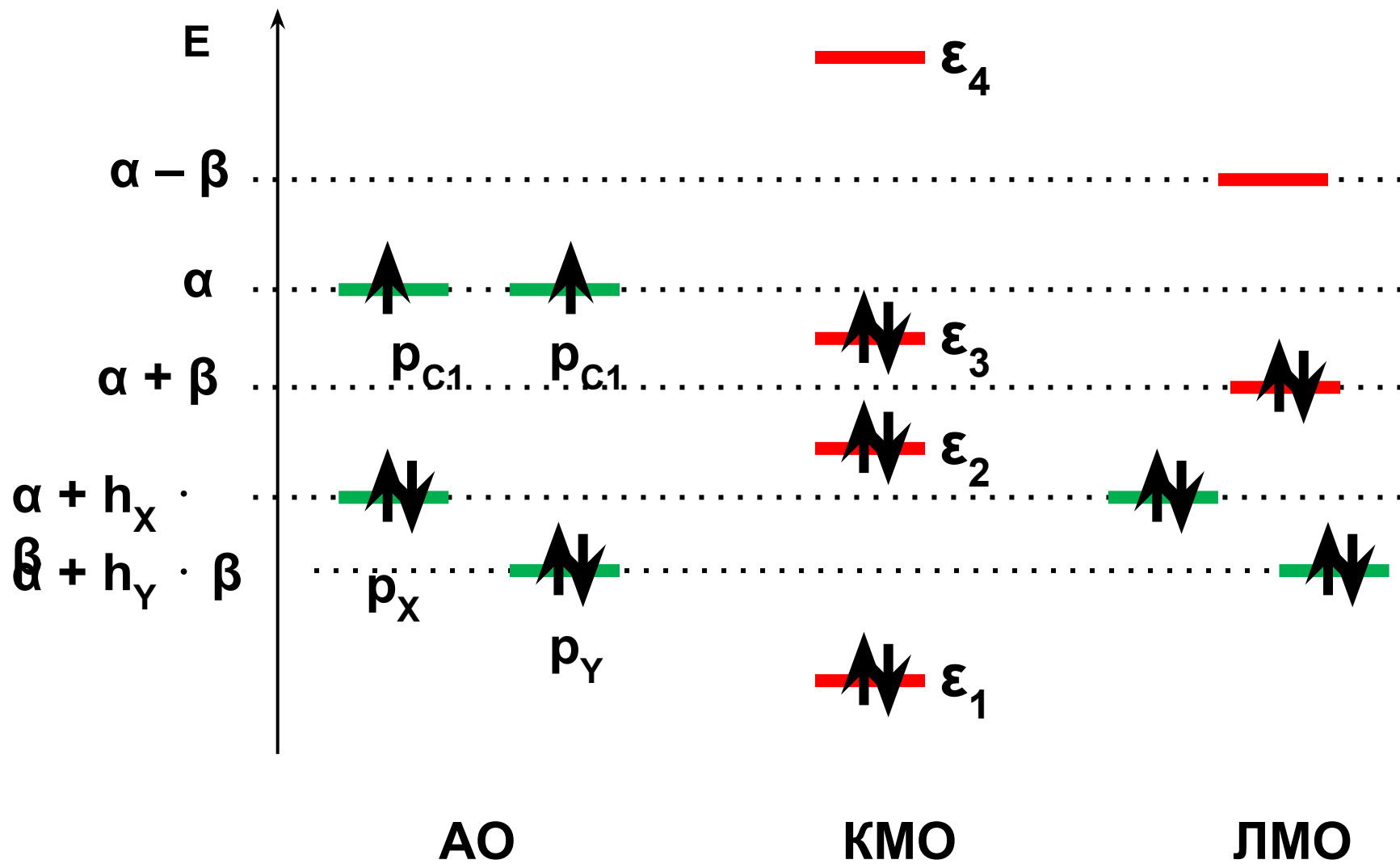
а) для исходных атомных орбиталей

б) для КМО

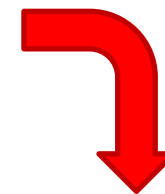
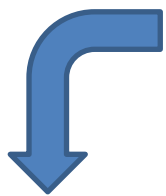
в) для ЛМО

8. Вычислить энергии связи для КМО и ЛМО

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

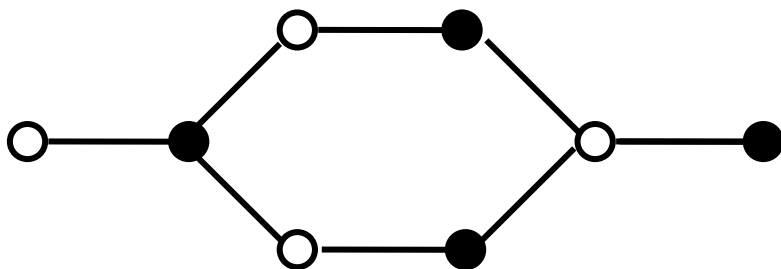


Циклические молекулы



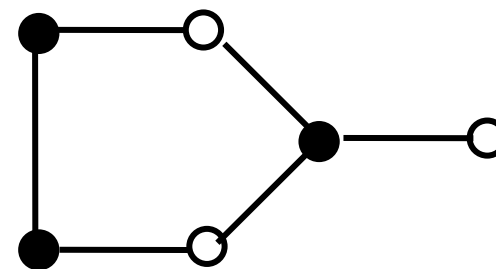
АЛЬТЕРНАНТНЫЕ

топологический граф
может быть раскрашен
в два цвета



НЕАЛЬТЕРНАНТНЫЕ

топологический граф не
может быть раскрашен в
два цвета



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

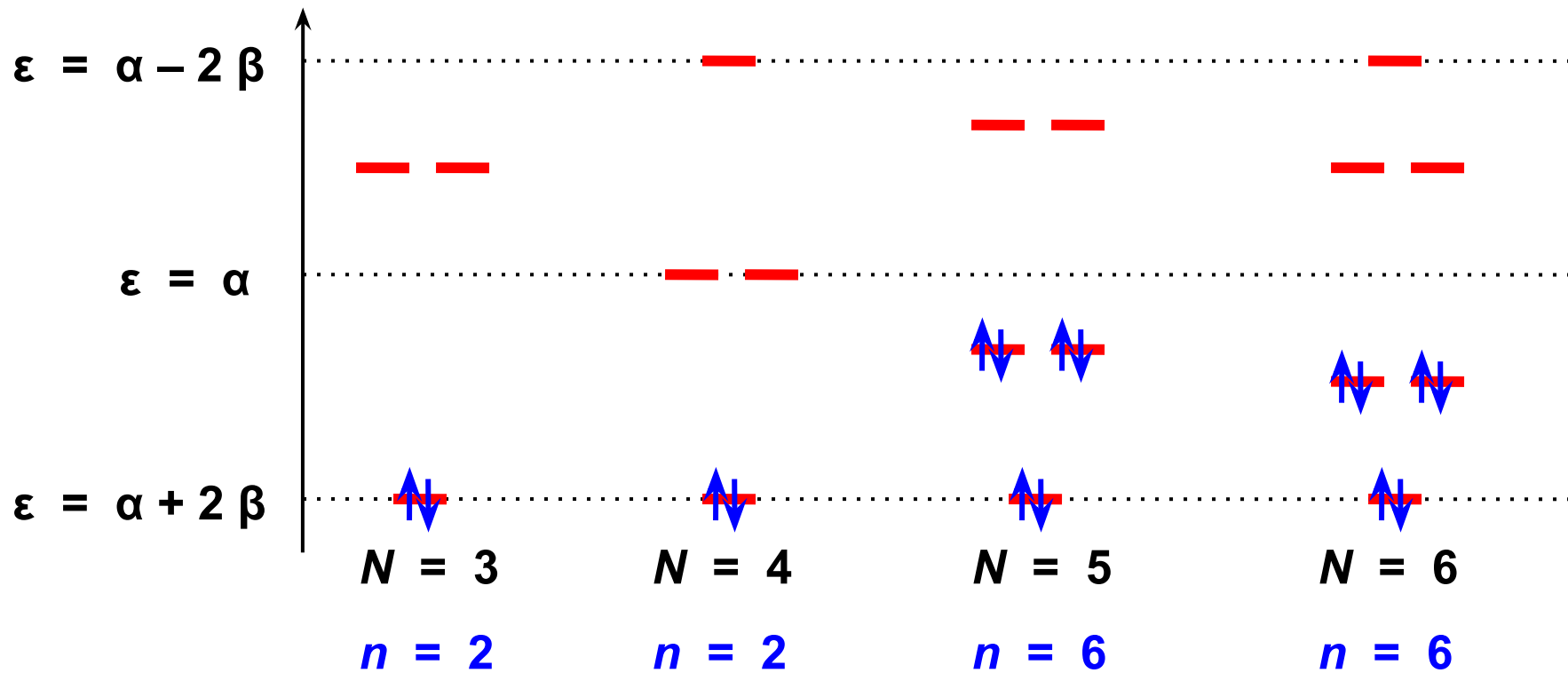
Для неальтернантных молекул дважды вырожденные уровни располагаются несимметрично, относительно нулевого уровня и среди них нет уровня с $\epsilon = \alpha$ (несвязывающей МО)

He-A

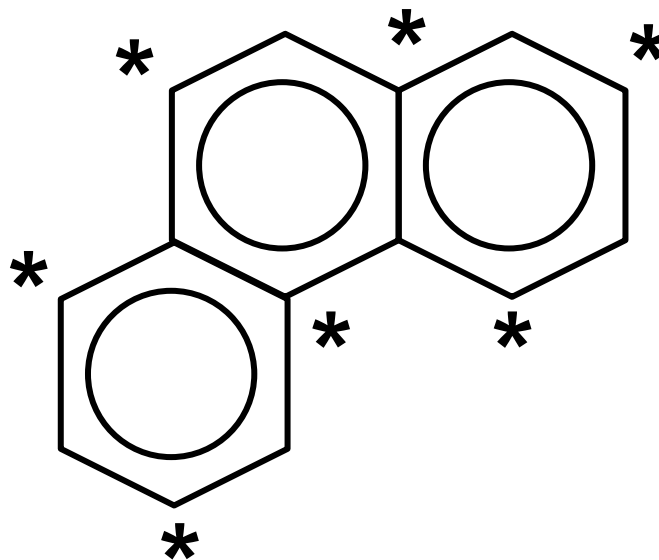
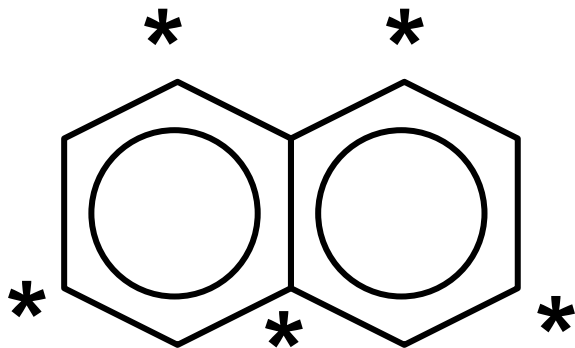
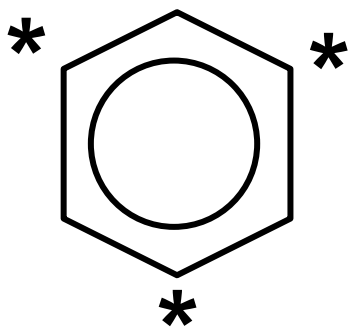
A

He-A

A

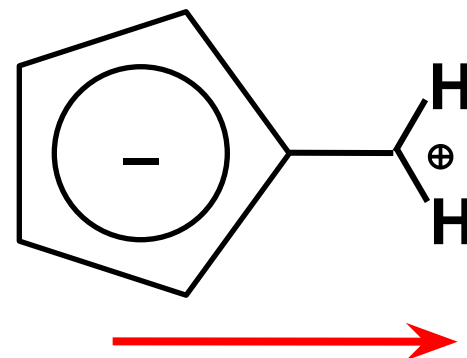
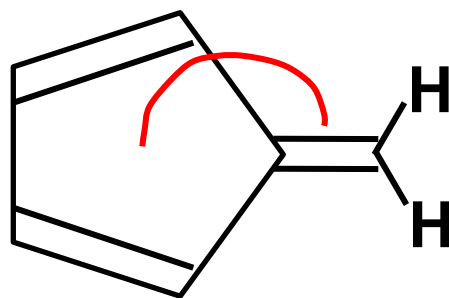


Для альтернантных молекул электрические заряды атомов равны нулю; такие молекулы не поляризованы и их дипольный момент равен нулю

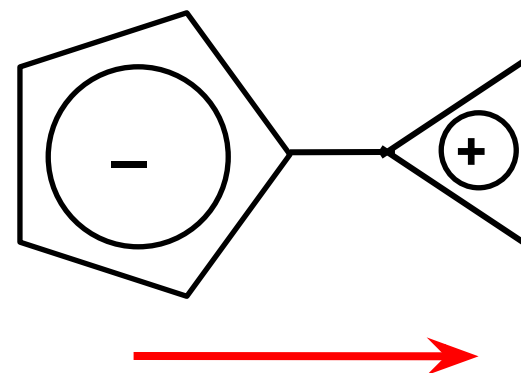
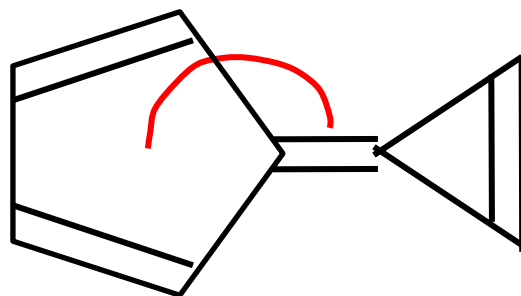


Для неальтернантных молекул электрические заряды атомов не равны нулю; такие молекулы поляризованы и их дипольный момент не равен нулю

Фульвен



Калицен



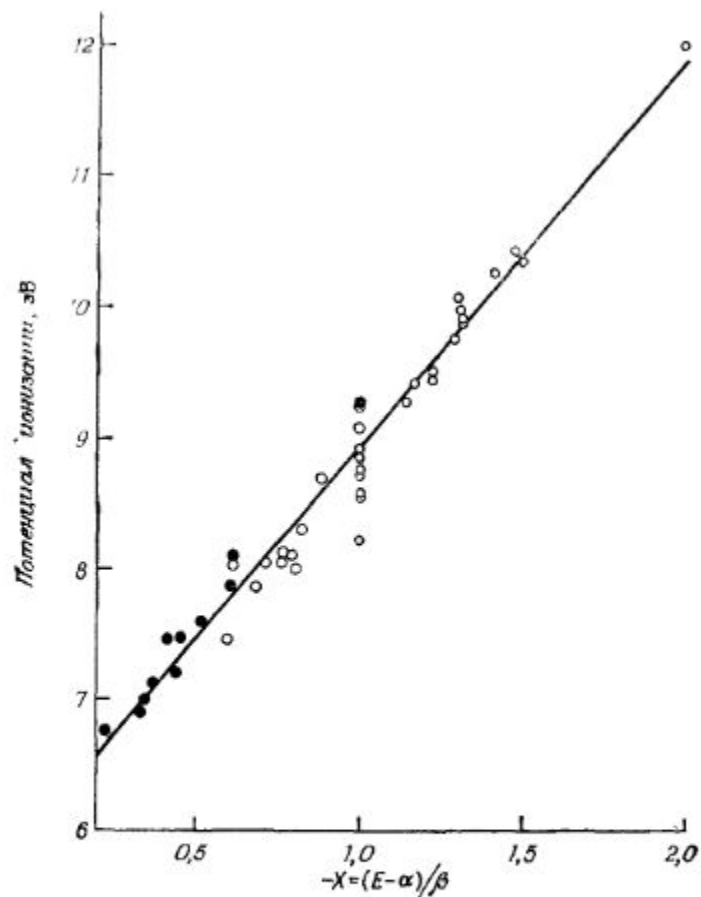


Рис. 9.9. Потенциалы ионизации, установленные по данным фотоэлектронной спектроскопии, в зависимости от хюккелевских орбитальных энергий для разных ненасыщенных углеводородов.

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

● первые потенциалы ионизации, для которых отнесение менее определено [1].

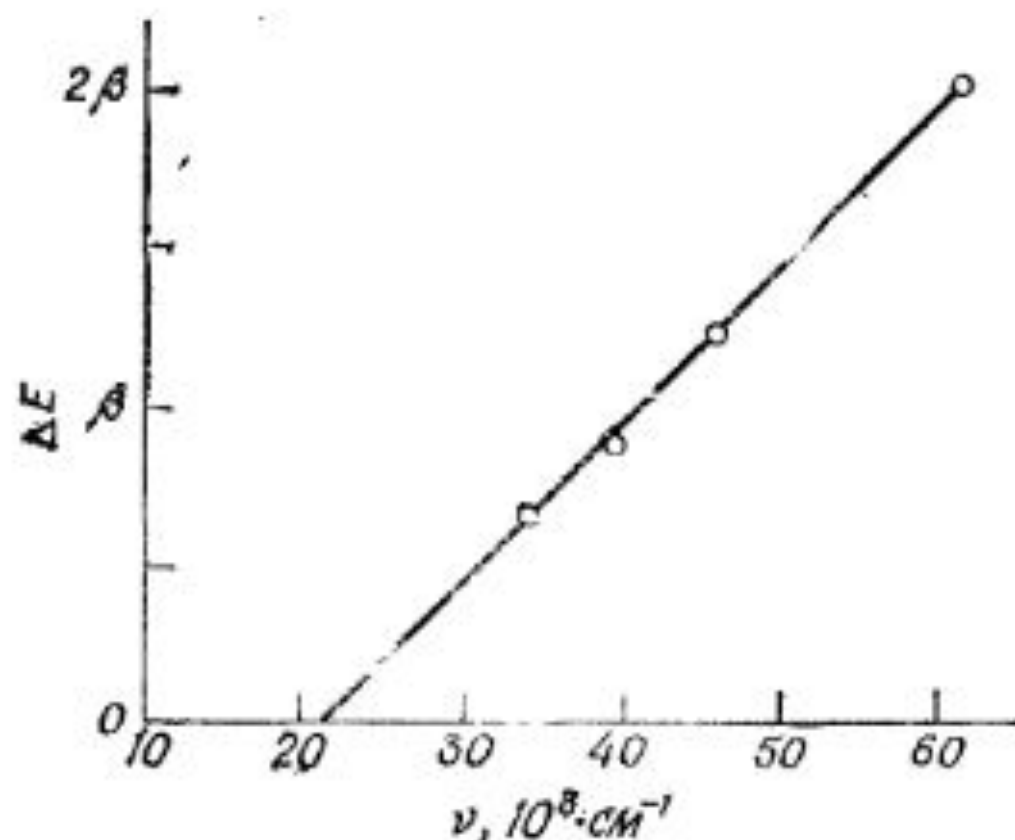


Рис. 9.8. График $\nu (= 1/\lambda)$ для первой полосы УФ-поглощения в зависимости от рассчитанной разности энергий между наивысшей заполненной и наименьшей незаполненной молекулярными орбиталями.

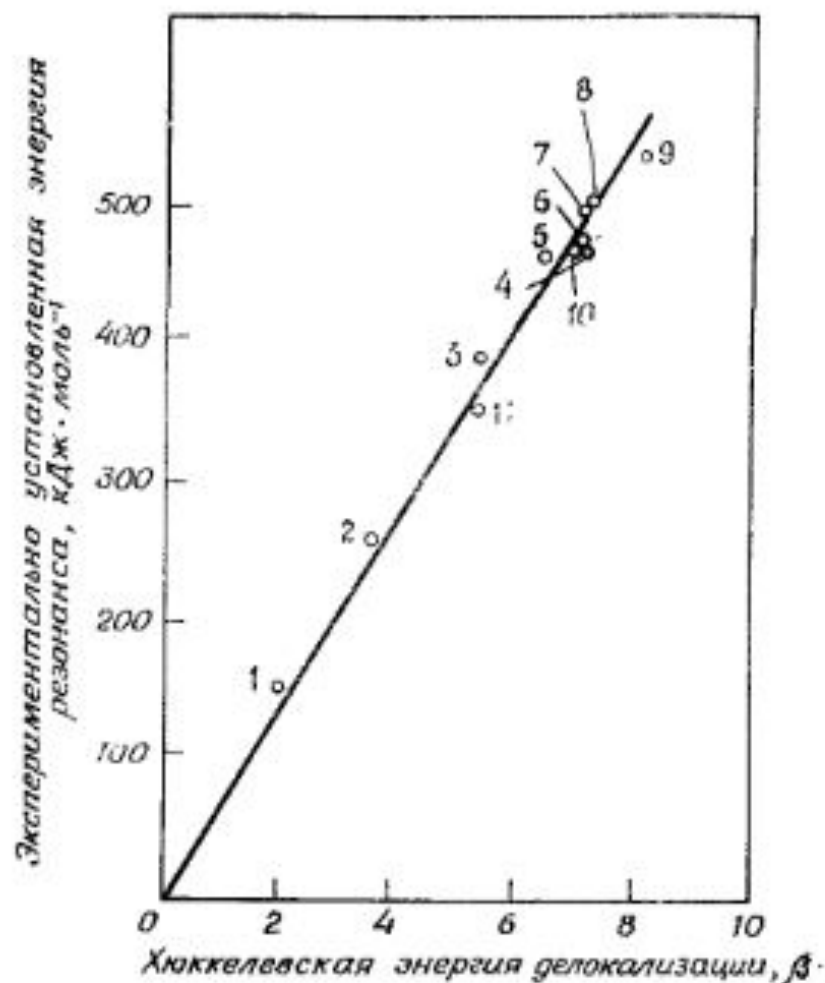


Рис. 9.10. Экспериментальные энергии резонанса, найденные по теплотам сгорания, в зависимости от рассчитанных хюккелевских энергий делокализации для разных ненасыщенных углеводородов.

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

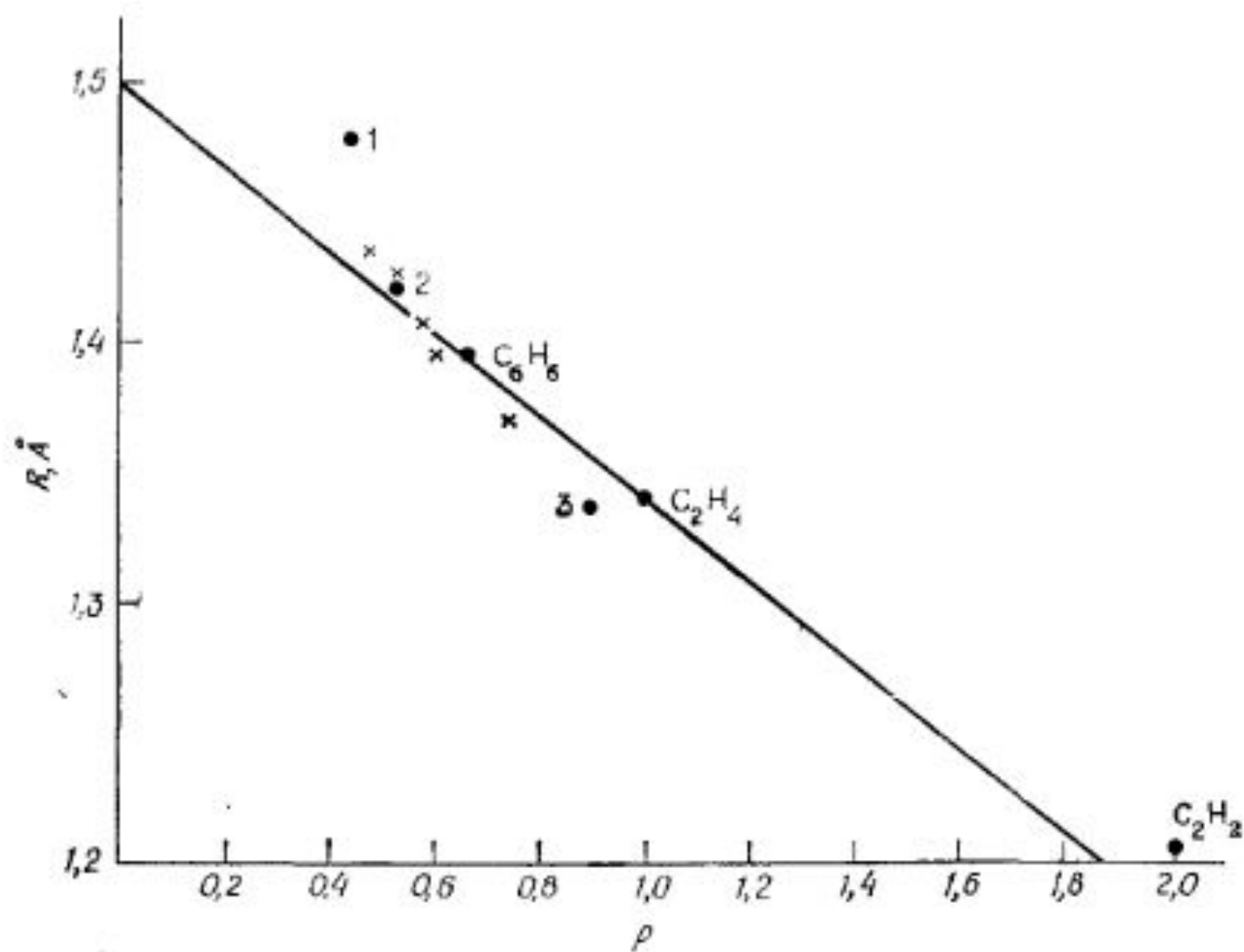


Рис. 9.11. Взаимосвязь между порядком π -связи и длиной С—С-связи для некоторых альтернанных углеводородов.
 1—бутадиев (центральная связь); 2—графит; 3—бутадиев (внешняя связь) X антрацен.