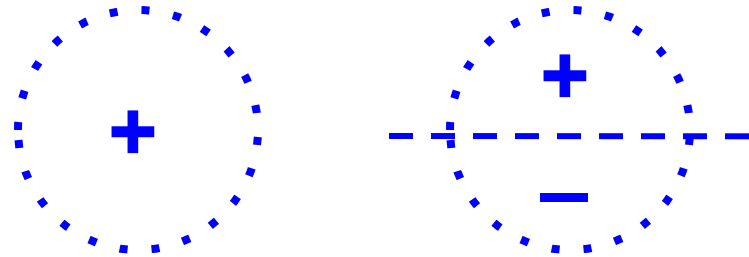


Метод МО Хюккеля (МОХ)

σ - и π - электроны

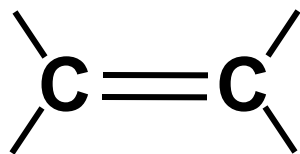


Вследствие ортогональности волновых функций σ - и π – электроны не могут обмениваться состояниями и поэтому ведут себя как независимые электронные подсистемы.

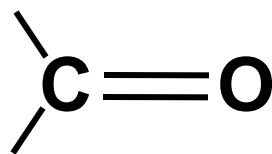
$$\langle \pi | \sigma \rangle = 0$$

Метод МО Хюккеля предназначен для описания только π – электронных подсистем

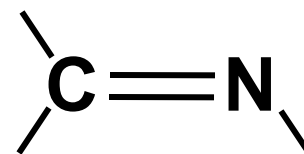
π -электроны химически гораздо активнее, чем σ -электроны, поэтому метод Хюккеля оказывается особенно полезным для решения проблем реакционной способности молекул



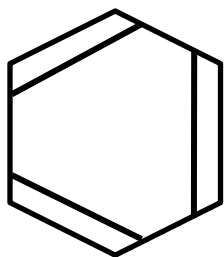
Алкены и диены



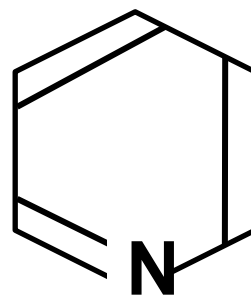
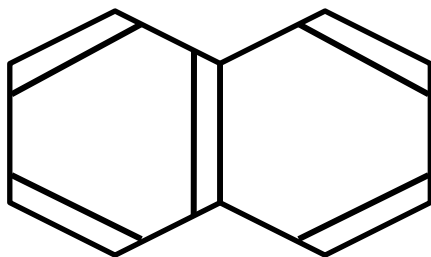
**Альдегиды, кетоны,
сложные эфиры и др.**



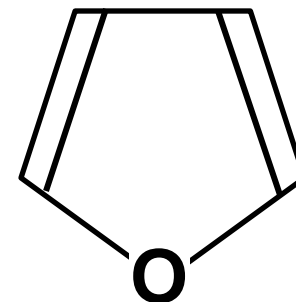
Имины



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

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

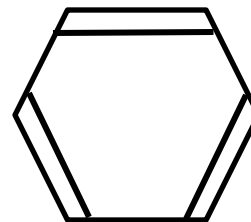
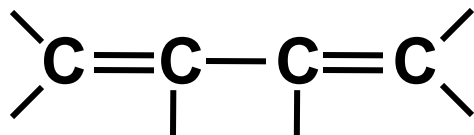
$F_{\mu\nu}$ — матричные элементы оператора Фока, характеризующие либо энергию электрона в изолированном атоме с номером μ (при $\mu = \nu$), либо изменение энергии электрона при его обобществлении двумя атомами с номерами μ и ν (при $\mu \neq \nu$),

$S_{\mu\nu}$ — 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

$$F_{ij} = 0.$$

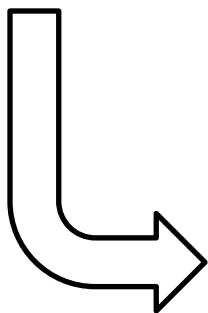
Разделение недиагональных интегралов F_{ij} на два типа (нулевые и ненулевые) осуществляется исключительно на химической основе — по химической структурной формуле (топологические варианты метода МО).

4. Приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП)

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

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

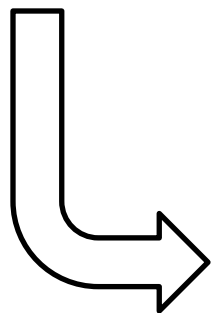
Уравнение Хартри-Фока-Рутана



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

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

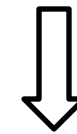
$$\begin{pmatrix} X & 1 & \cdot & \cdot & 0 \\ 1 & X & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & X \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \\ \cdot \\ \cdot \\ C_n \end{pmatrix} = 0$$

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

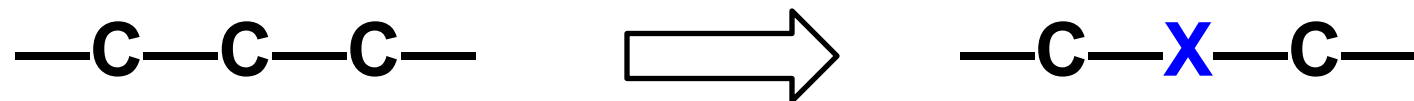
$$\{X_1, X_2, \dots, X_n\}$$



Энергии МО

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

Гетероатомные молекулы в методе МОХ



$$\alpha_c \longrightarrow \alpha_x$$

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

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

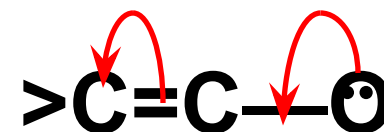
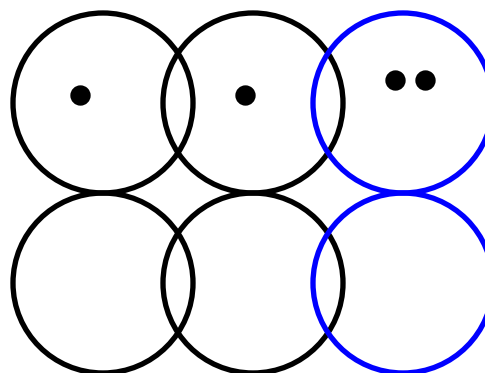
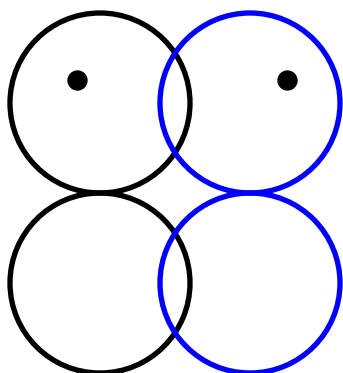
$$\beta_{cx} = K \cdot \beta_{cc}$$

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

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

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



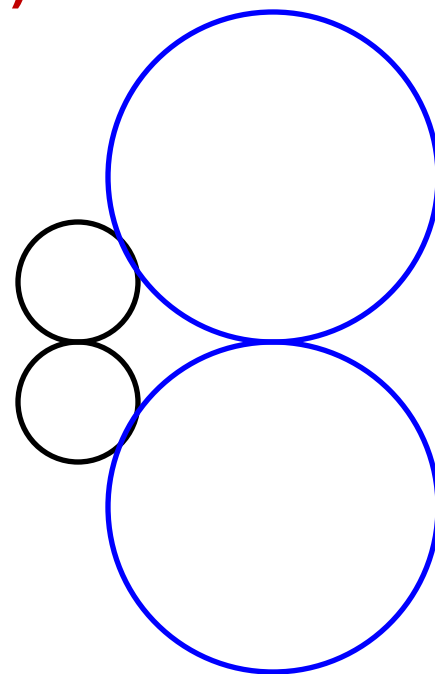
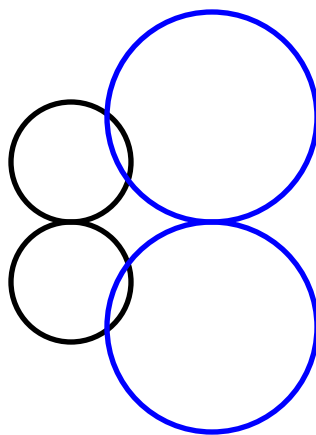
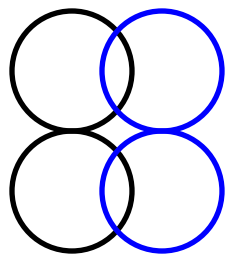
п-π-сопряжение

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

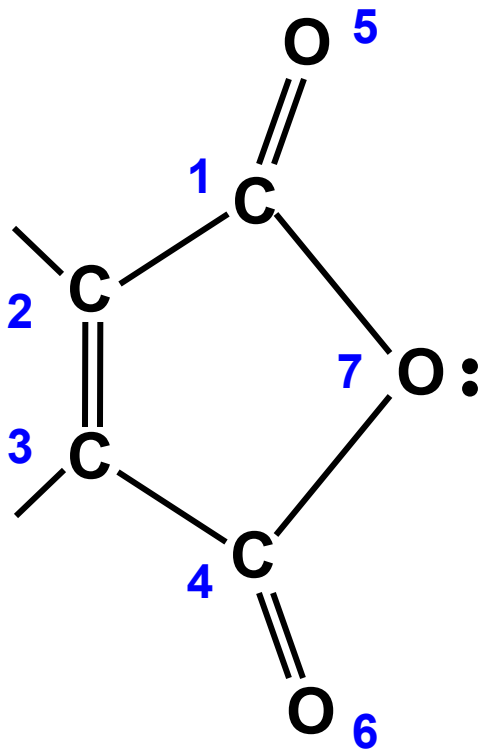
F	>C=C—F:	3.0	0.7
Cl	>C=C—Cl:	2.0	0.4
Br	>C=C—Br:	1.5	0.3
I	>C=C—I:	1.3	0.25

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

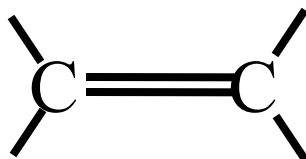
Задача 8.1.

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

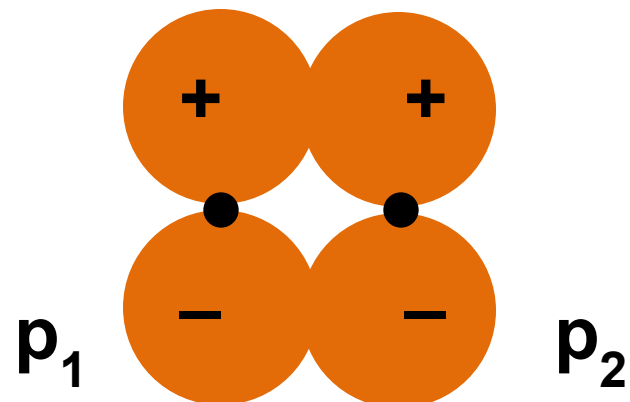
Алгоритм решения хюккелевской задачи

1. Построение матрицы Хюккеля по топологии молекулы (с учетом гетероатомов)
2. Построение характеристического уравнения
3. Нахождение корней характеристического уравнения $\{ X_1, X_2, \dots, X_n \}$
4. Вычисление орбитальных энергий $\{ \varepsilon_i = \alpha - \beta X_i \}$
5. Вычисление матрицы коэффициентов МО (C_{ij})
6. Построение корреляционной 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 $X = X_1 = -1$

$$-C_1 + C_2 = 0$$

$$C_1 - C_2 = 0$$

$$C_1 = -C_2$$

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

$$C_1 = C_2$$

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

$$\boldsymbol{\pi}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2) \quad \varepsilon_1 = \alpha - \beta$$

$$\boldsymbol{\pi}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) \quad \varepsilon_2 = \alpha + \beta$$

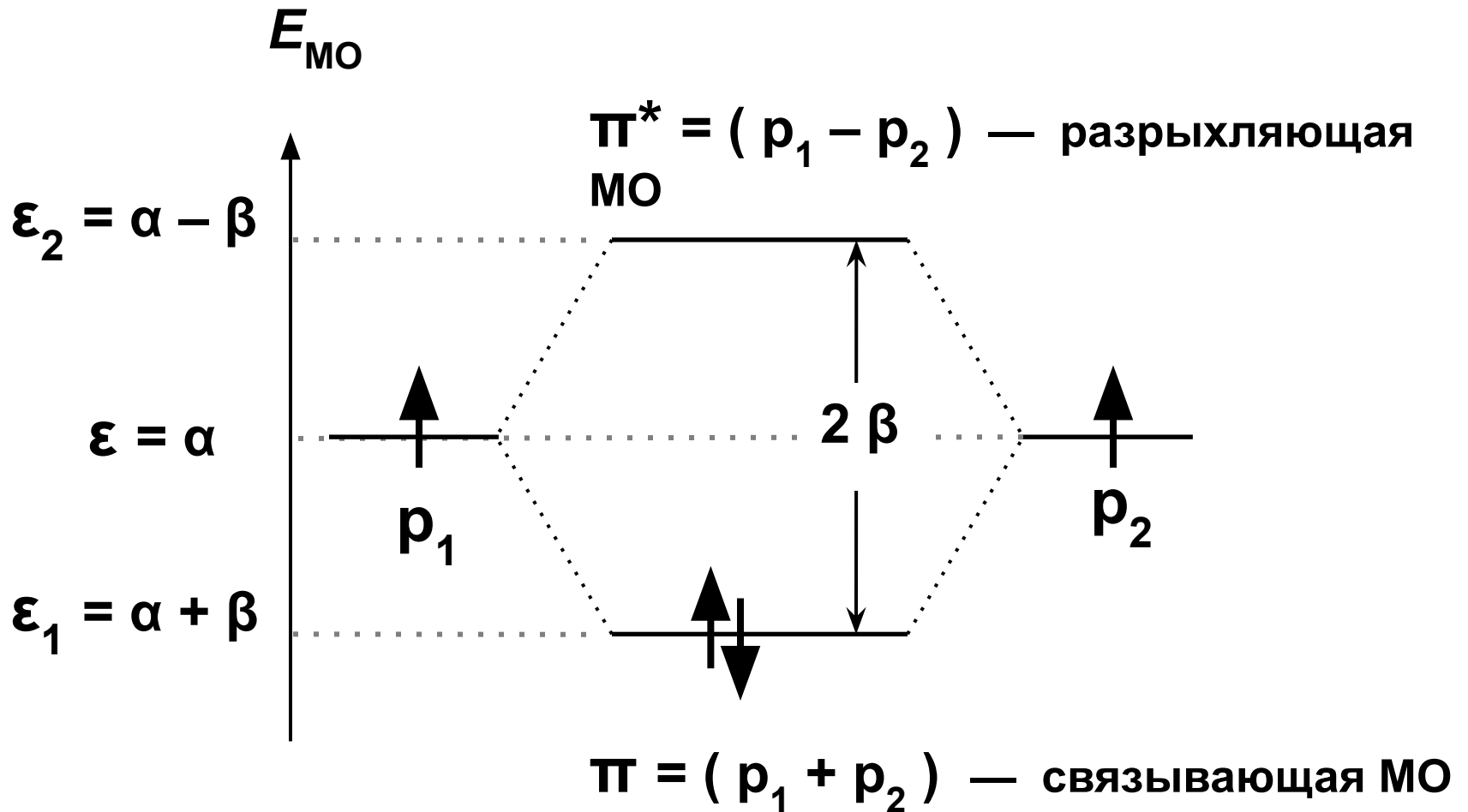
$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{\pi}_1 \\ \boldsymbol{\pi}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,707 & -0,707 \\ 0,707 & 0,707 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{p}_1 \\ \mathbf{p}_2 \end{bmatrix}$$

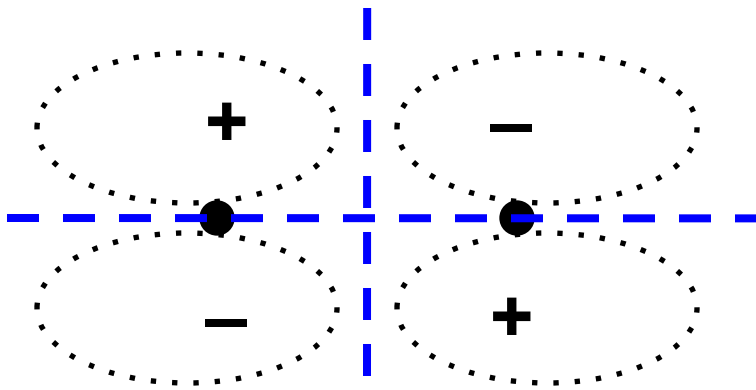
МО

Атомно-
молекулярная
матрица

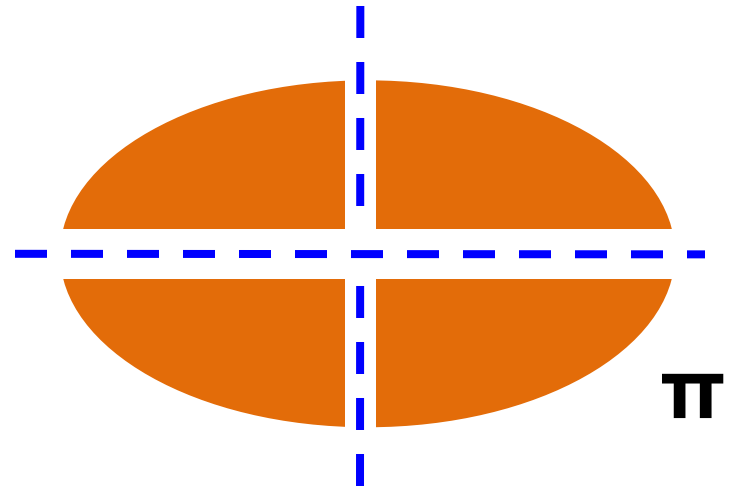
АО

Корреляционная диаграмма

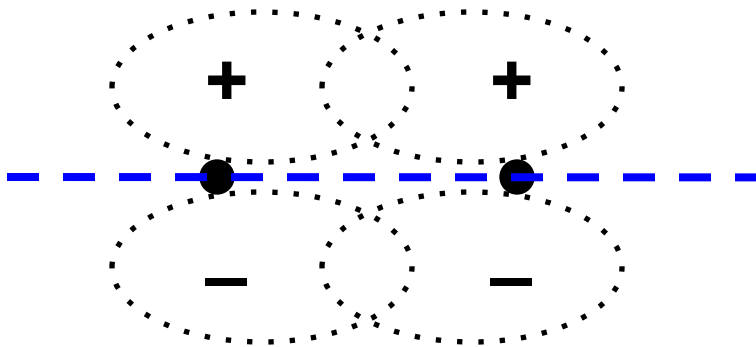




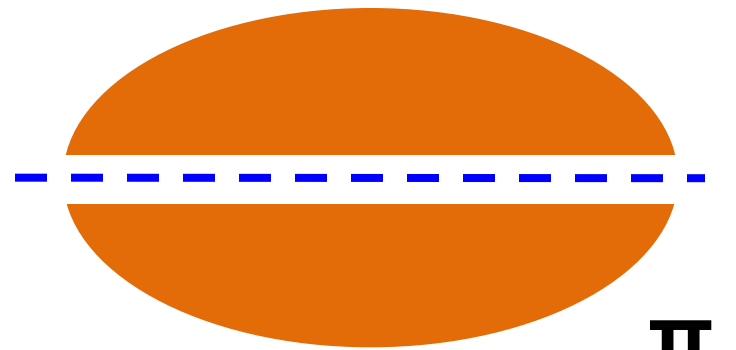
Орбиталь π^*



Электронное облако π^*



Орбиталь π



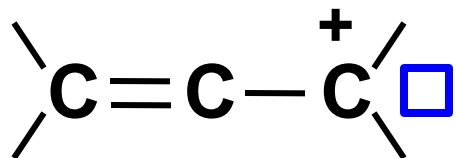
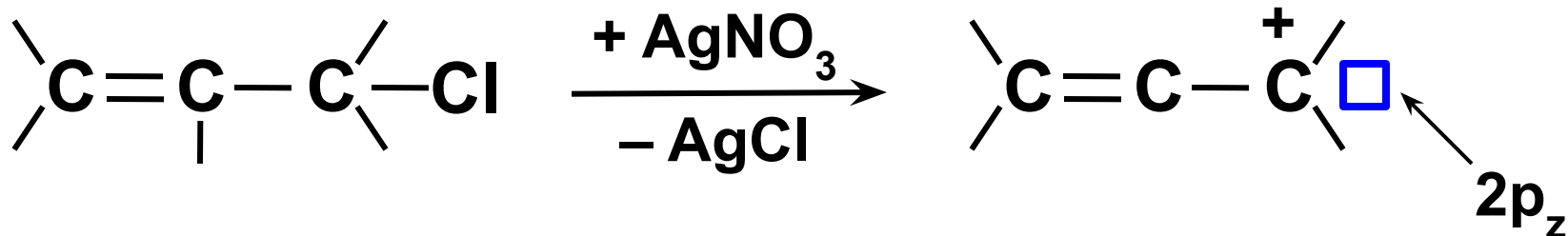
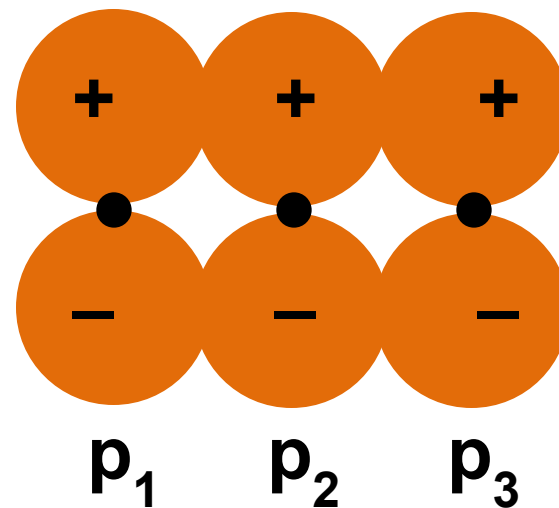
Электронное облако π

АЛЛИЛ

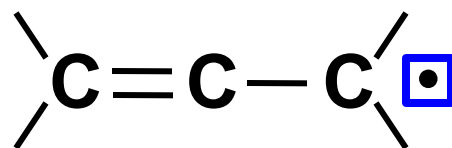
$$\pi_1 = C_{11} p_1 + C_{12} p_2 + C_{13} p_3$$

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

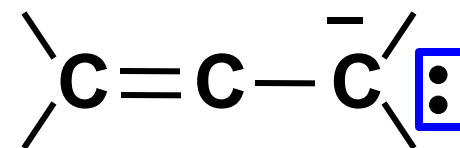
$$\pi_3 = C_{31} p_1 + C_{32} p_2 + C_{33} p_3$$



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

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

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

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

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

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

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

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

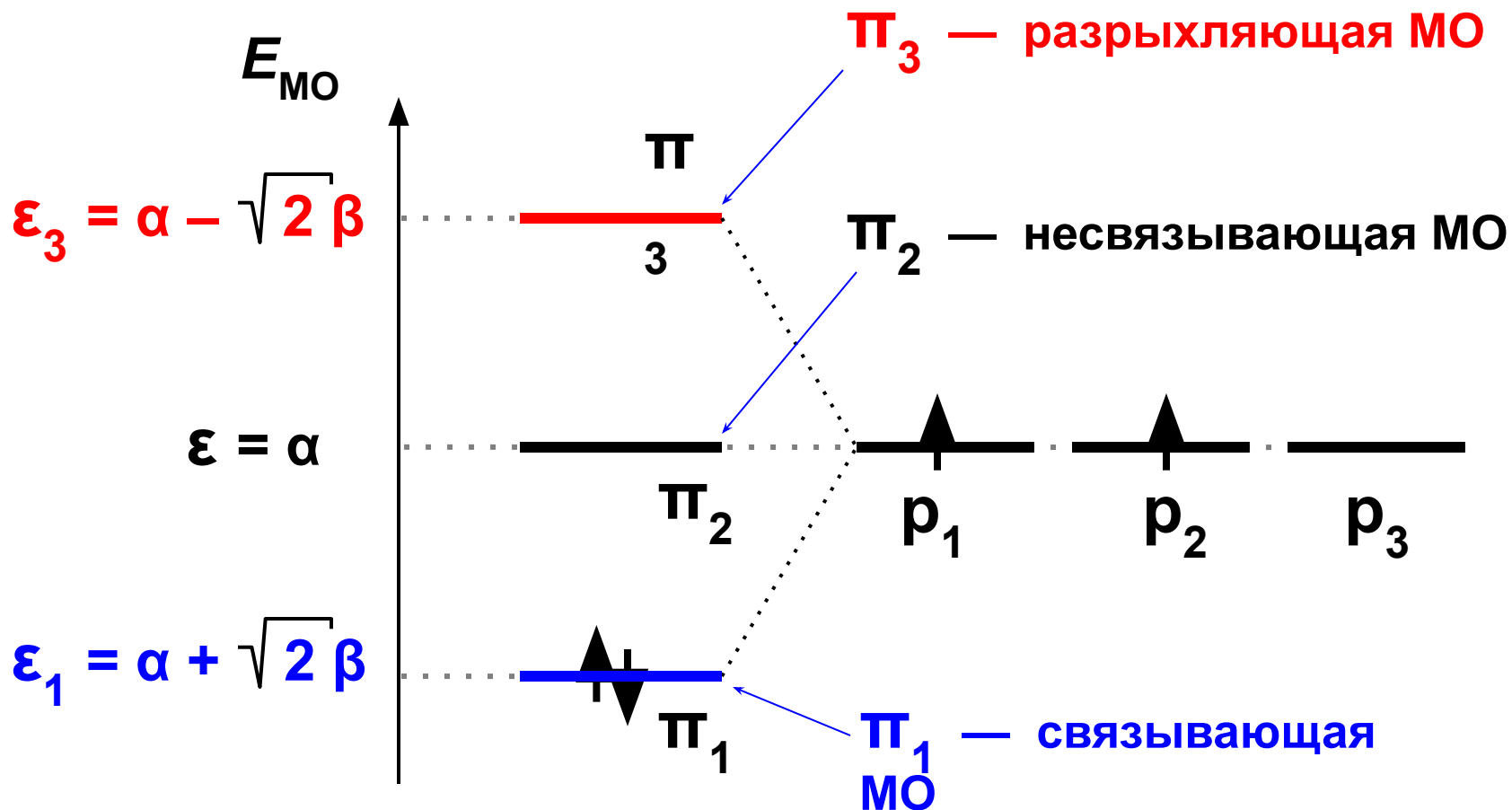
$$\boldsymbol{\varepsilon}_2 = \alpha$$

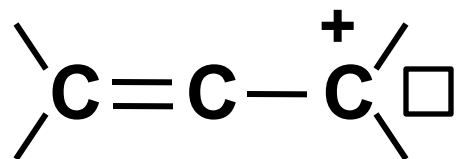
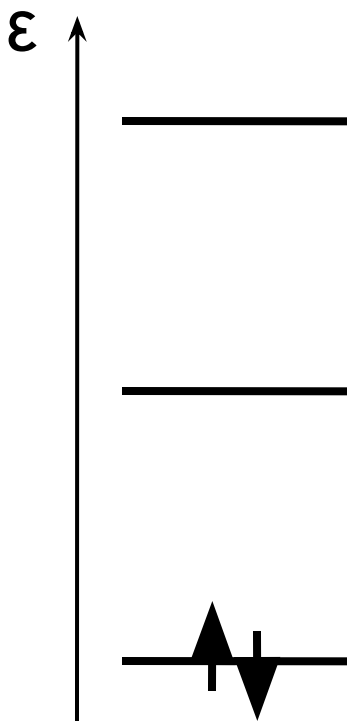
$$\boldsymbol{\pi}_1 = \frac{1}{2} (\mathbf{p}_1 + \sqrt{2} \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3)$$

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

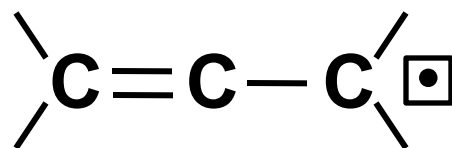
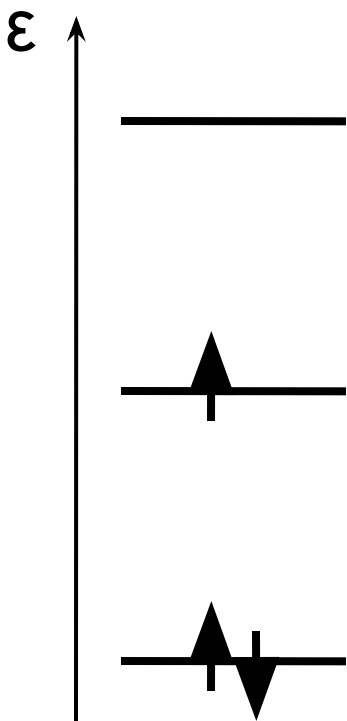
$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{\pi}_3 \\ \boldsymbol{\pi}_2 \\ \boldsymbol{\pi}_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,500 & -0,707 & 0,500 \\ 0,707 & 0 & -0,707 \\ 0,500 & 0,707 & 0,500 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{p}_1 \\ \mathbf{p}_2 \\ \mathbf{p}_3 \end{bmatrix}$$

Корреляционная диаграмма

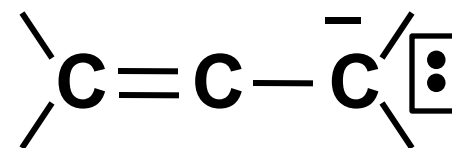
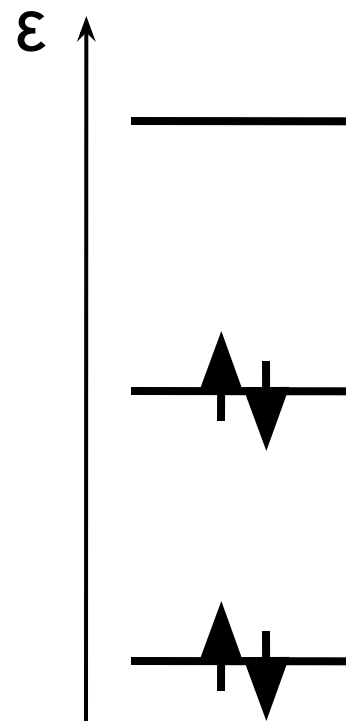




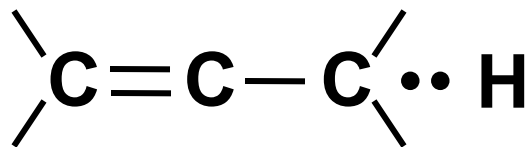
Аллил-катион



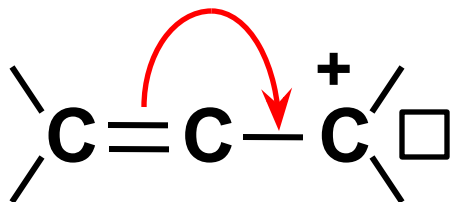
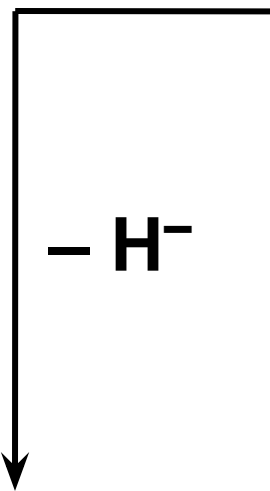
Аллил-радикал



Аллил-анион

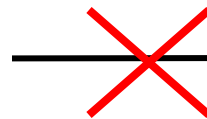


$-\text{H}^-$

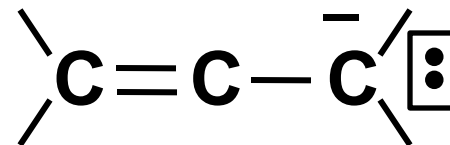
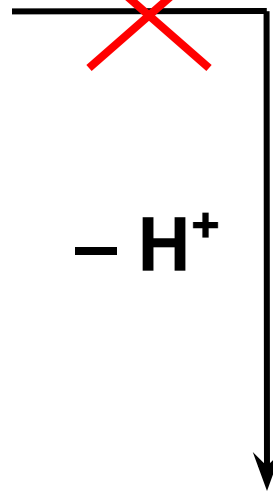


Аллил-катион

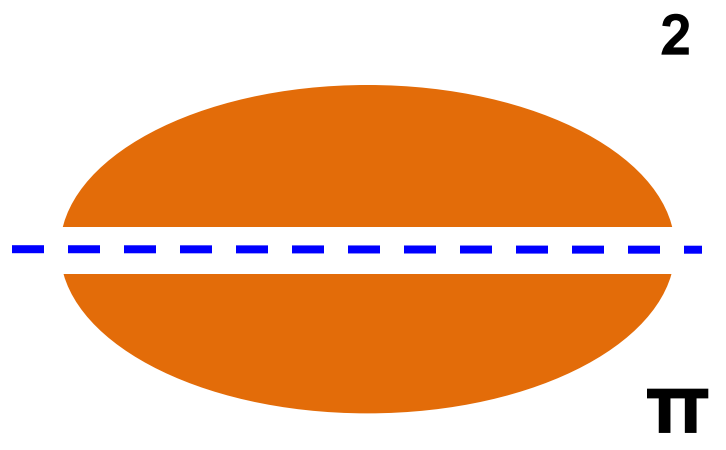
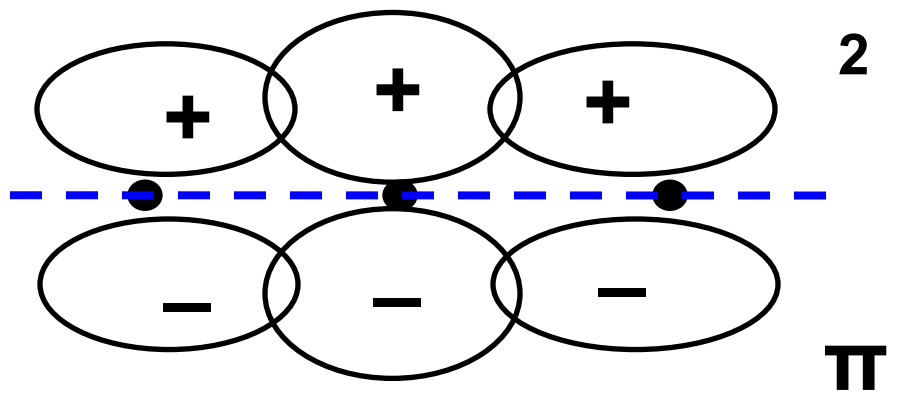
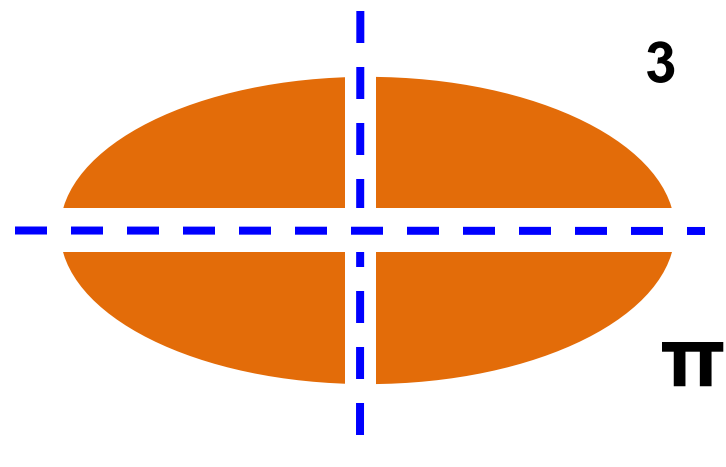
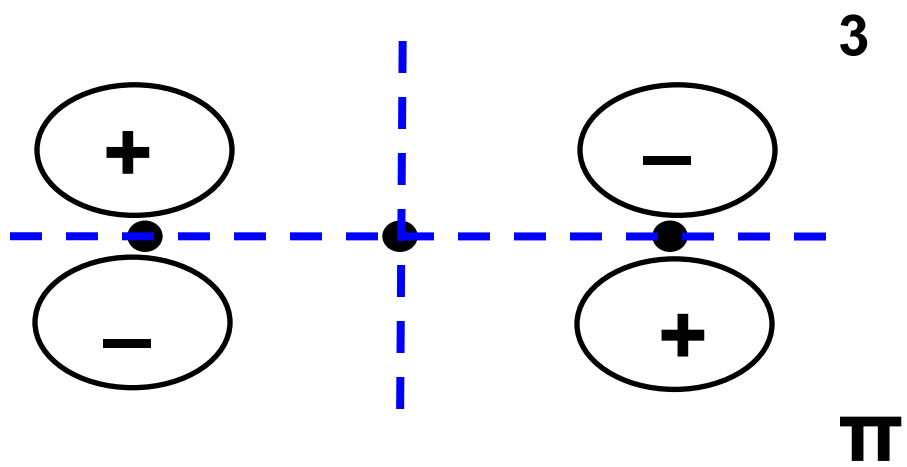
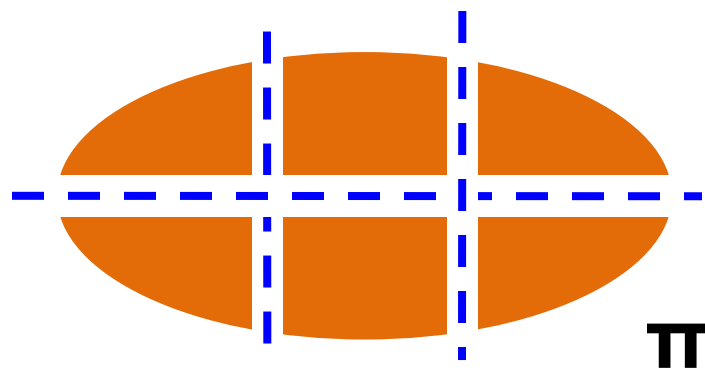
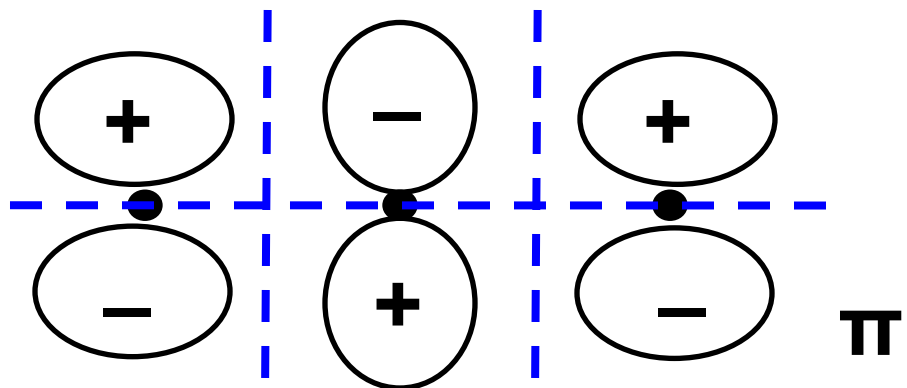
р-π-сопряжение



$-\text{H}^+$

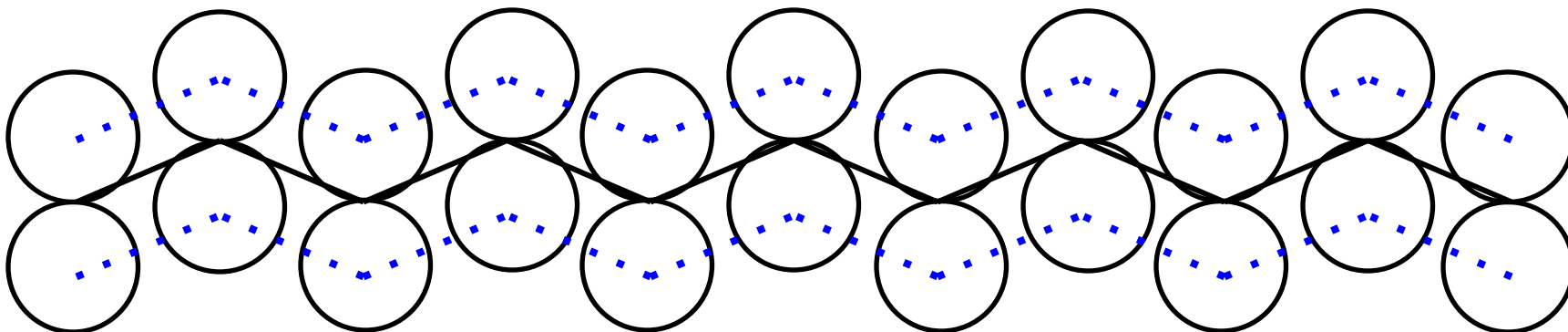
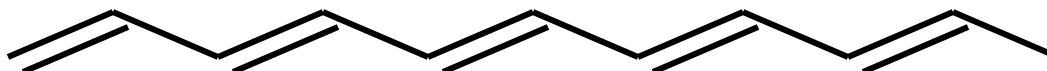


Аллил-анион



Общие решения

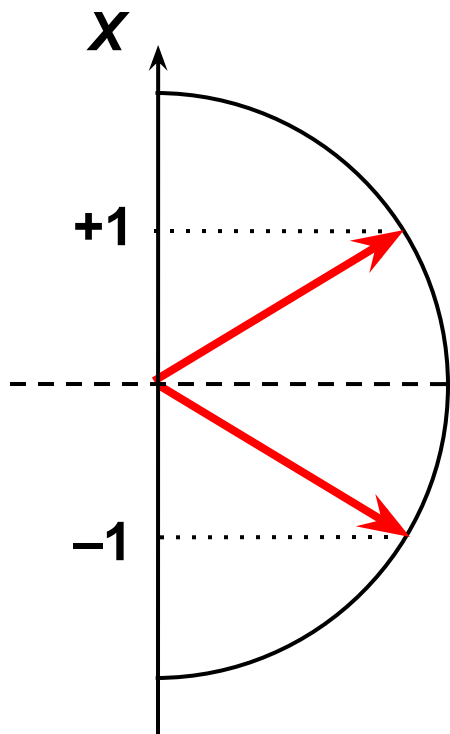
ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИЕНЫ



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

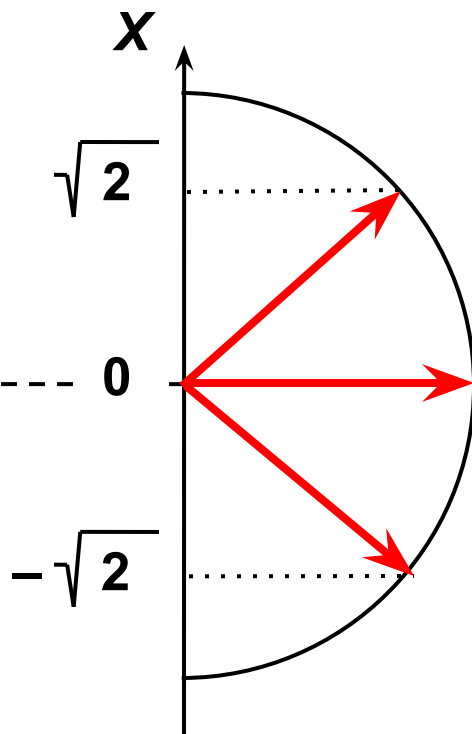
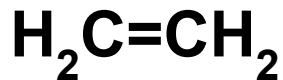
k — номер МО

N — число атомов в цепи



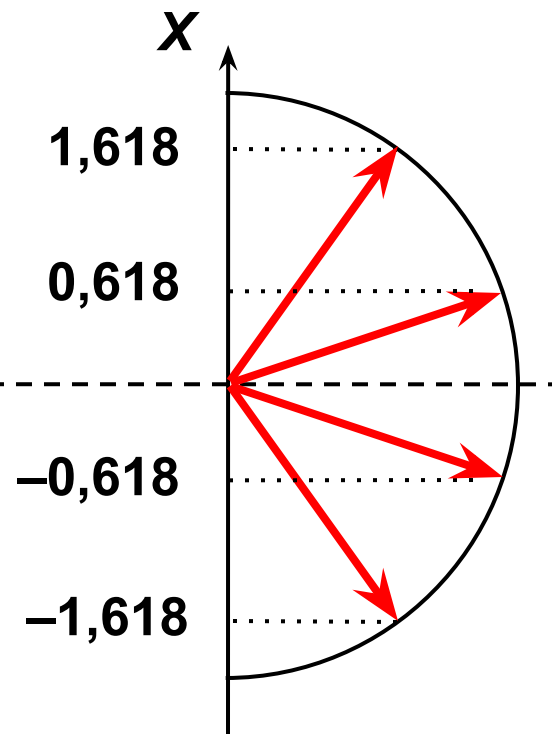
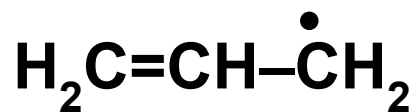
$N = 2$

Этилен



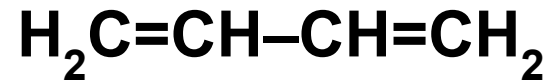
$N = 3$

Аллил-радикал

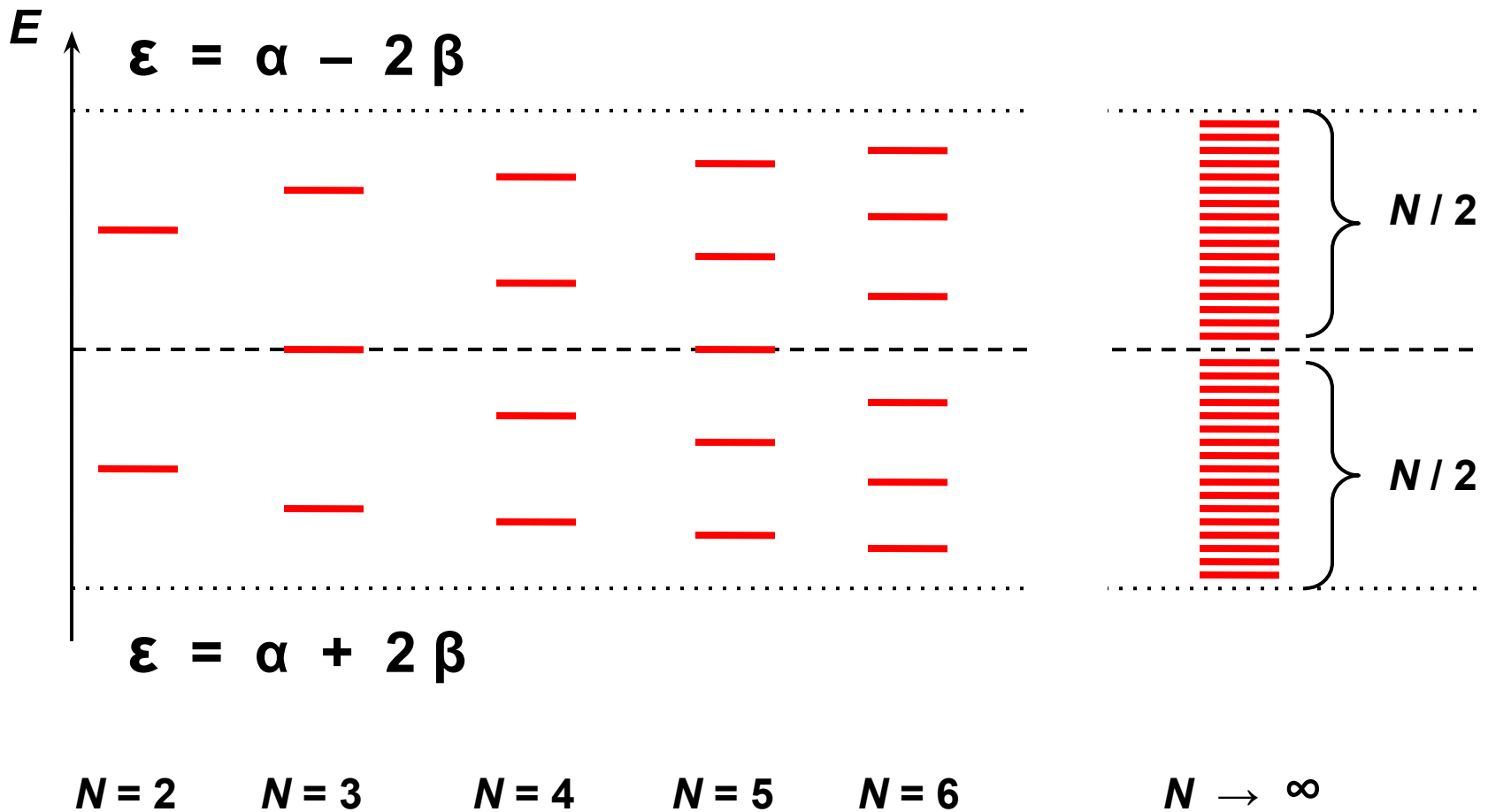


$N = 4$

Бутадиен



Линейные полиены

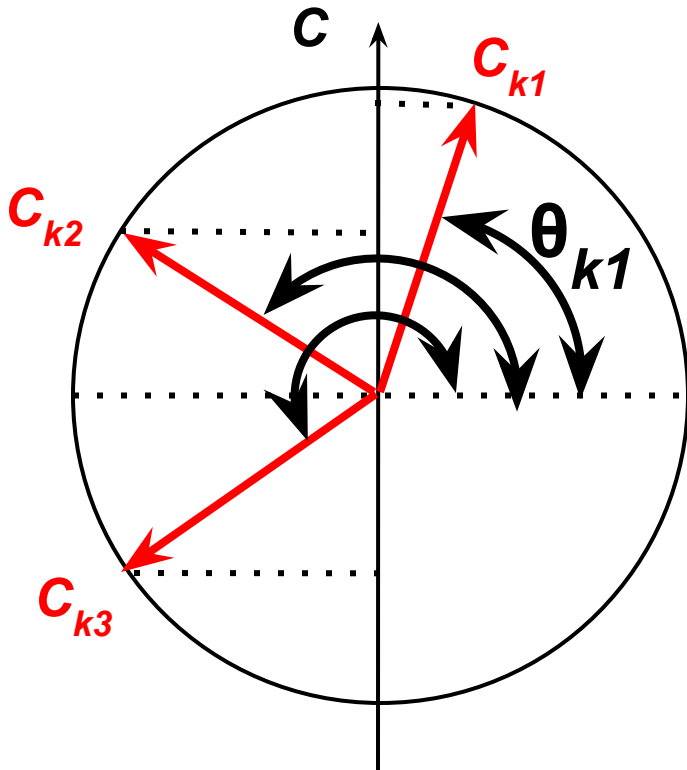


При больших N образуются две энергетические зоны, разделенные узкой щелью (полупроводниковая структура)

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



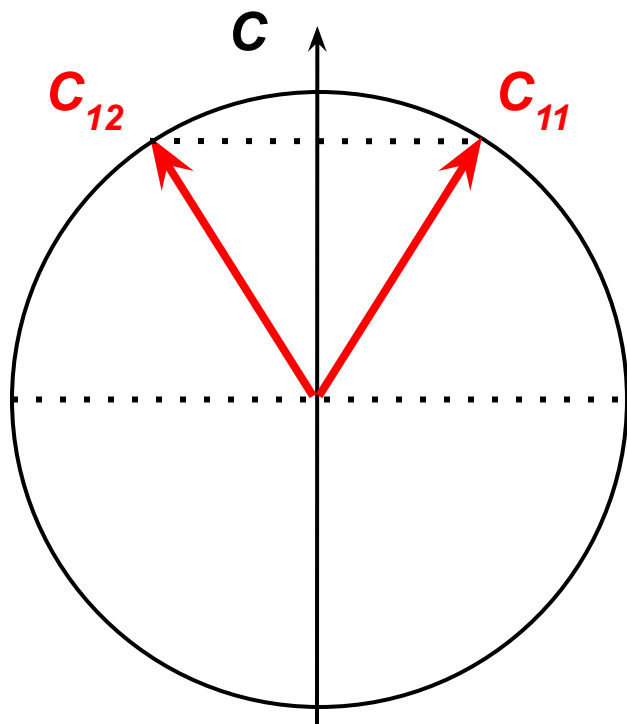
$$\frac{\pi \cdot k \cdot v}{N+1} = \theta_{kv}$$

Для МО № k :

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

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

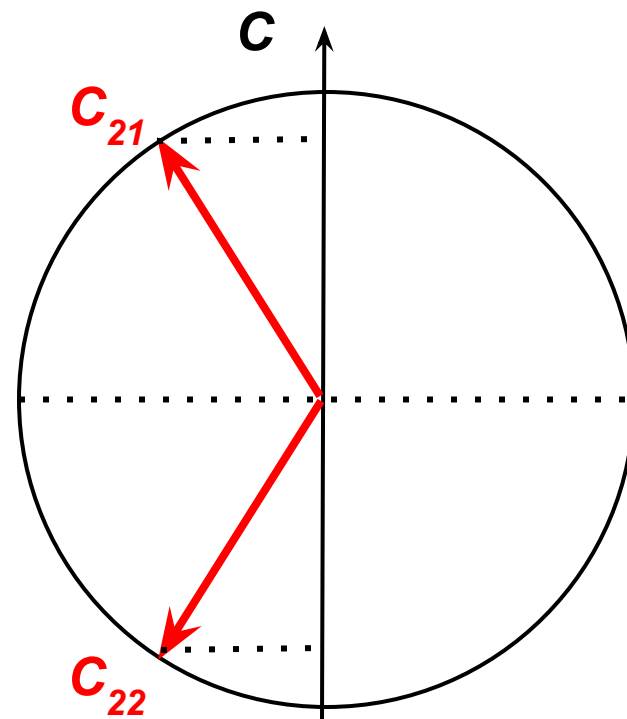
Этилен
($N = 2$)



МО № 1 ($k = 1$)

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

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



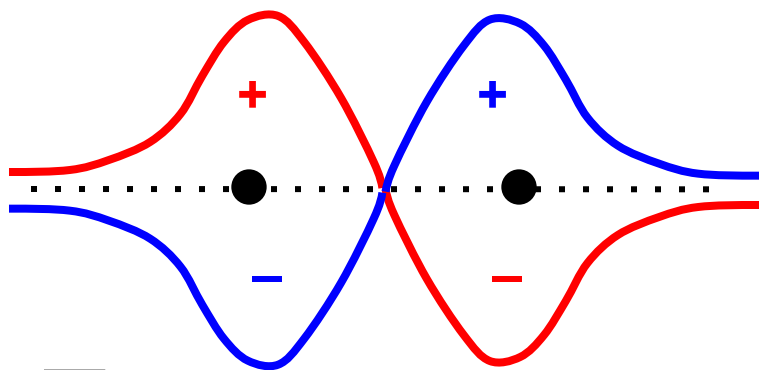
МО № 2 ($k = 2$)

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

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

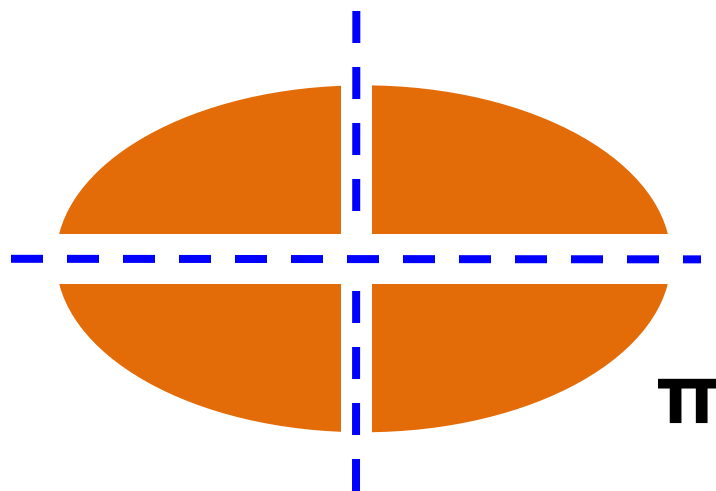
$$\pi_1 = 1/\sqrt{2} (p_1 + p_2)$$

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



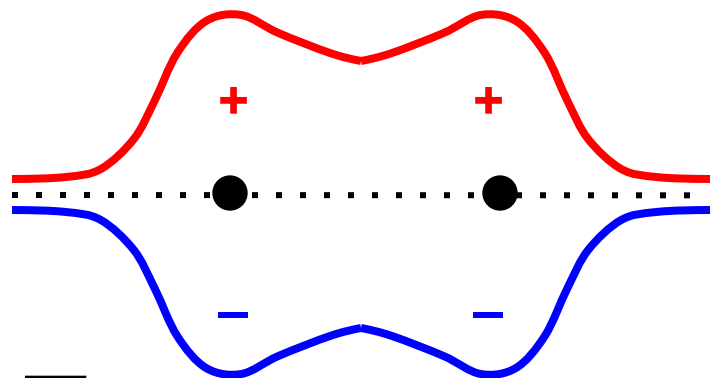
π

2



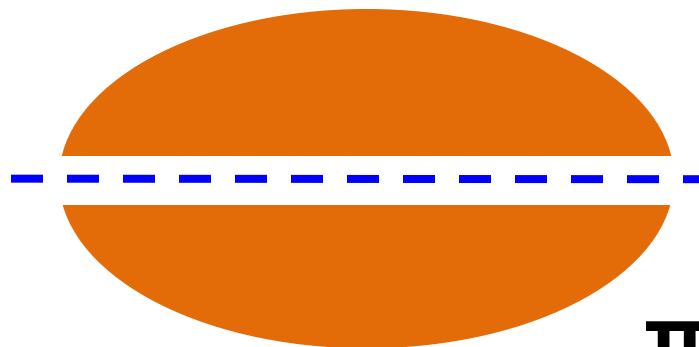
π

Электронное облако²



π

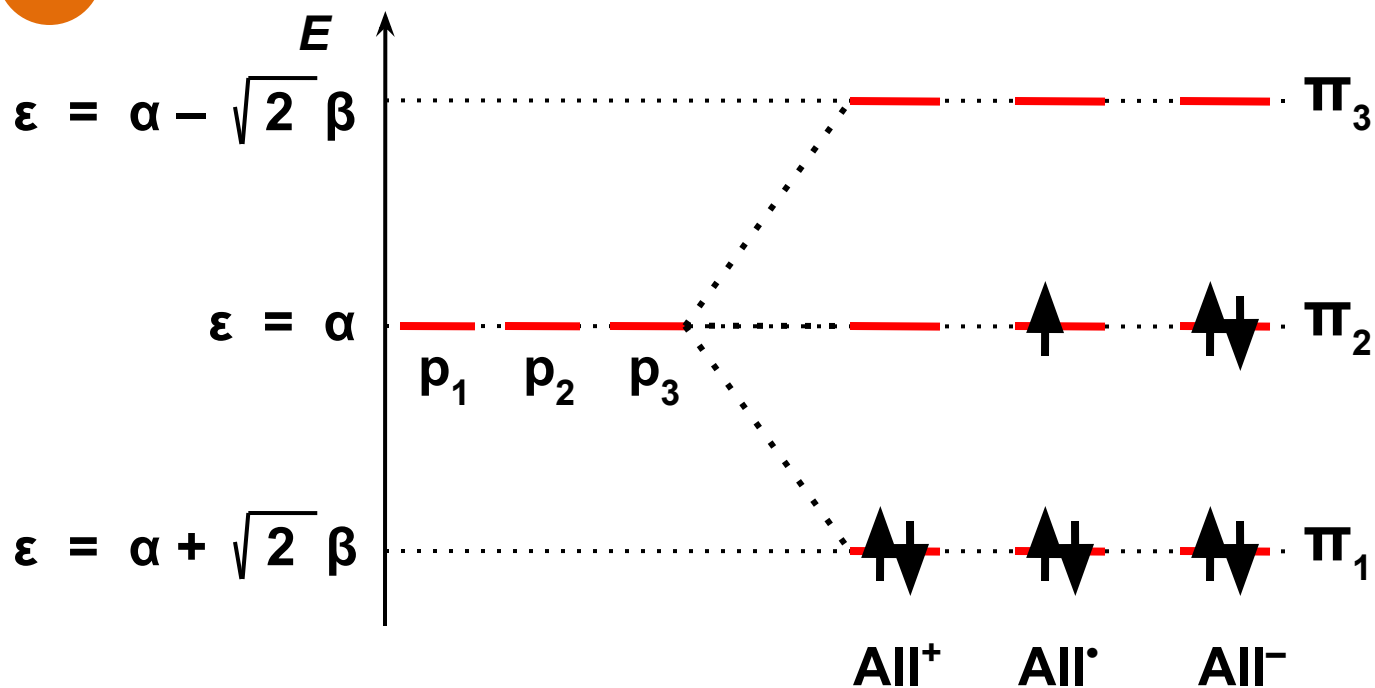
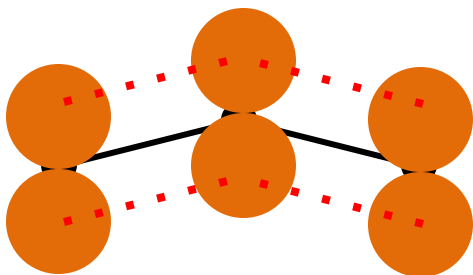
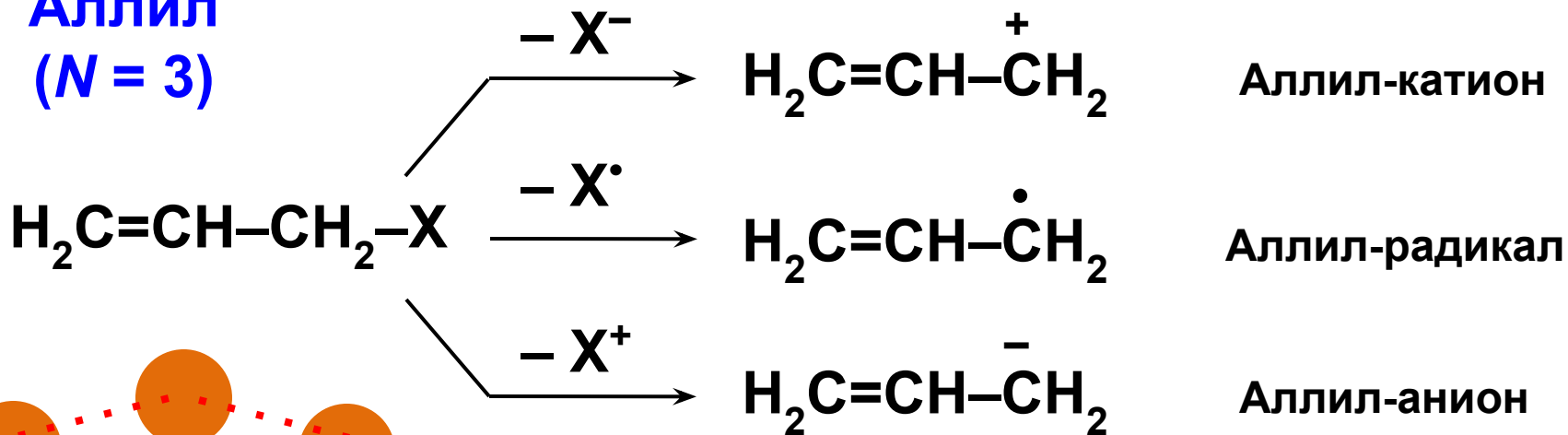
1

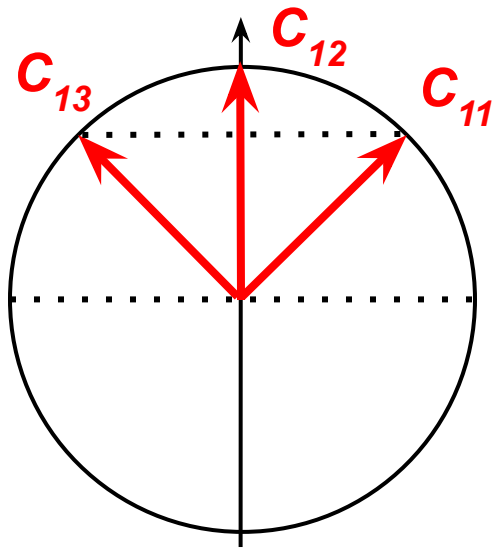


π

Электронное облако₁

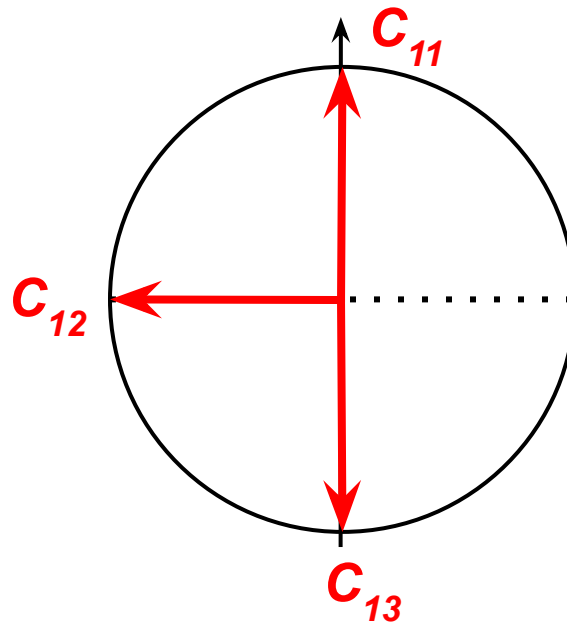
Аллил
($N = 3$)





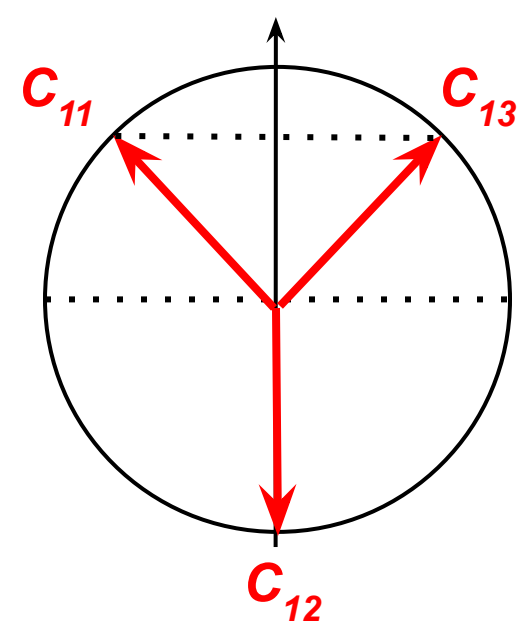
$k = 1$

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



$k = 2$

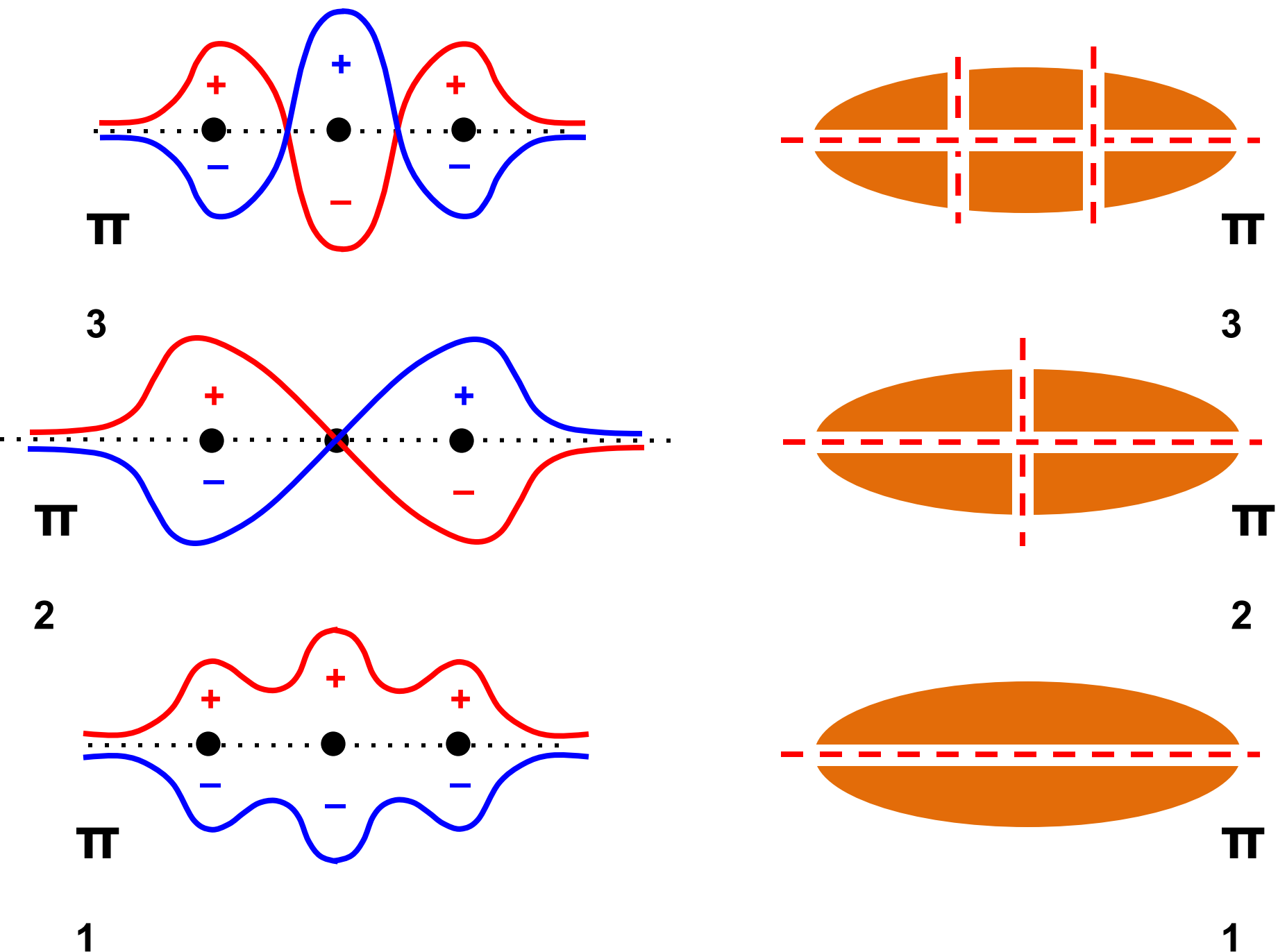
$90^\circ; 180^\circ; 270^\circ$



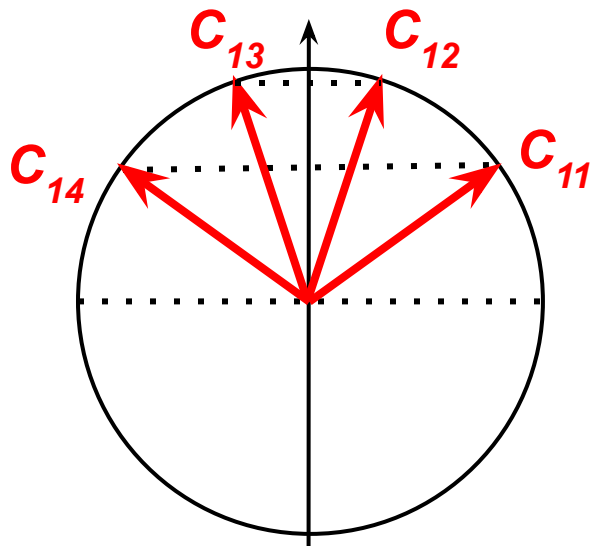
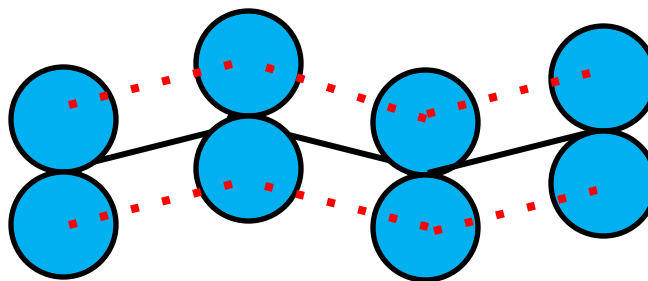
$k = 3$

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

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



Бутадиен ($N = 4$)

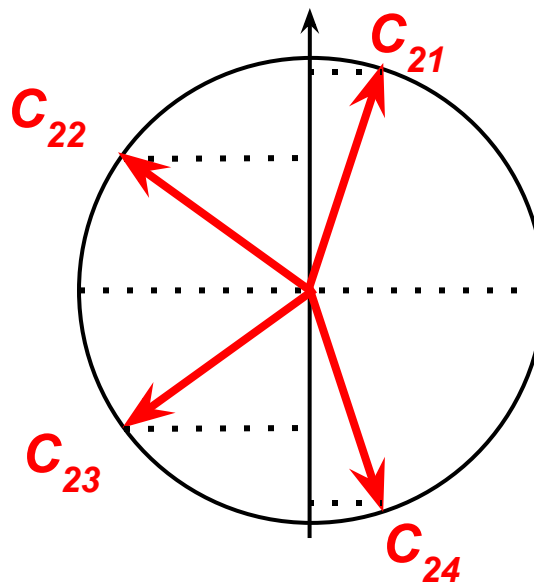


$k = 1$

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

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

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

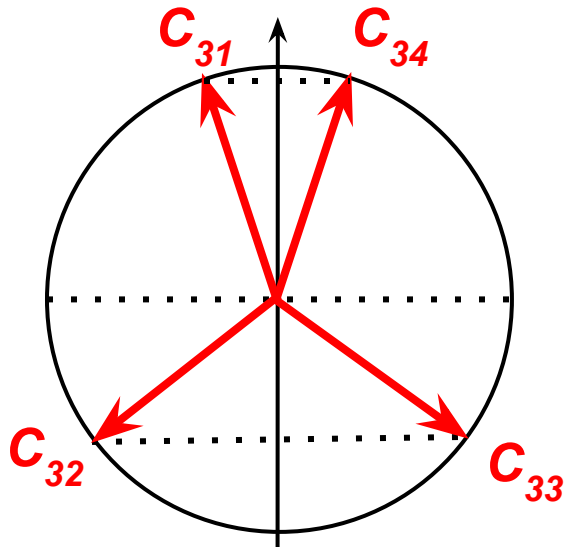


$k = 2$

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

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

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

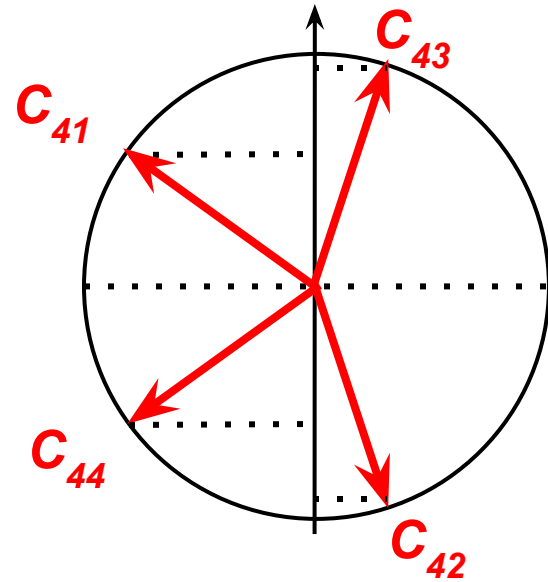


$$k = 3$$

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

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

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



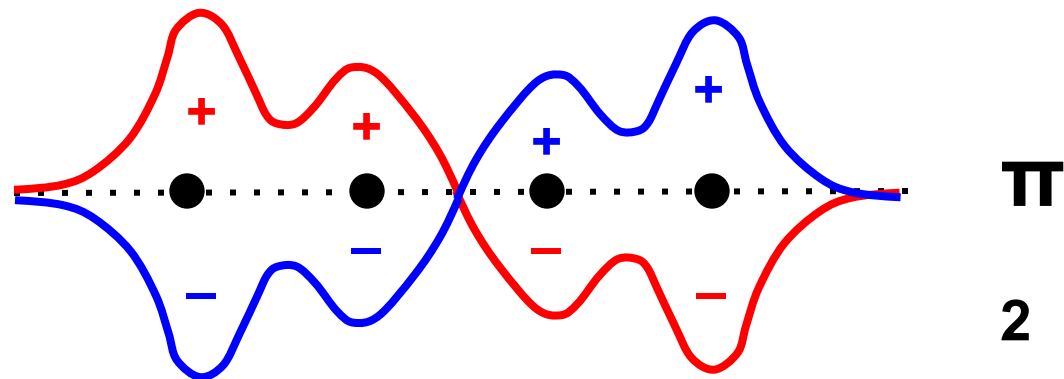
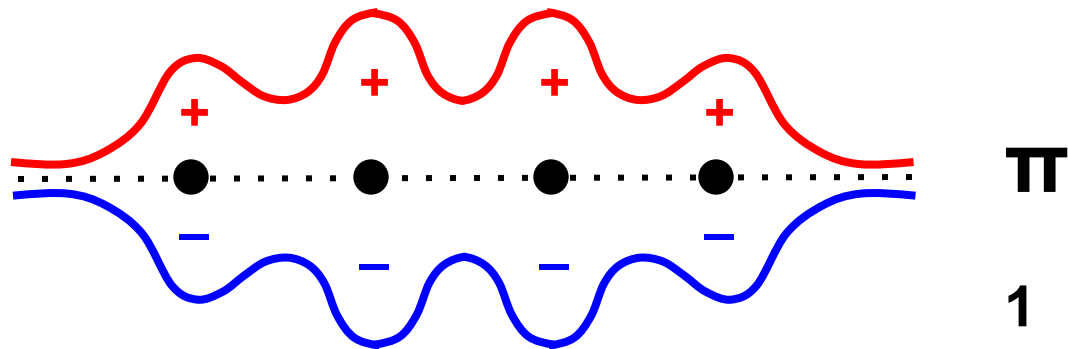
$$k = 4$$

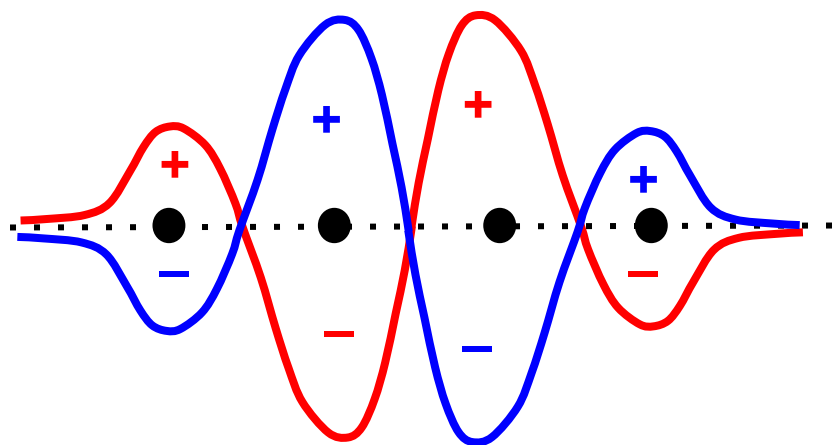
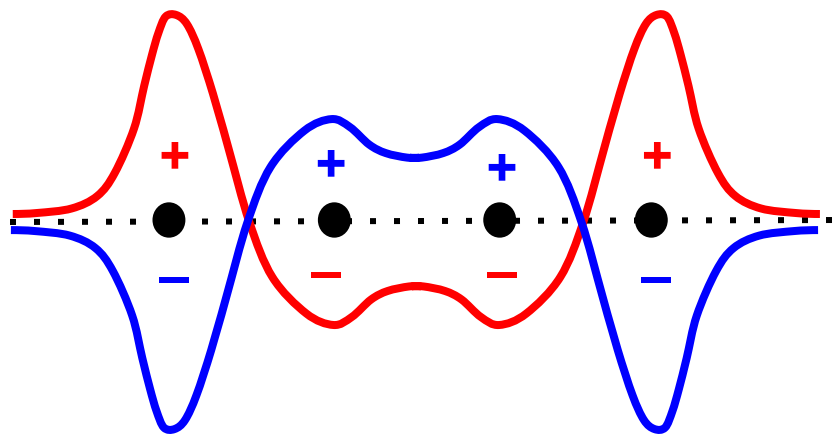
$$144^\circ; 288^\circ; 432^\circ; 576^\circ$$

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

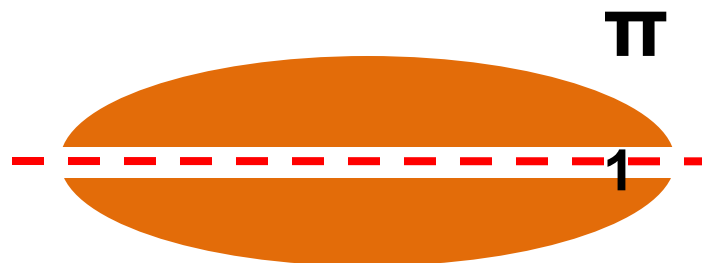
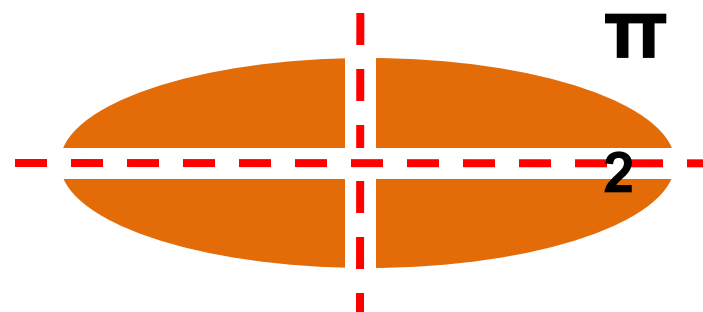
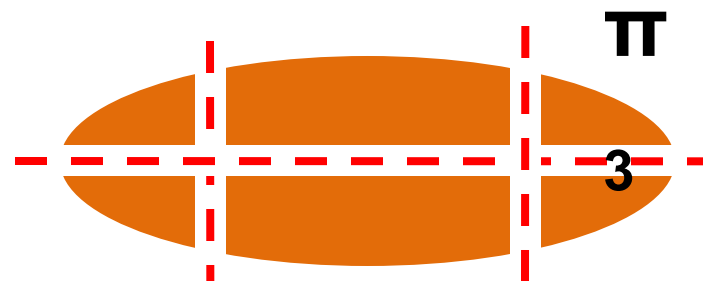
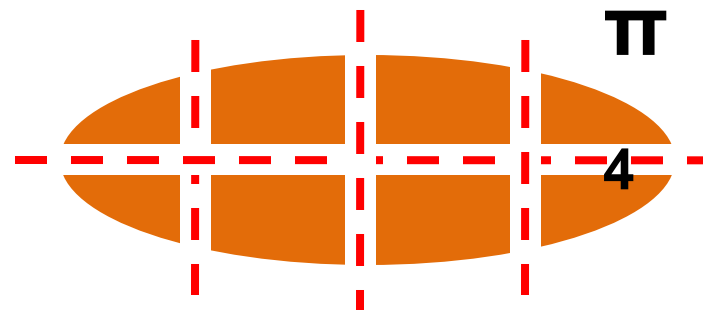
$$C_{42} = -C_{43} = -0,602$$

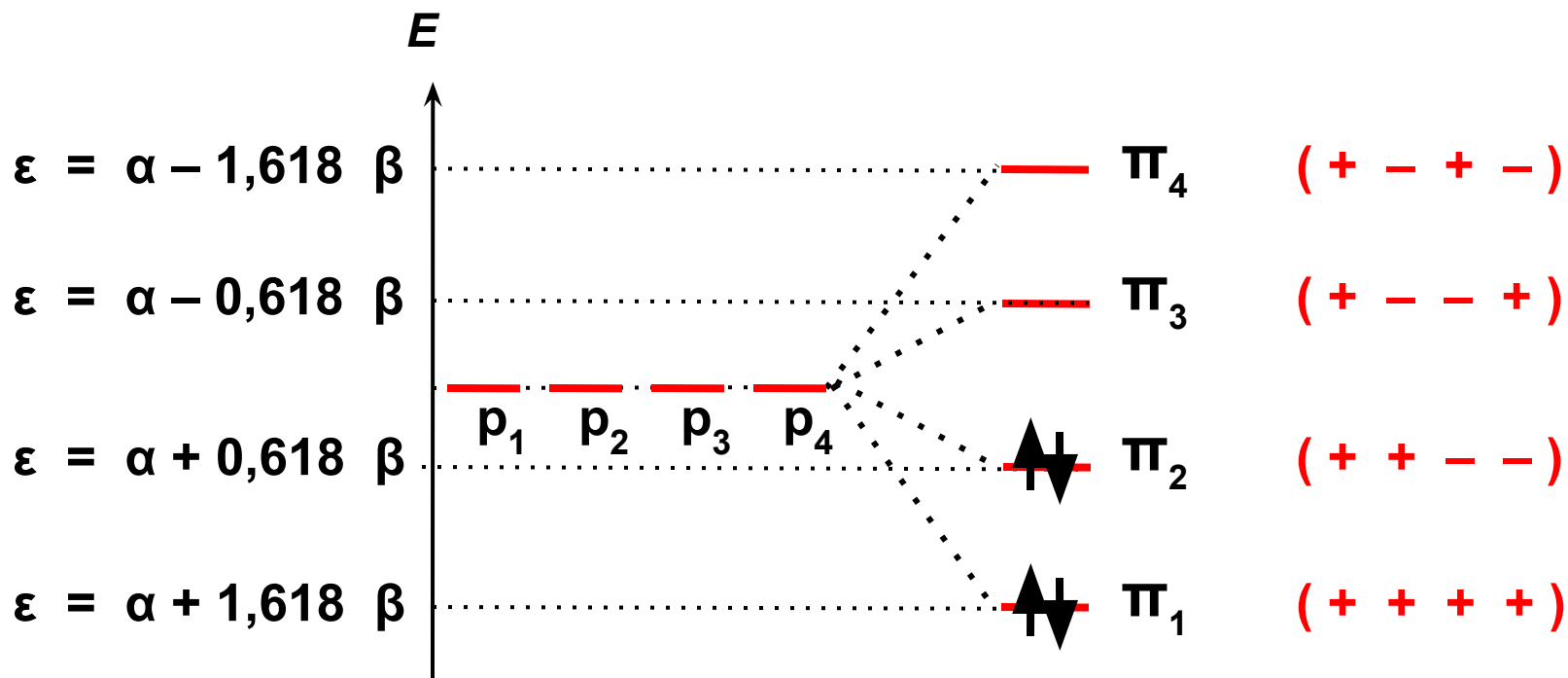
$$\begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \pi_3 \\ \pi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,372 & -0,602 & 0,602 & -0,372 \\ 0,602 & -0,372 & -0,372 & 0,602 \\ 0,602 & 0,372 & -0,372 & -0,602 \\ 0,372 & 0,602 & 0,602 & 0,372 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{pmatrix}$$





Узловая структура



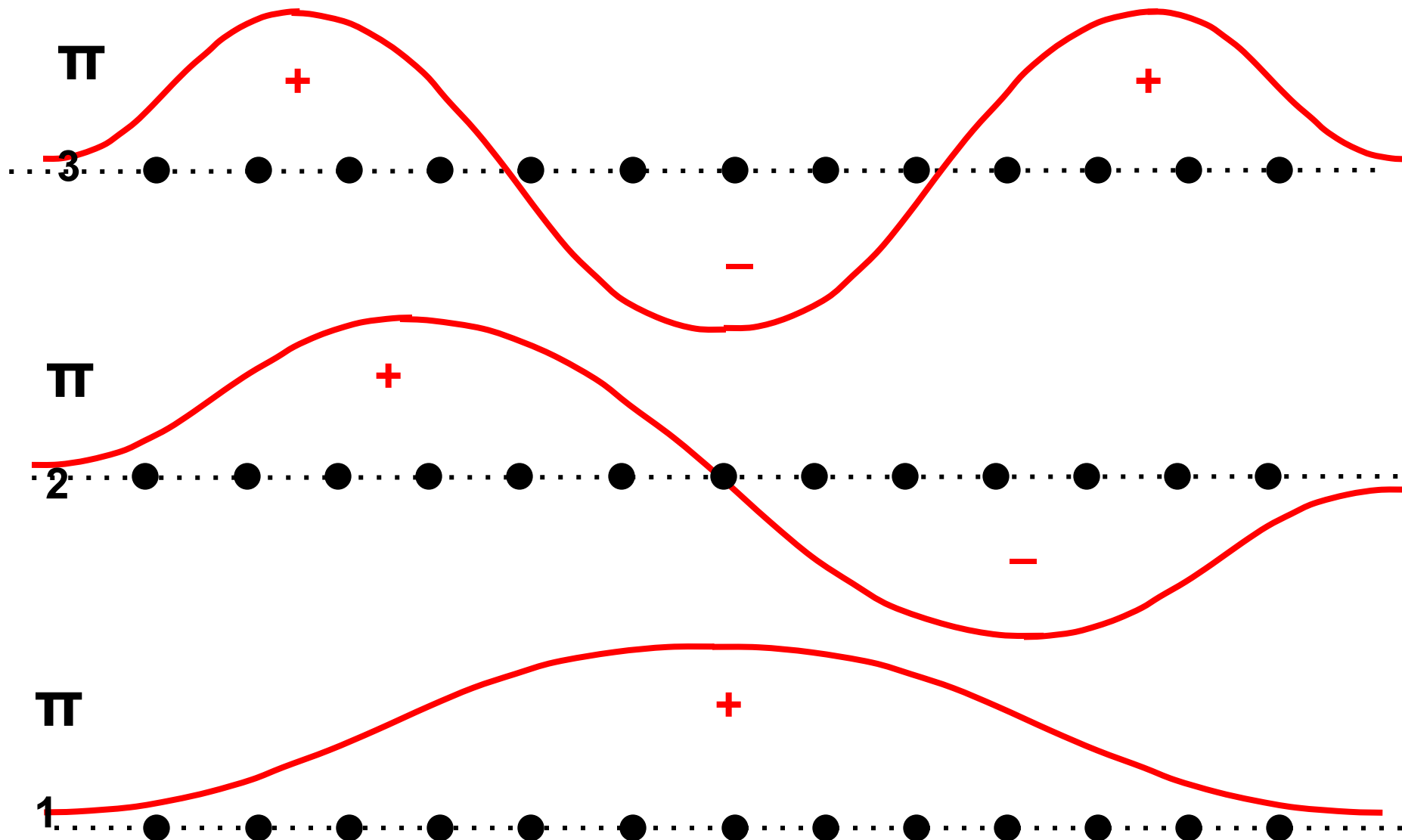


Энергии МО связаны с узловой структурой:

$$\varepsilon \sim N_{\text{узлов}}$$

Общий случай

Число узлов = $k - 1$



Домашнее задание

Задача 8.2.

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

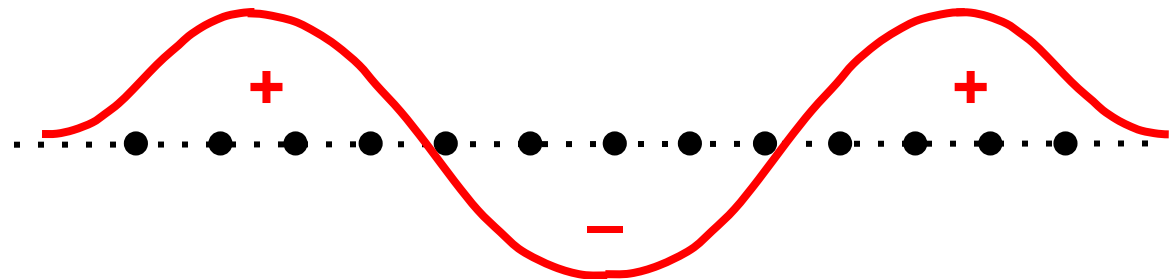
Нарисовать график МО и определить число узлов.

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

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

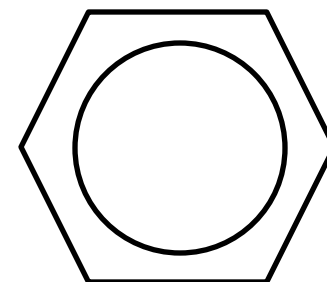
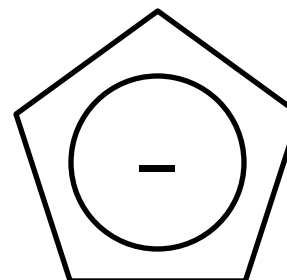
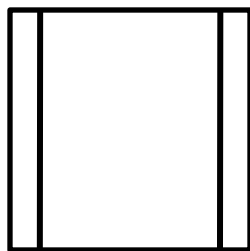
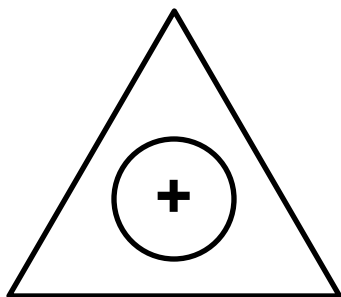
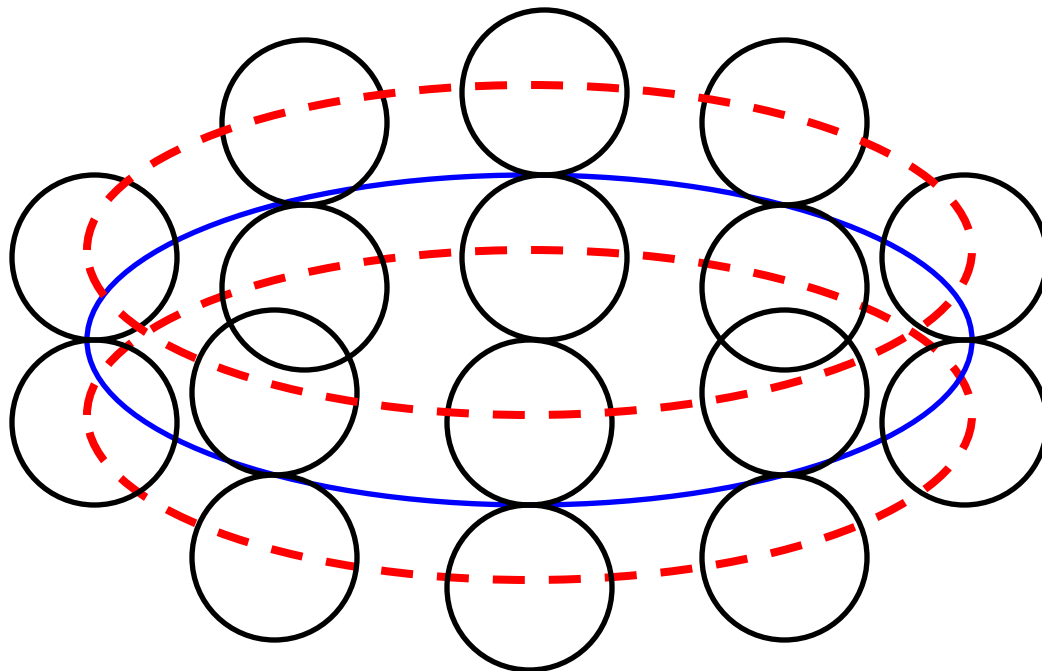
.....

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



$$N_{\text{узлов}} = ?$$

Циклические полиены (аннулены)



Циклопропил-
катион

Циклобутадиен

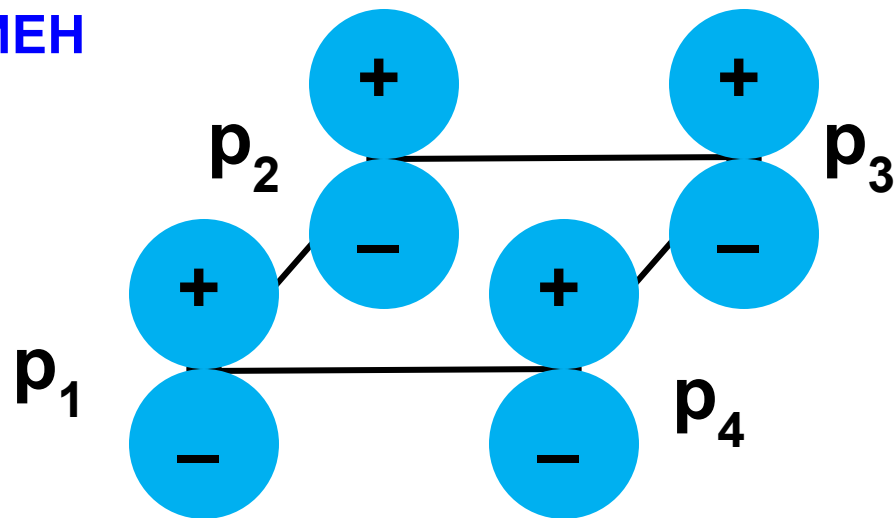
Циклопента-
диенил-анион

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 :

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

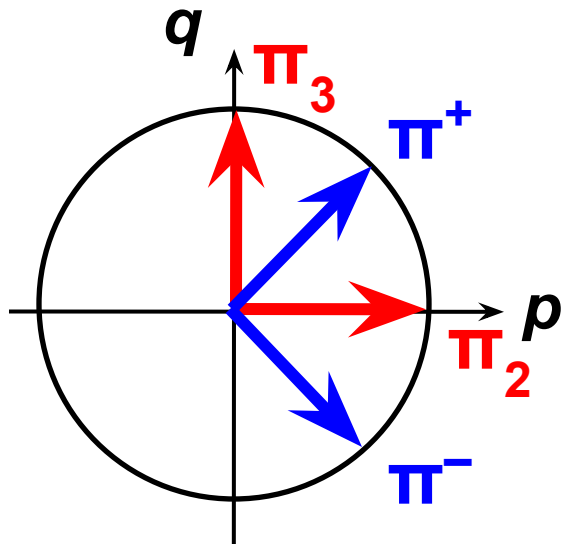
$$\begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix}_4 = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

$$X = X_2 = X_3 = 0$$

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

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

Двумерное пространство собственных векторов с координатными осями p и q



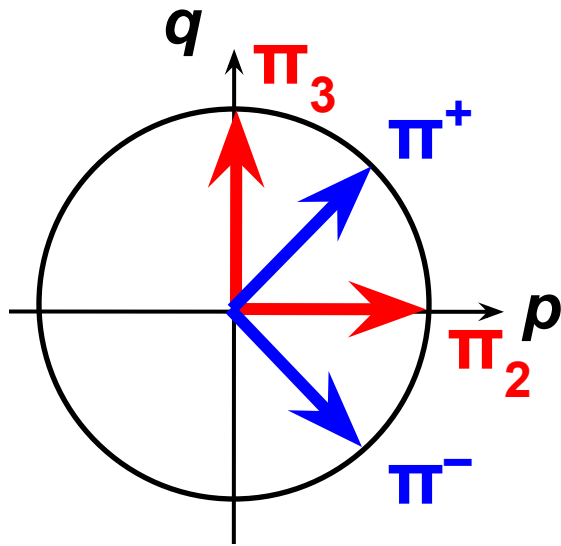
Для того, чтобы описать двумерное векторное пространство достаточно указать два базисных вектора

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^-

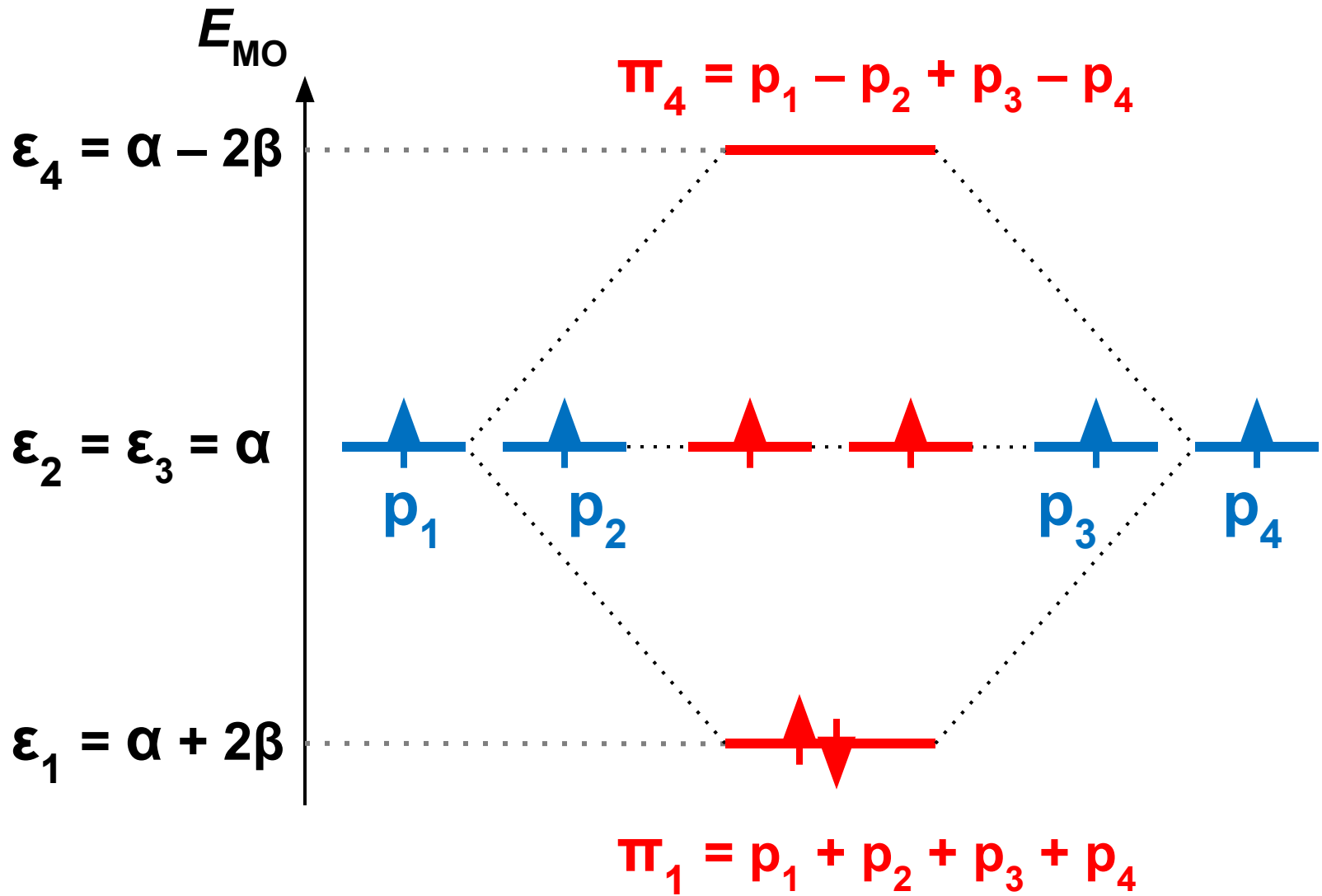
$$\begin{matrix} \nearrow & \nwarrow \\ \begin{pmatrix} p = 1 \\ q = 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} p = -1 \\ q = -1 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

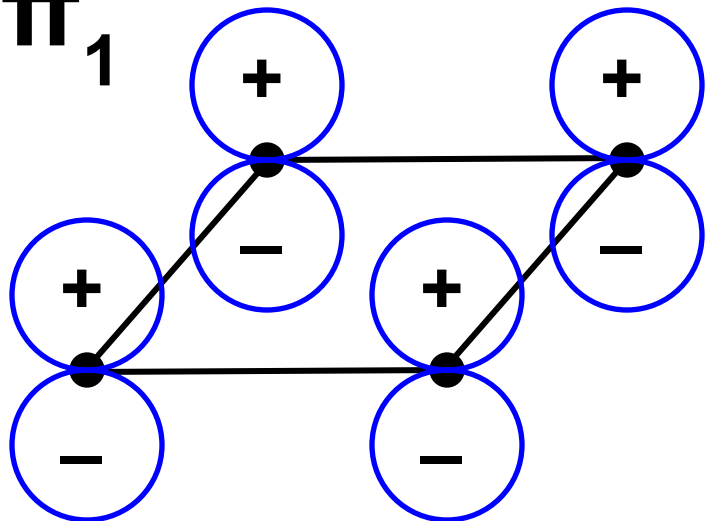
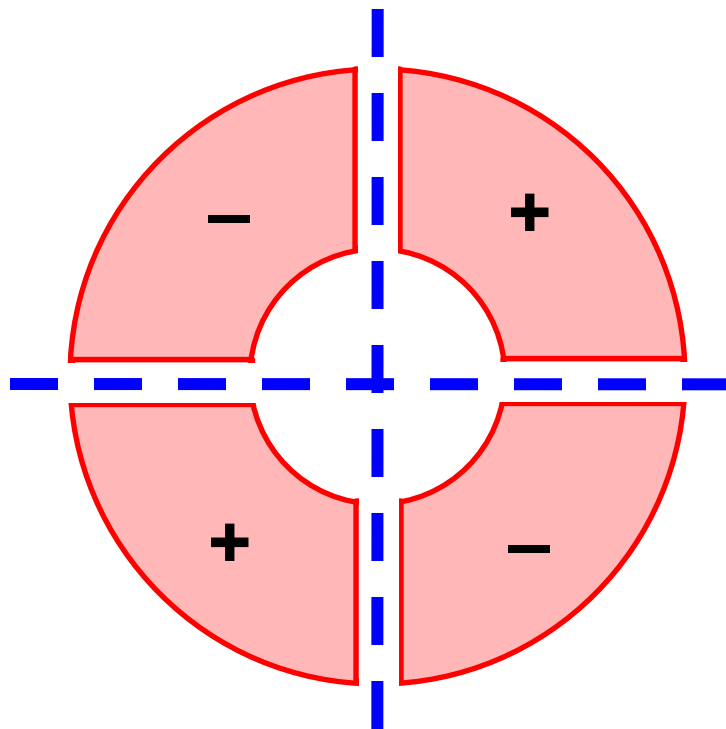
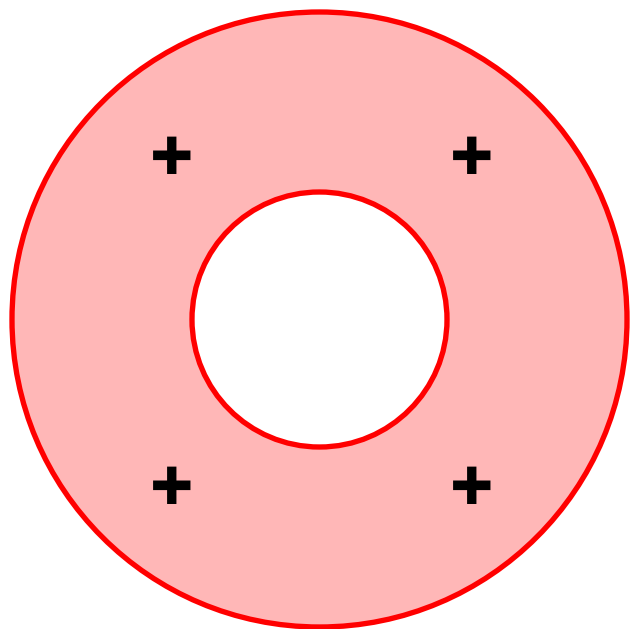
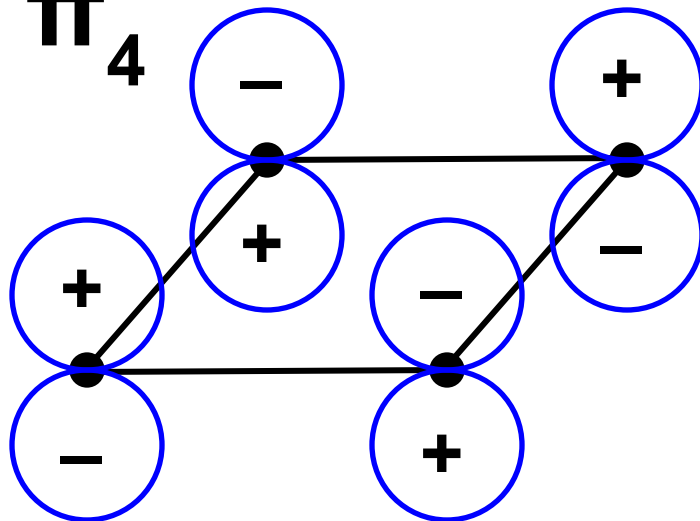
$$\begin{aligned} \pi^+ &= \pi_2 + \pi_2 \\ \pi^- &= \pi_2 - \pi_2 \end{aligned}$$

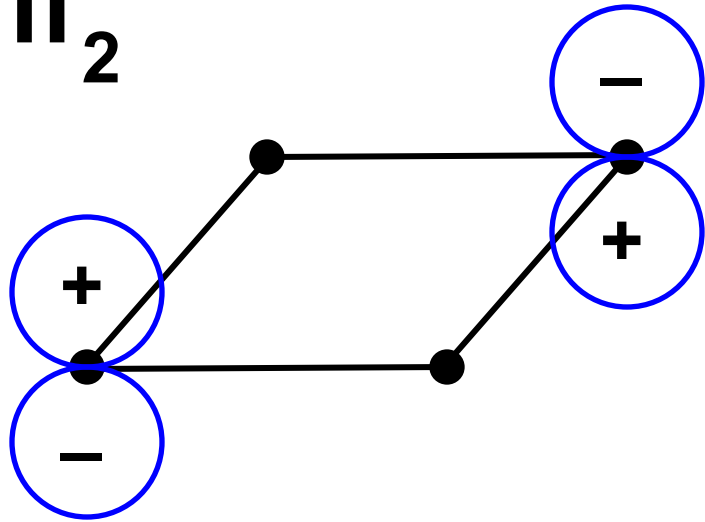
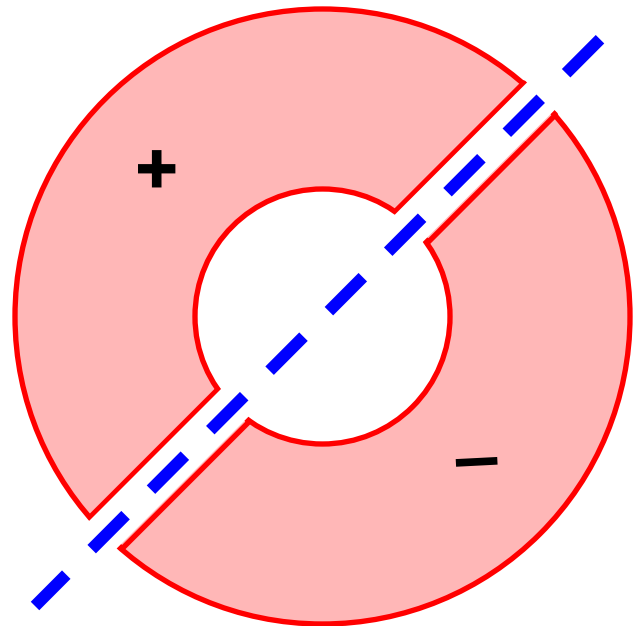
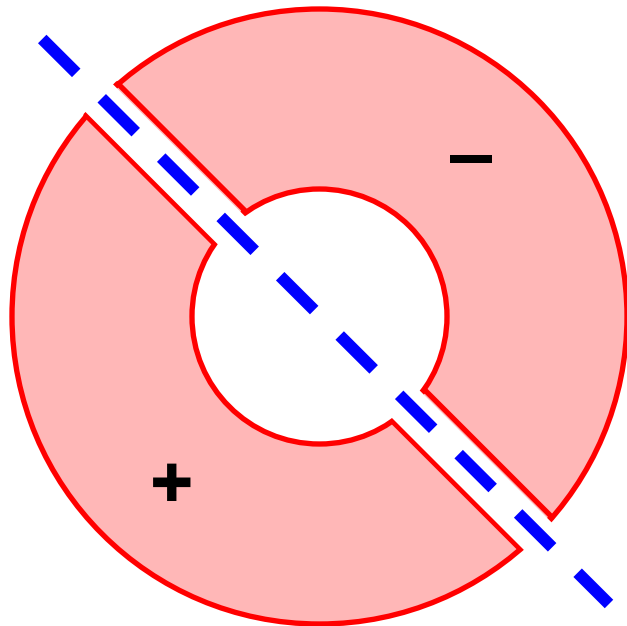
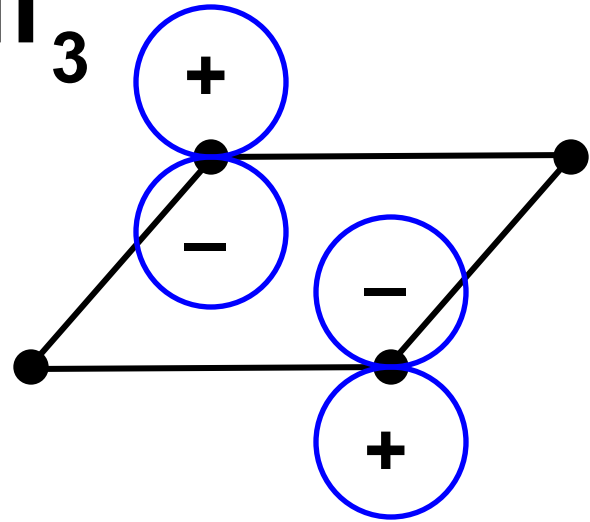
$$\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

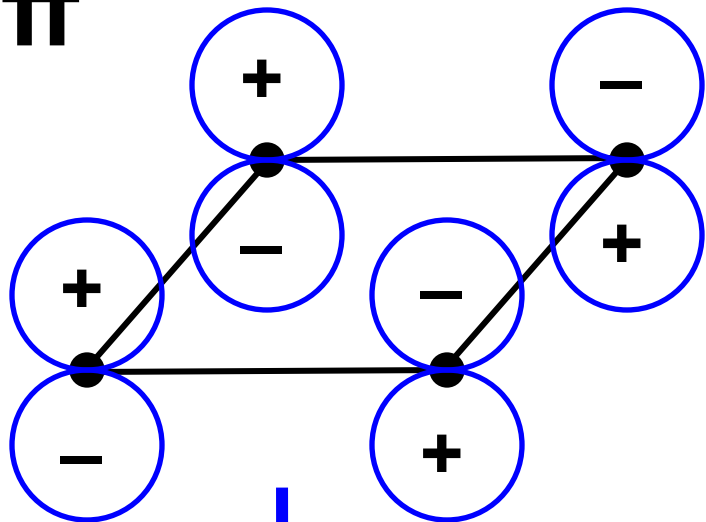
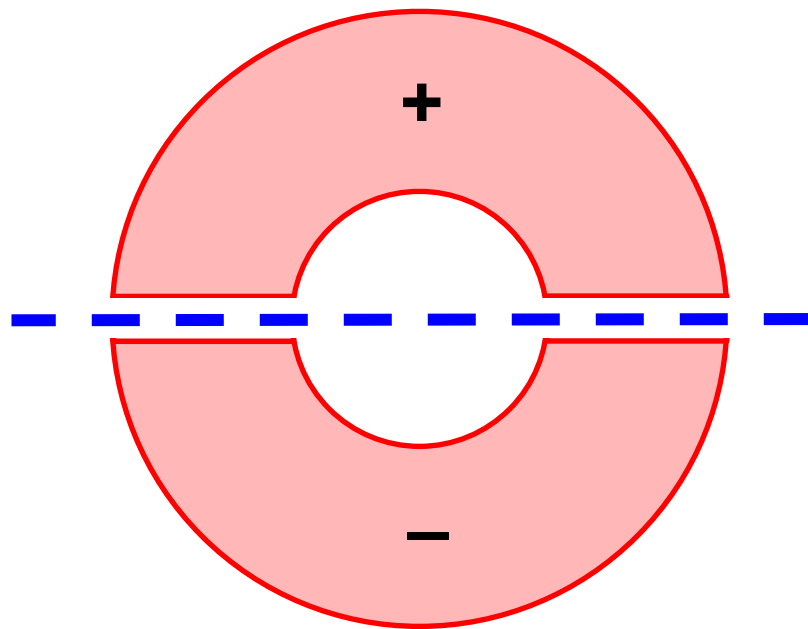
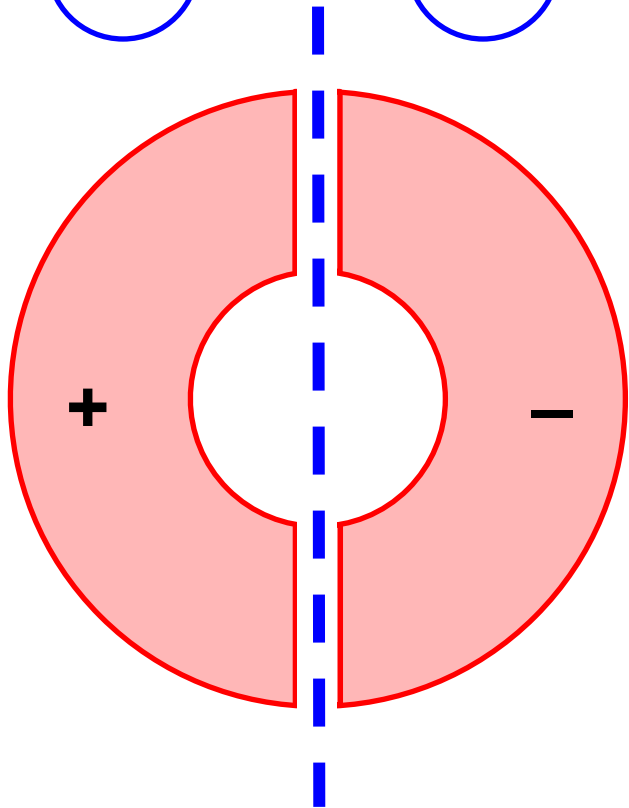
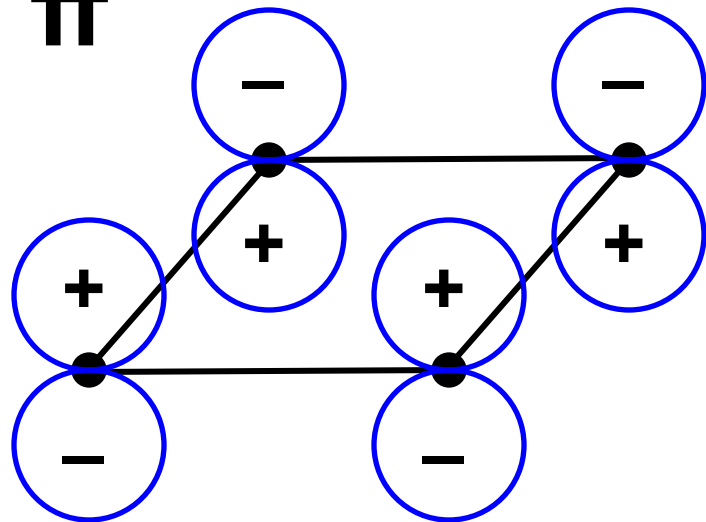
$$\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix}_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Корреляционная диаграмма



π_1  π_4 

π_2  π_3 

π^+  π^- 

Общие решения для аннуленов

Орбитальные энергии

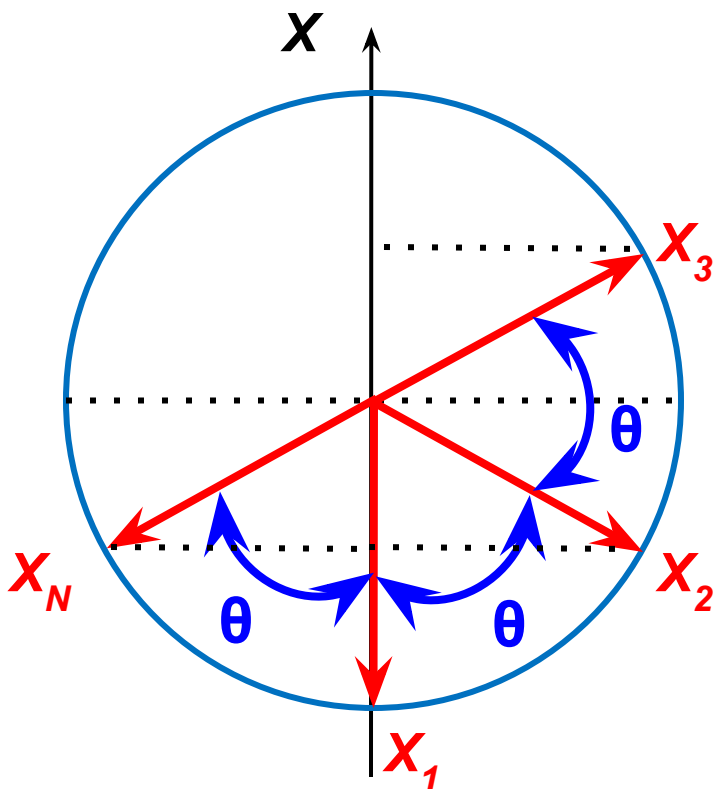
$$X_k = -2 \cos \left[\frac{2\pi \cdot k}{N} \right]$$

k — номер МО

N — число атомов в цепи

$$R = 2$$

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

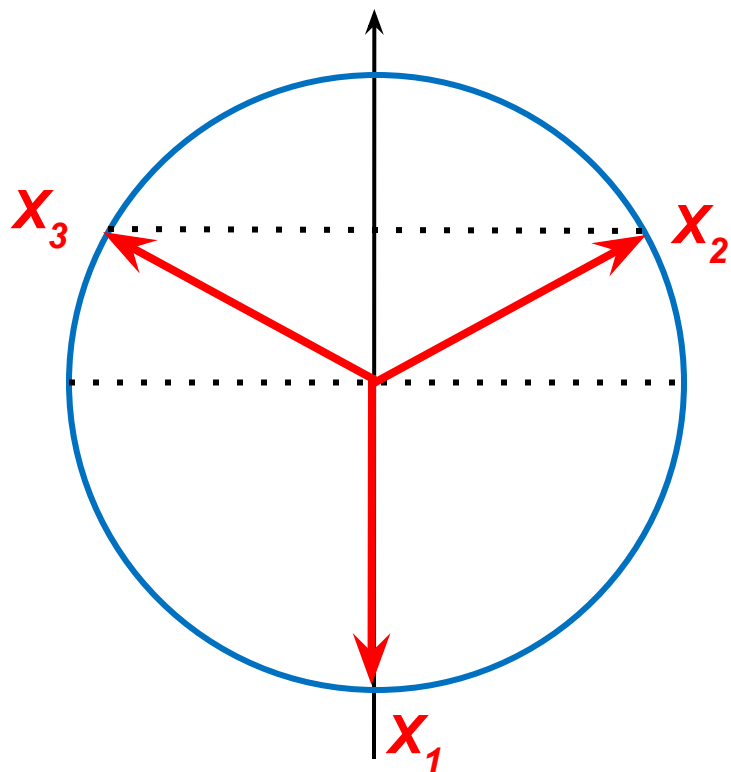


Циклопропенил-катион

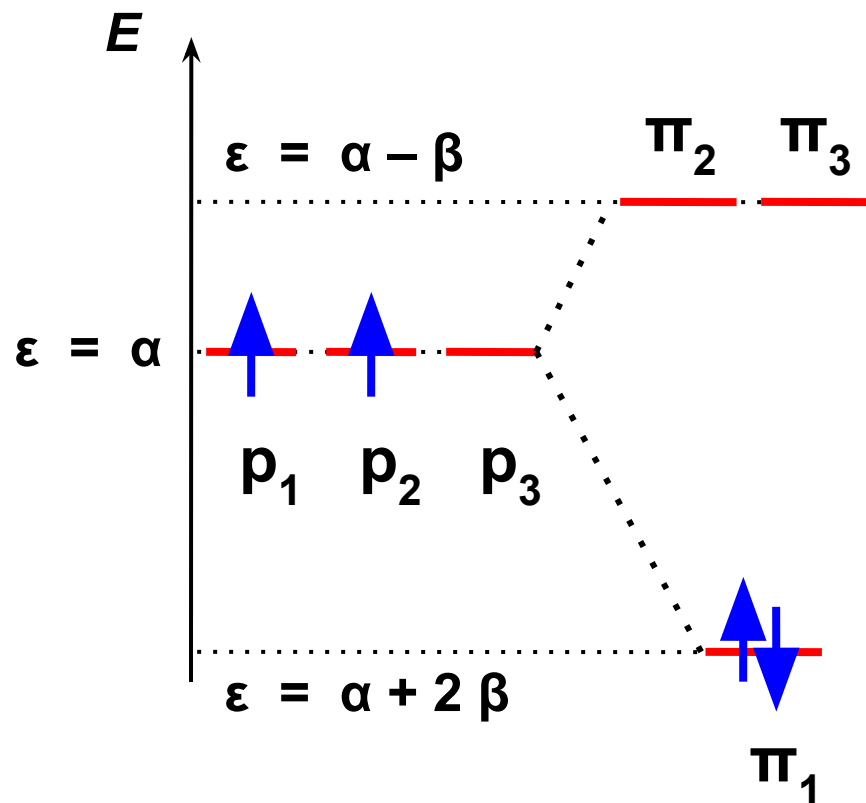
$$N = 3$$

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

$$R = 2$$



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

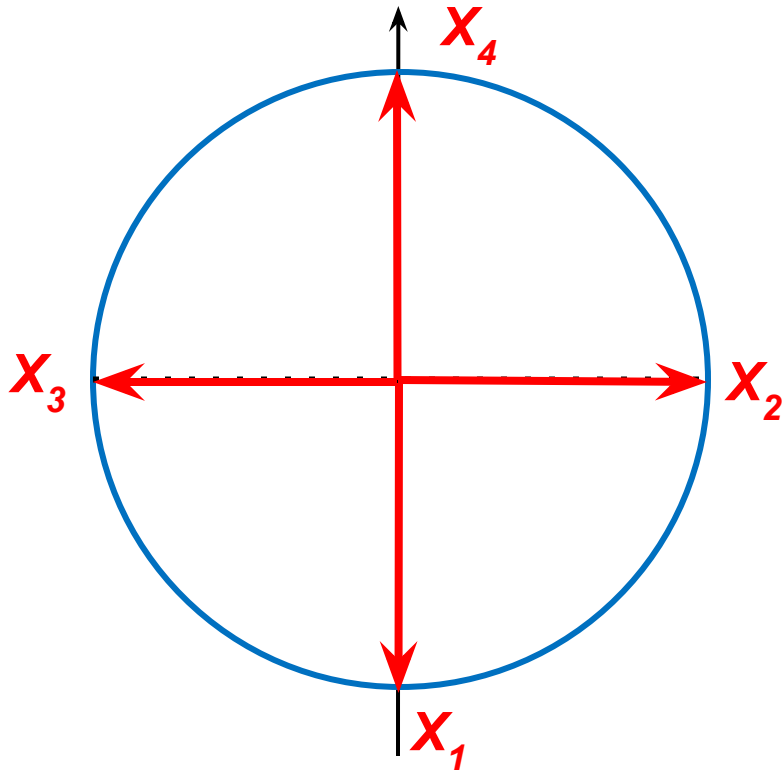


Циклобутadiен

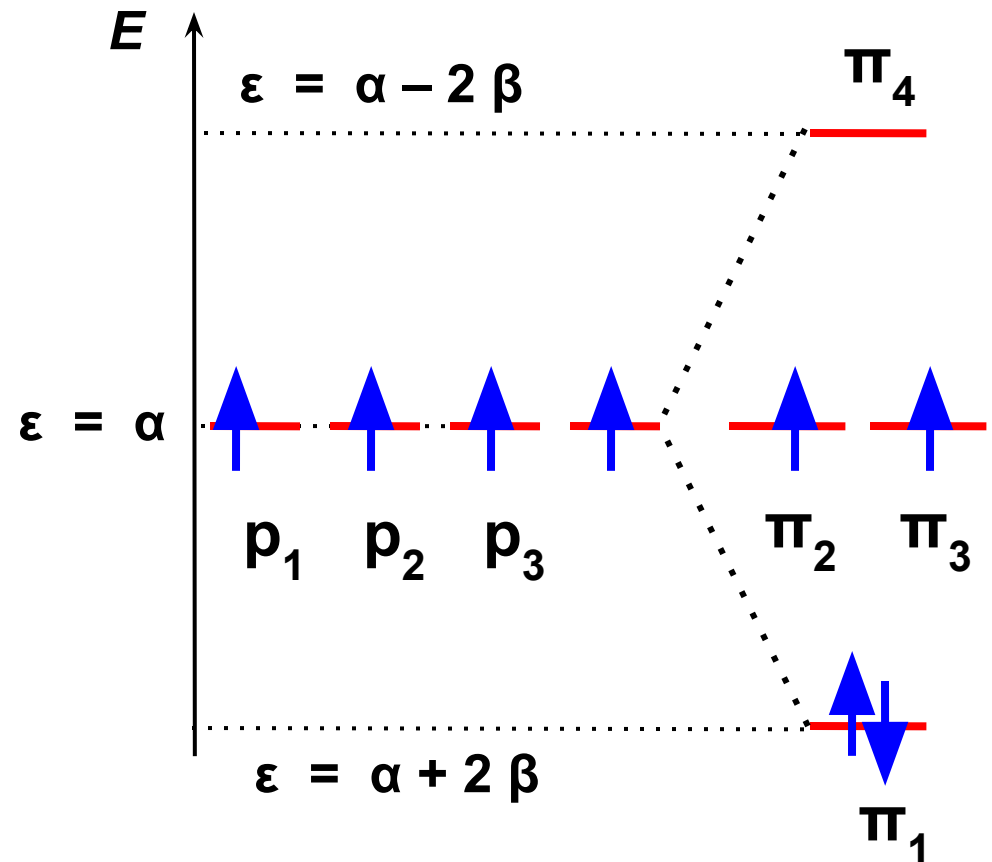
$$N = 4$$

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

$$R = 2$$



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

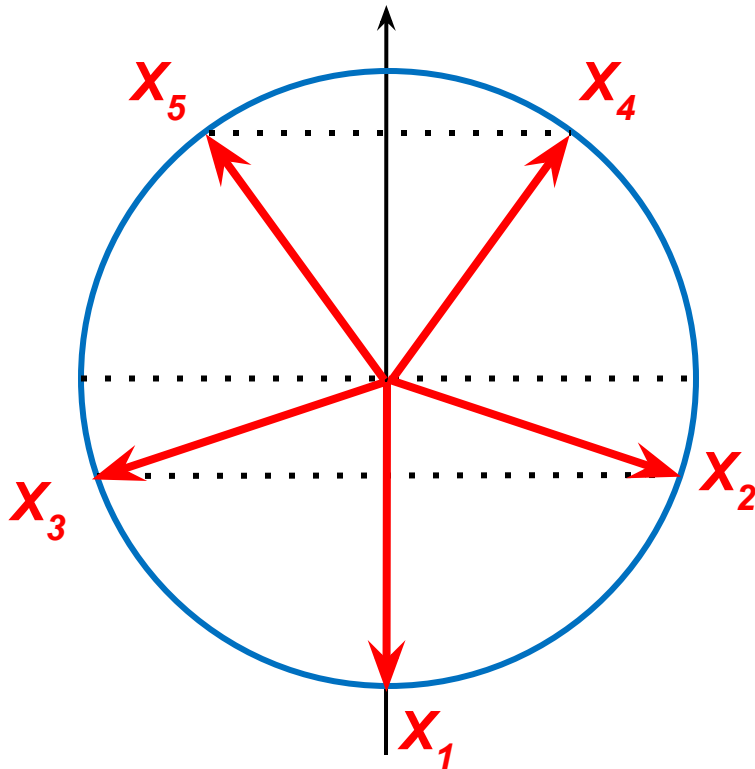


Циклопентадиенил-анион

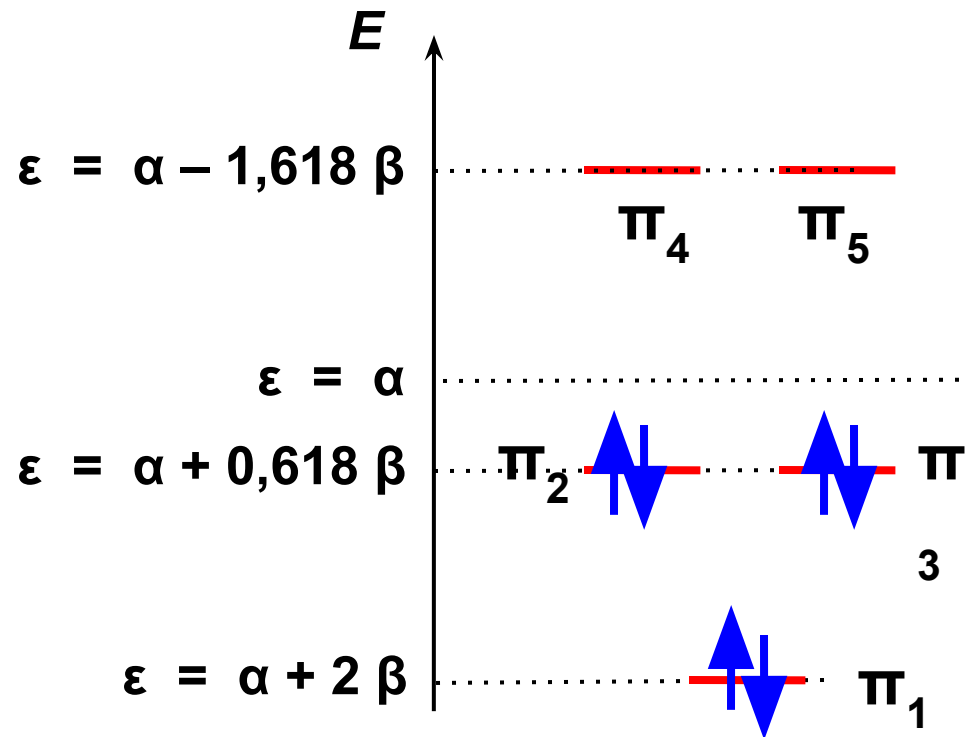
$$N = 5$$

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

$$R = 2$$



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

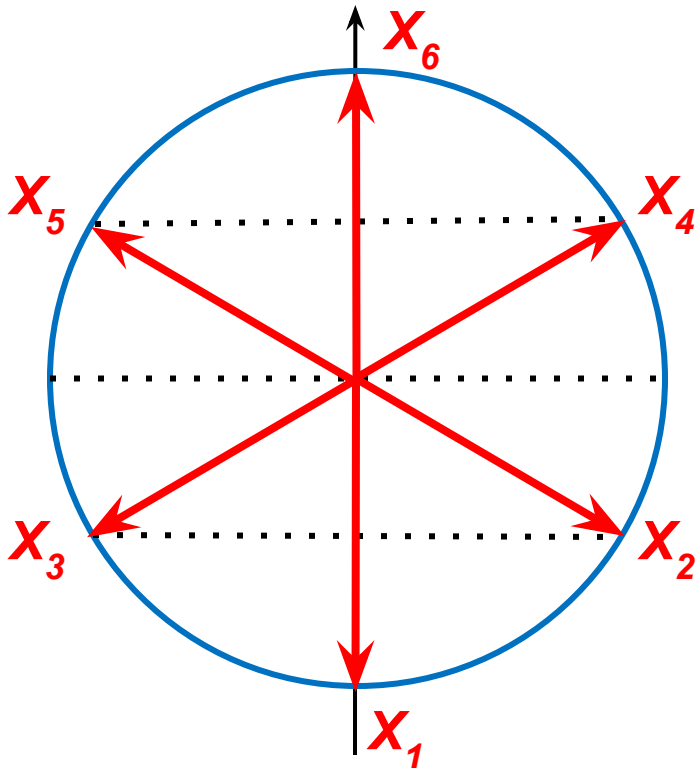


Бензол

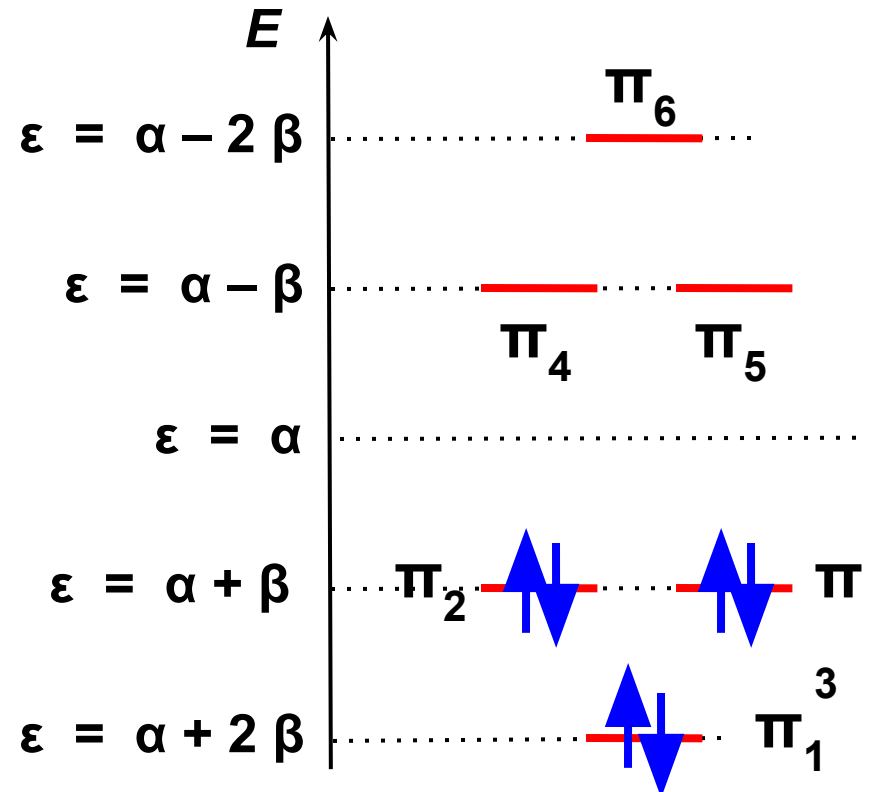
$$N = 6$$

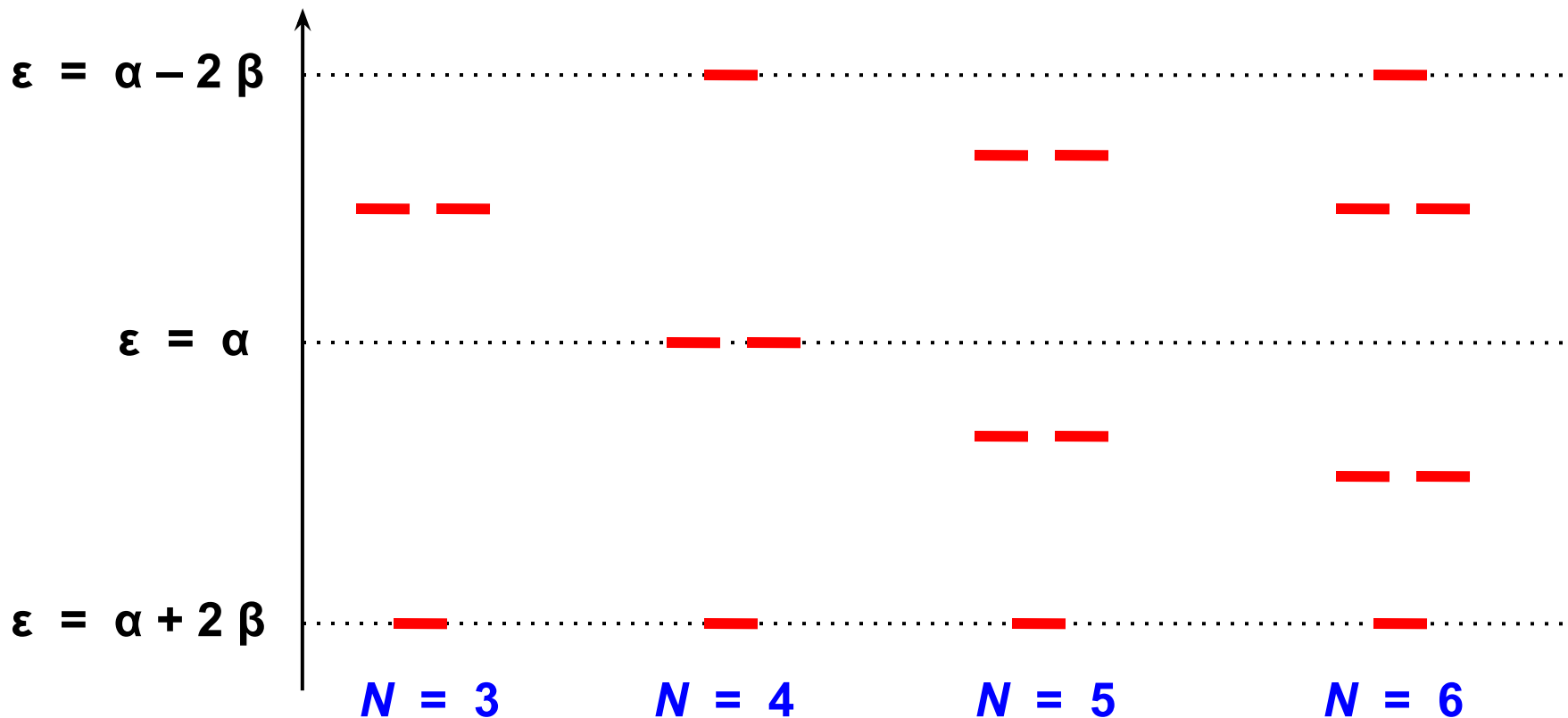
$$\theta = 2\pi/6 = 60^\circ$$

$$R = 2$$

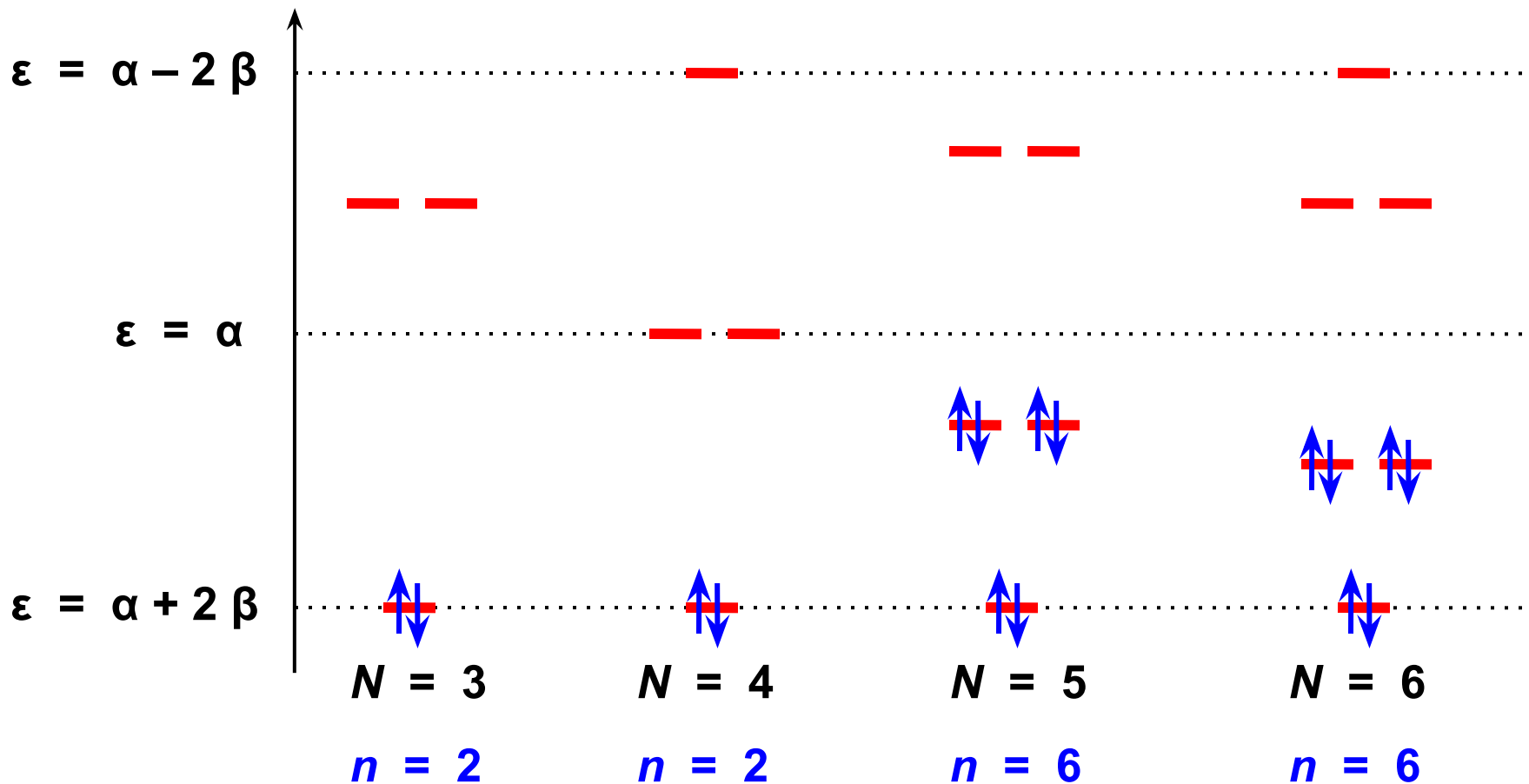


$$X = \begin{matrix} -2; & -1; & -1; \\ & +1; & +1; & +2 \end{matrix}$$





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



АРОМАТИЧЕСКИЕ
структуры
(по Хюккелю)

Число связывающих МО всегда нечетно и его можно выразить формулой

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

Полная емкость связывающих МО равна

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

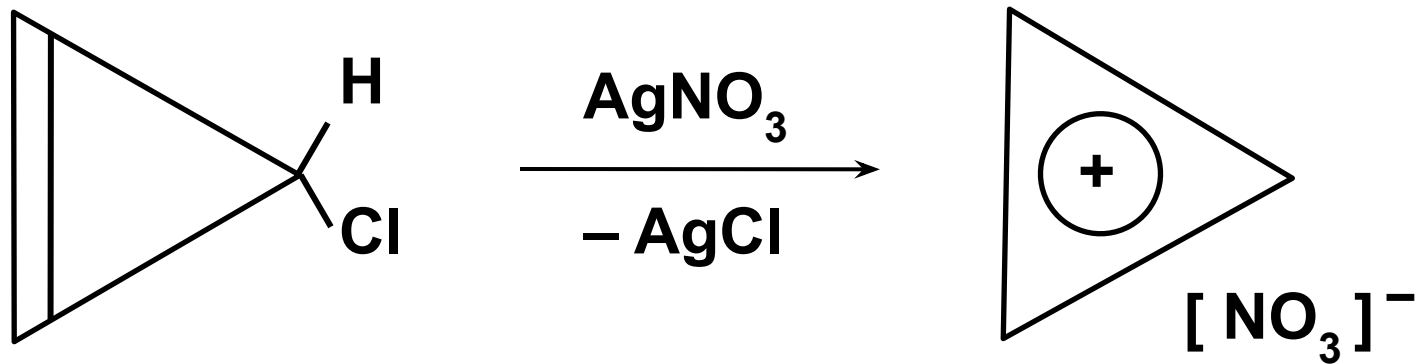
Молекулы аннуленов, в которых число π -электронов удовлетворяет формуле

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

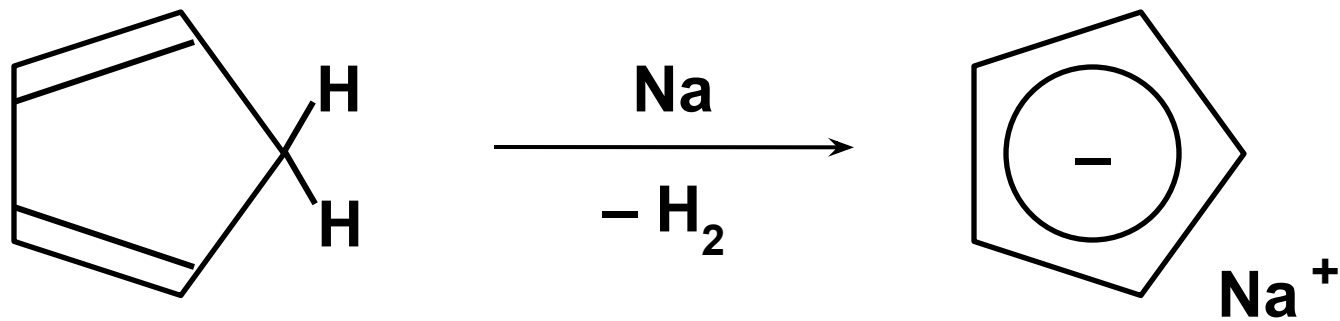
должны отличаться повышенной стабильностью и пониженной химической активностью

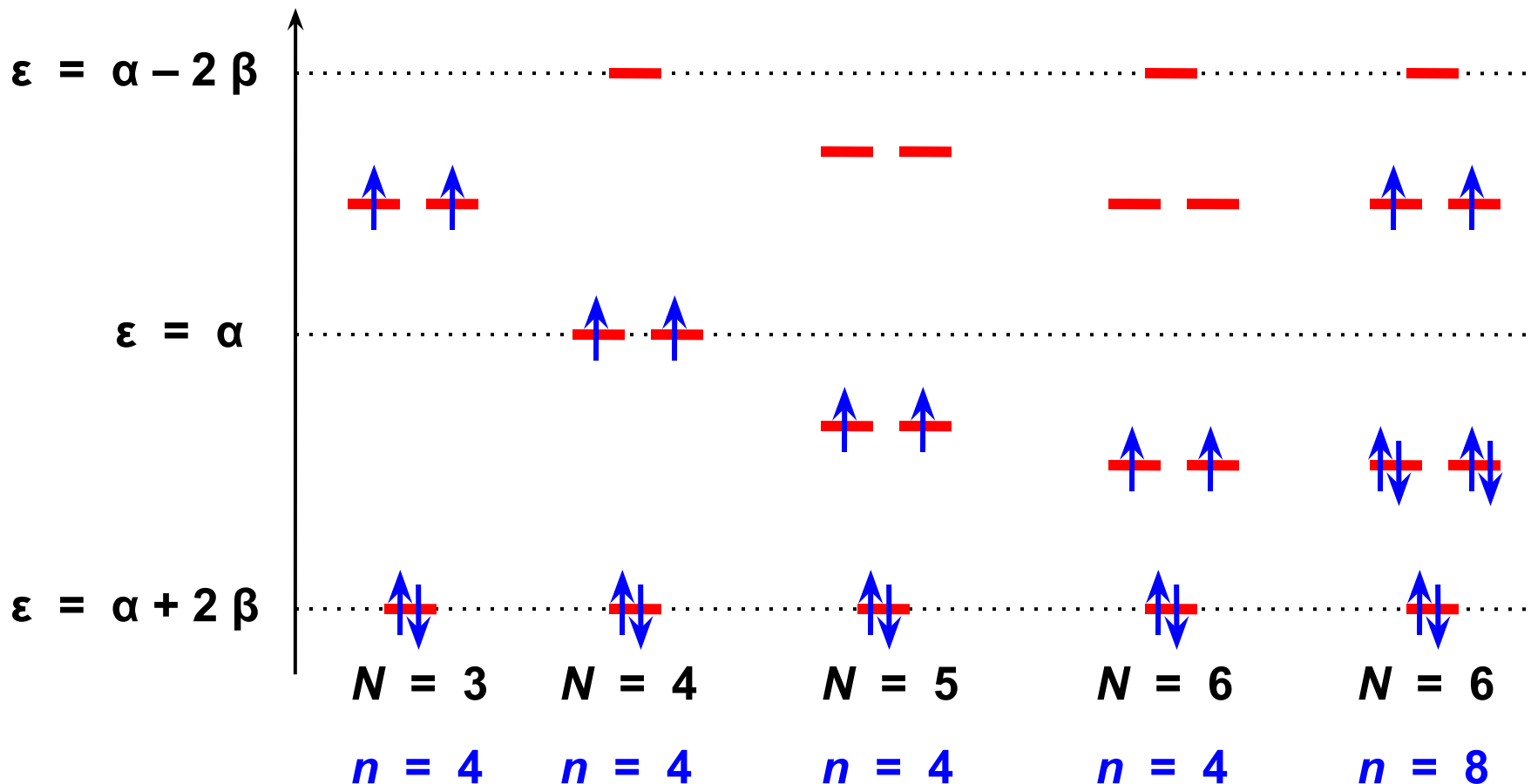
Правило Хюккеля

Циклопропенил-катион



Циклопентадиенил-анион

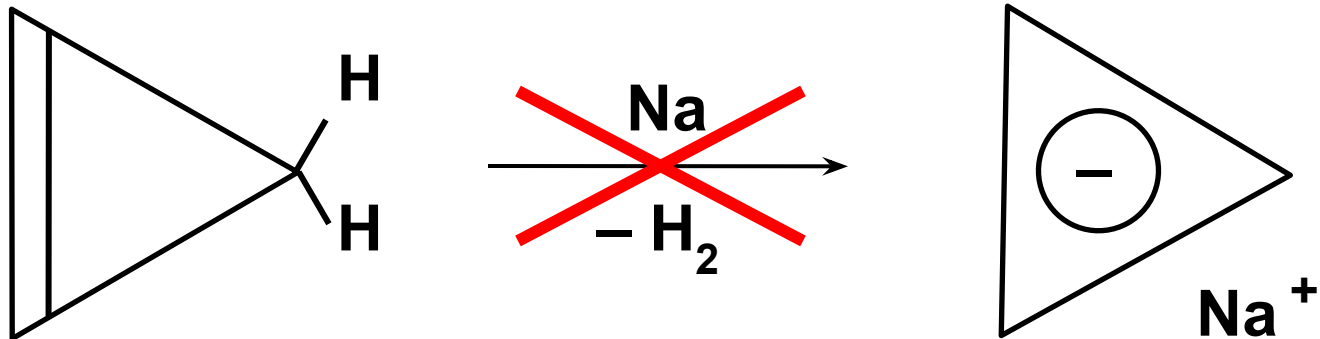




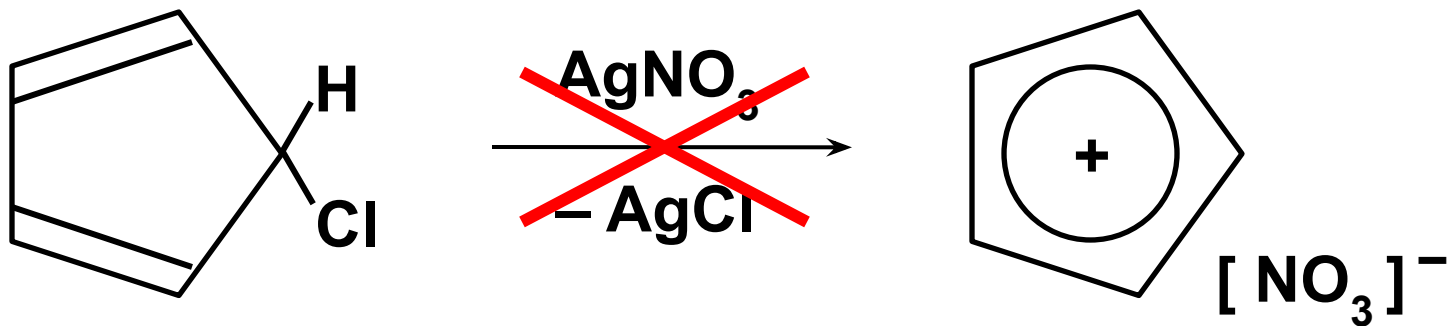
АНТИАРОМАТИЧЕСКИЕ молекулы (по Хюккелю)

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

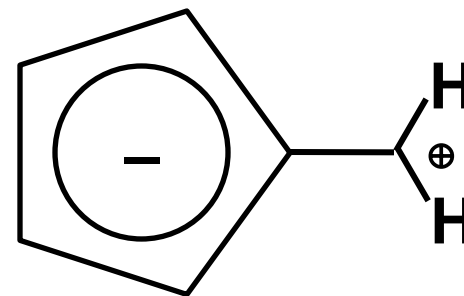
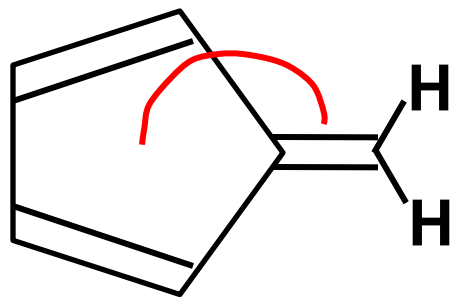
Циклопропенил-анион



Циклопентадиенил-анион

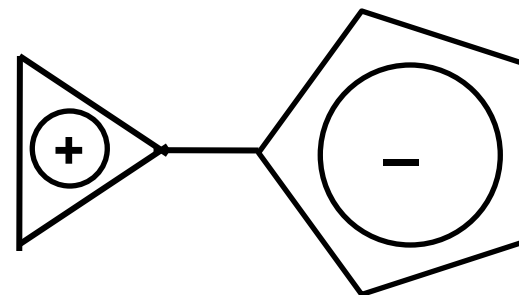
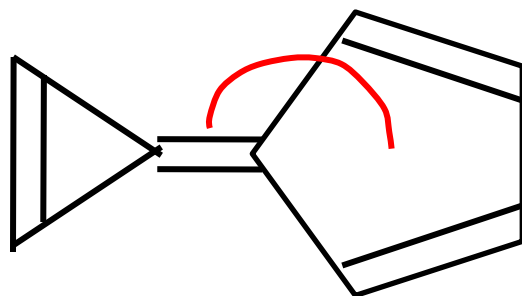


Фульвен



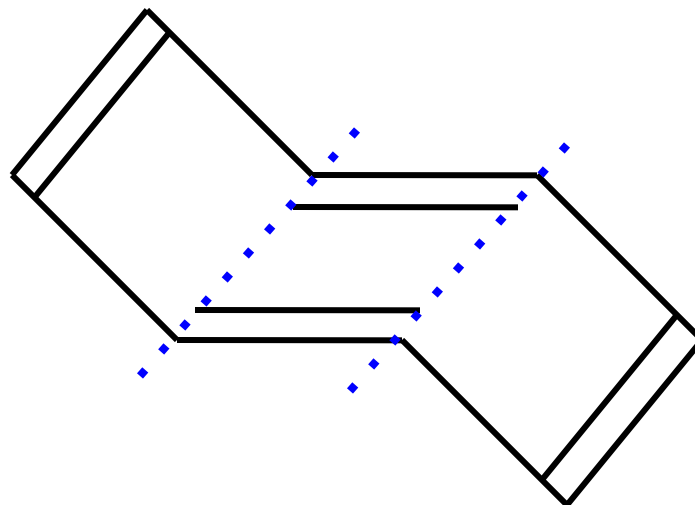
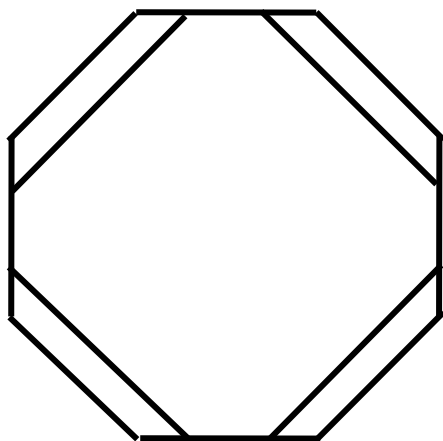
Дипольный момент

Калицен



Дипольный момент

Циклооктатетраен



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

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

Максимальный выигрыш в энергии наблюдается тогда, когда все связывающие МО полностью заселены, а все разрыхляющие и несвязывающие — свободны

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

Максимальный выигрыш в энергии наблюдается тогда, когда все $(n\text{---})$ -подоболочки атома с низкой энергией полностью заселены, а все подоболочки с высокой энергией — свободны

Атомы, содержащие во внешней подоболочке

$$n = 4\text{---} + 2 \text{ электронов} \quad (\text{т.е. } n = 2 \text{ (s)}, 6 \text{ (p)}, 10 \text{ (d)}, \dots)$$

должны отличаться повышенной стабильностью и пониженной химической активностью

Коэффициенты МО

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

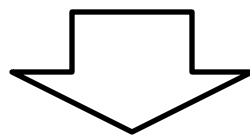
(i — мнимая единица)

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

Циклопропенил-катион

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

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



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

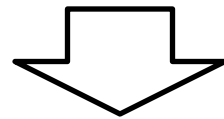
$$C_{kv} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} e^{i(2\pi/3)} & e^{i(-2\pi/3)} & 1 \\ e^{i(-2\pi/3)} & e^{i(2\pi/3)} & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \pi_3 \end{matrix}$$

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

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

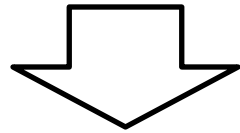
$$C_{kv} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} \sqrt{2} \sin(2\pi/3) & -\sqrt{2} \sin(2\pi/3) & 0 \\ \sqrt{2} \cos(2\pi/3) & \sqrt{2} \cos(2\pi/3) & \sqrt{2} \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \pi^- \\ \pi^+ \\ \pi_3 \end{matrix}$$

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



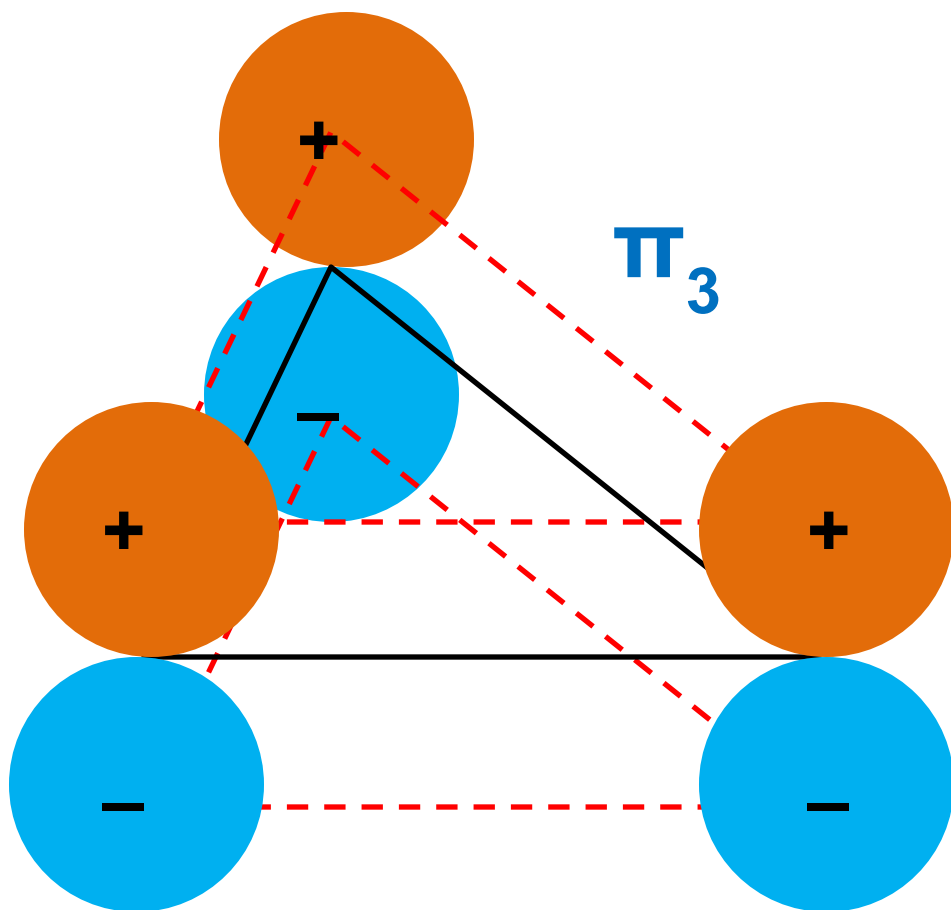
$$C_{kv} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} \sqrt{2}\sqrt{3}/2 & -\sqrt{2}\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 & \sqrt{2} \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \pi^- \\ \pi^+ \\ \pi_3 \end{matrix}$$

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

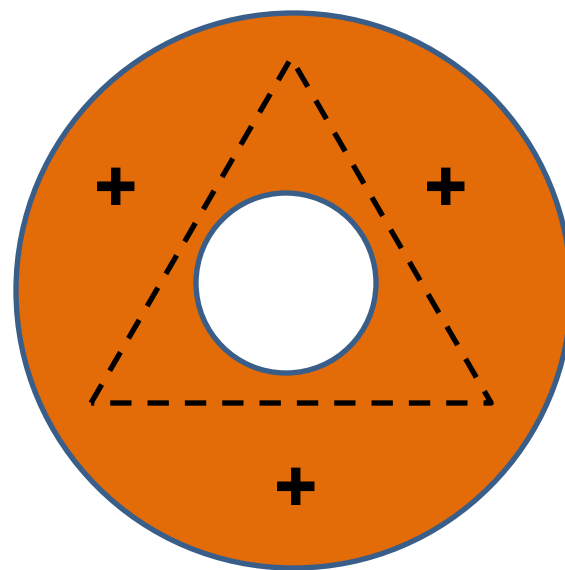


$$C_{kv} = \begin{pmatrix} \sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 & 0 \\ -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & \sqrt{2}/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \begin{matrix} \pi^- \\ \pi^+ \\ \pi_3 \end{matrix}$$

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

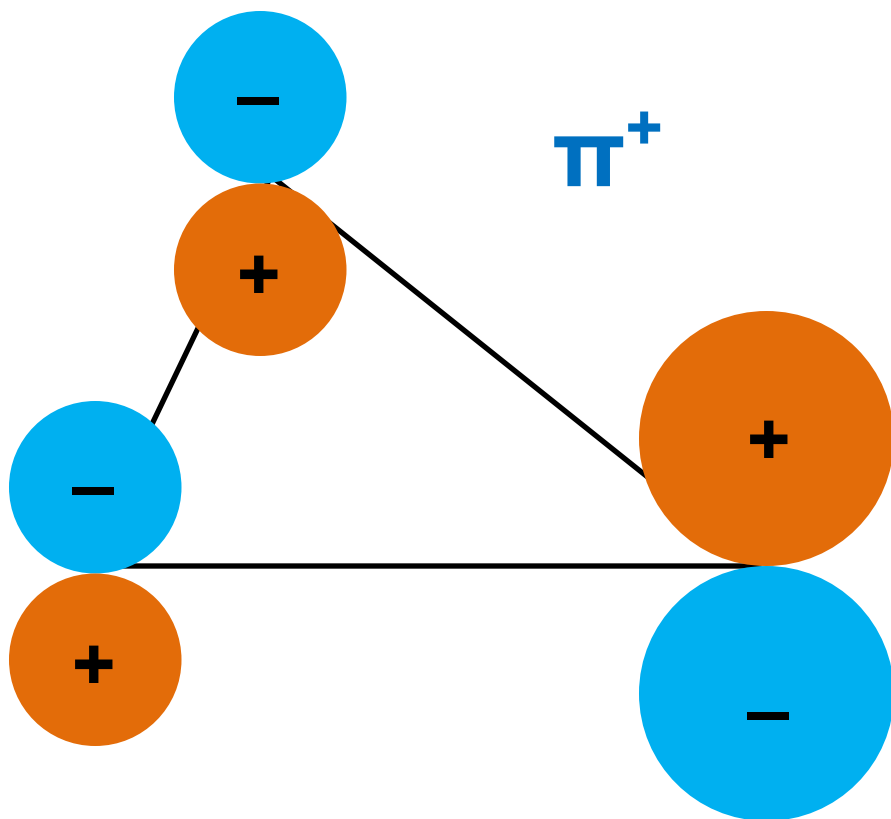


Вид сверху

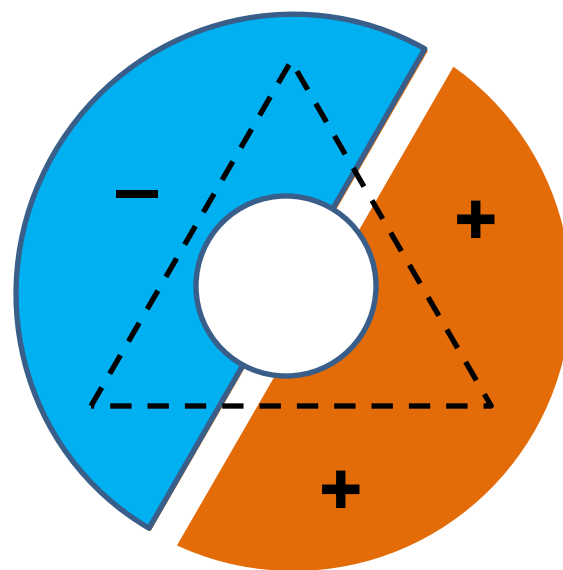


Нет узлов

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

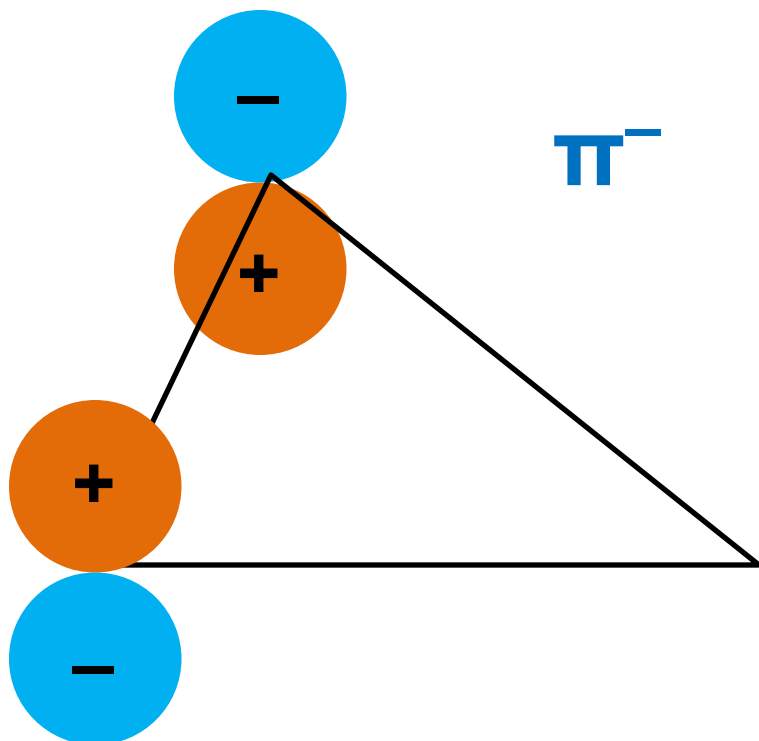


Вид сверху

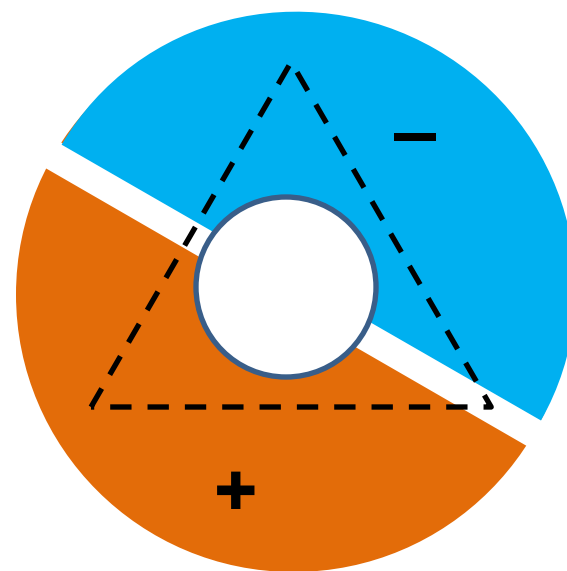


1 узел

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

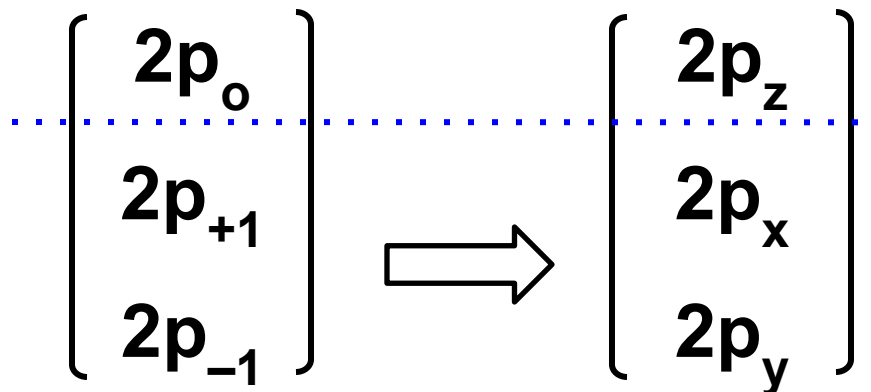


Вид сверху



1 узел

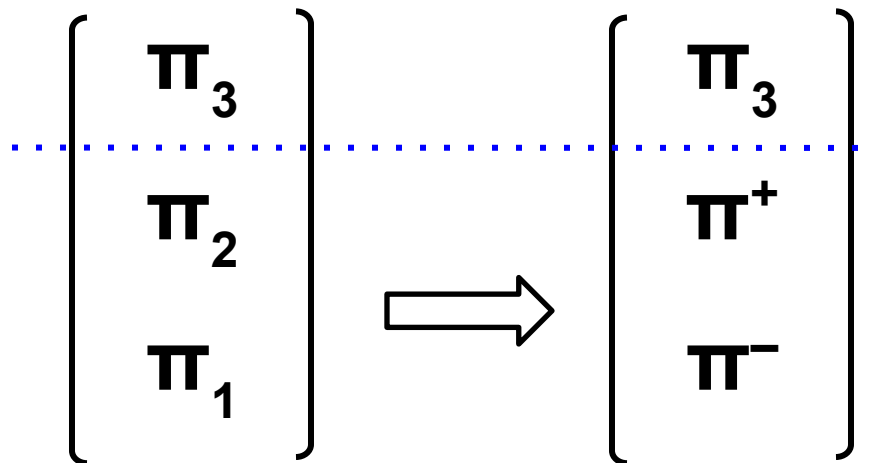
**Атомные
орбитали**



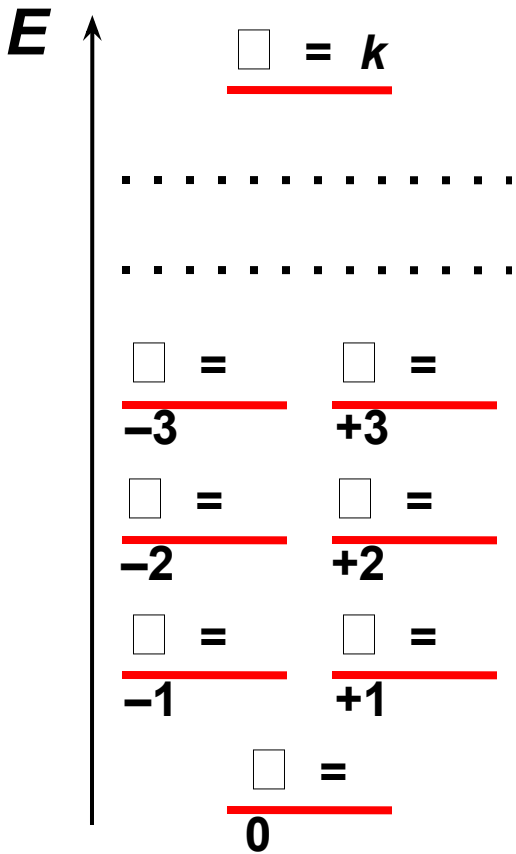
**Комплексный
базис**

**Действительный
базис**

**Молекулярные
орбитали**



Процедура преобразования к действительному базису возможна для любого аннулена



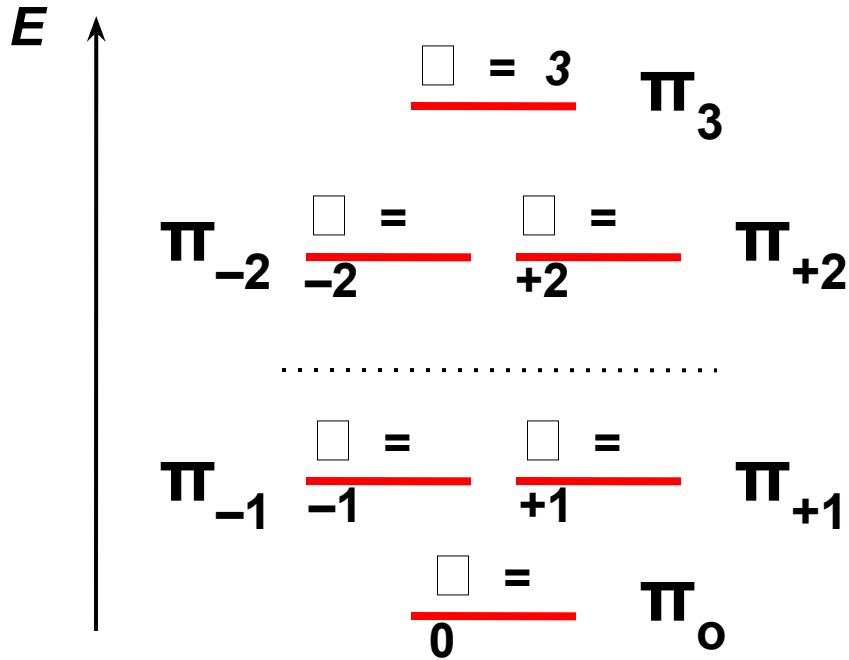
$$C_{k,v} = (-1)^{(v-1)} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

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

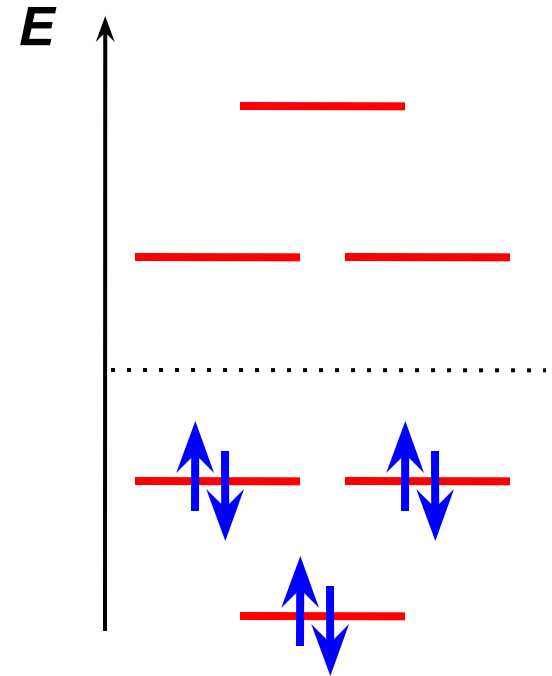
$$C_{+\square,v} = \sqrt{\frac{2}{N}} \cos\left[\frac{2\pi \square v}{N}\right]$$

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

Бензол

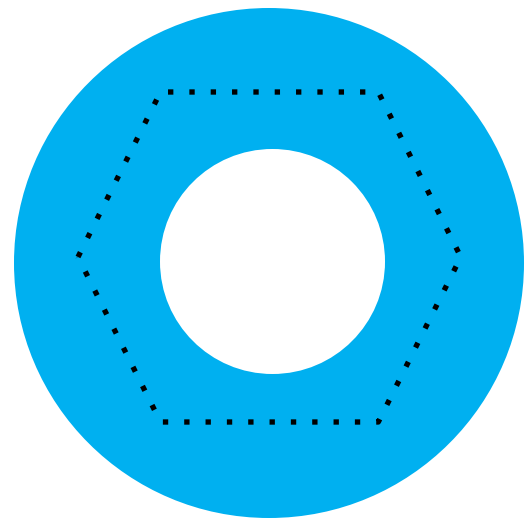
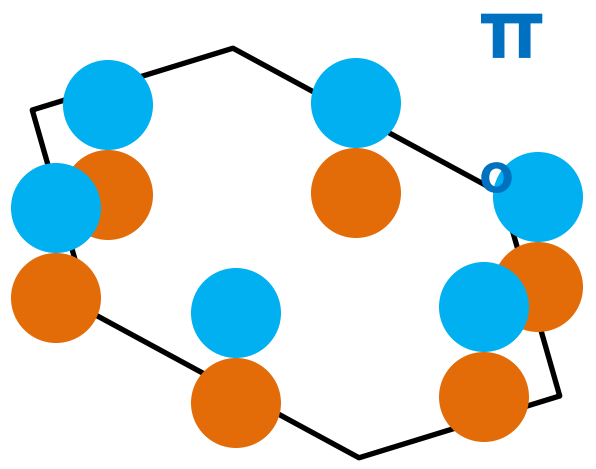


Энергетическая
диаграмма



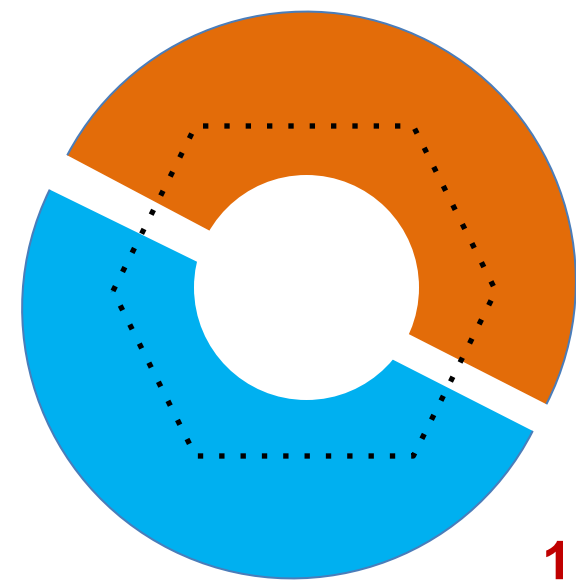
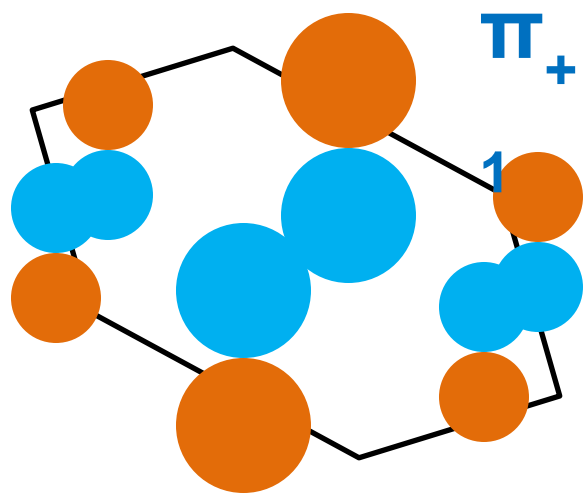
Электронная
конфигурация

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



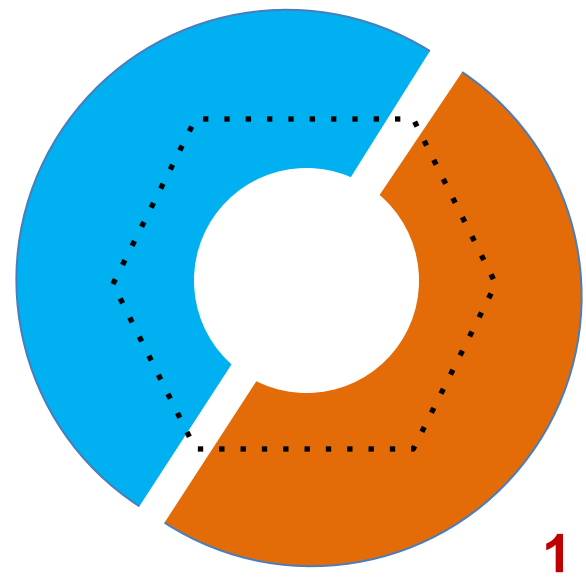
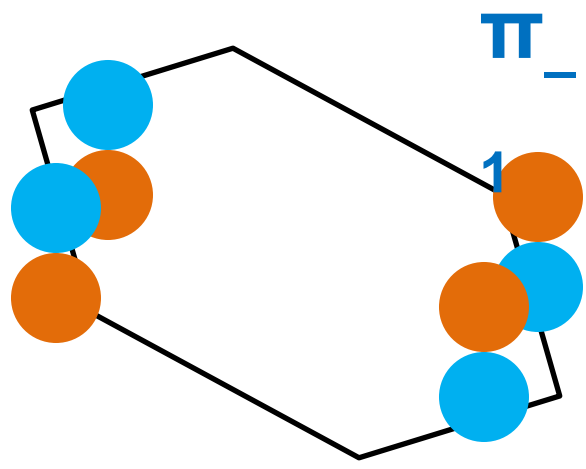
Нет узлов

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



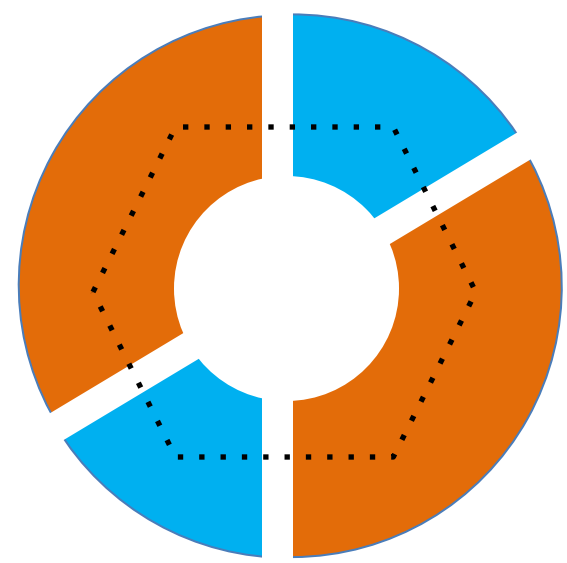
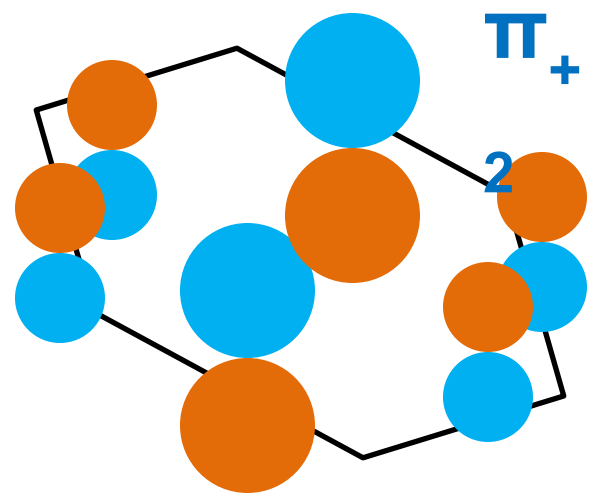
1 узел

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



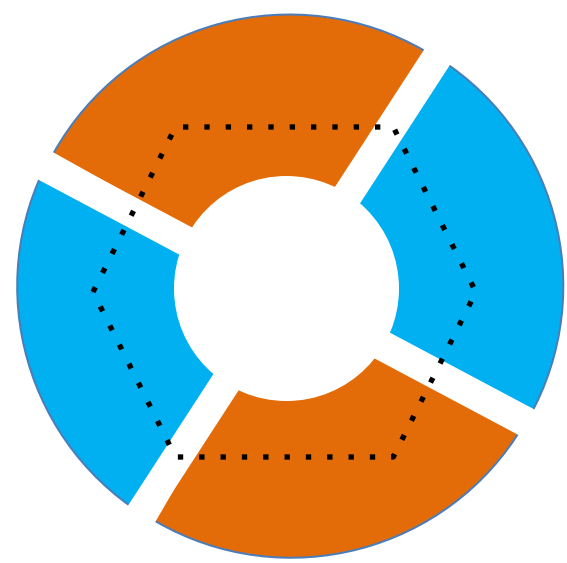
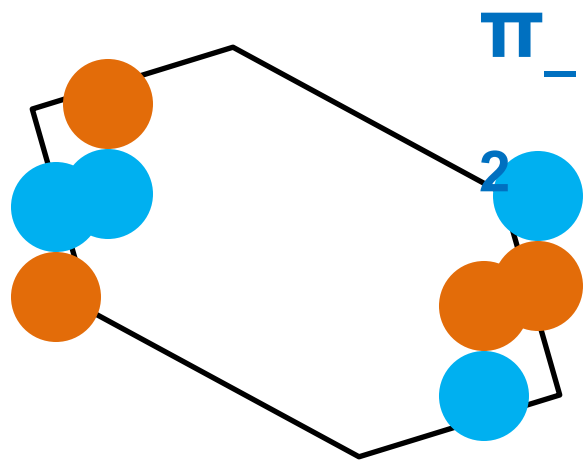
1 узел

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



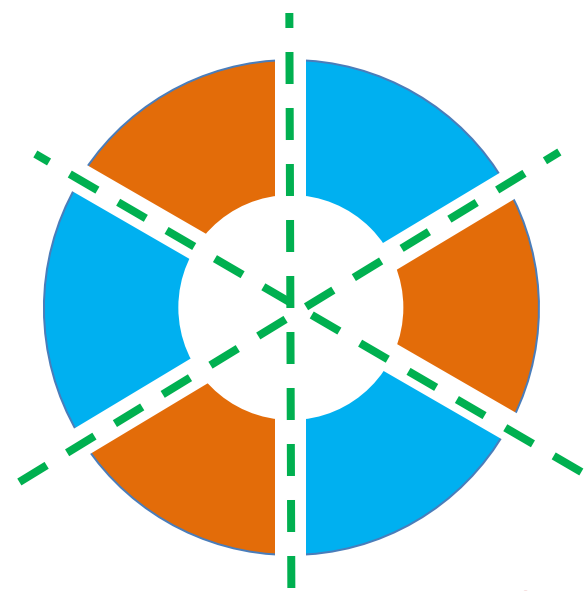
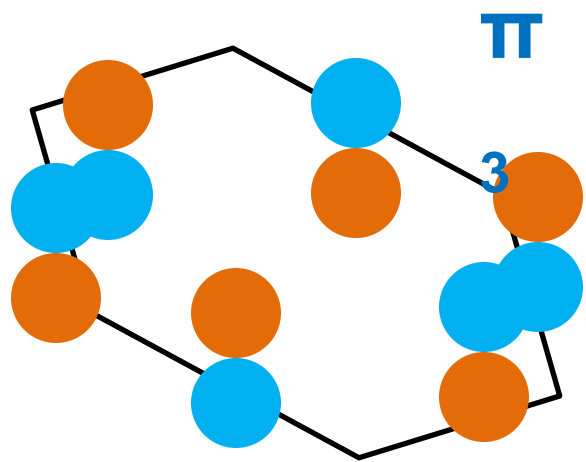
2 узла

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



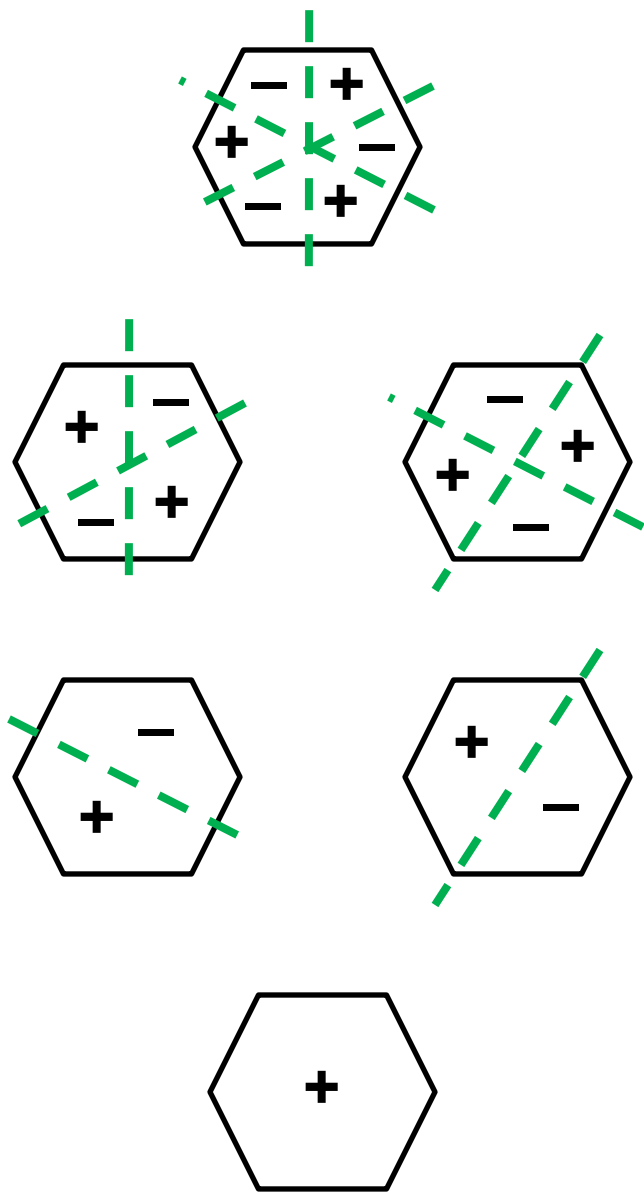
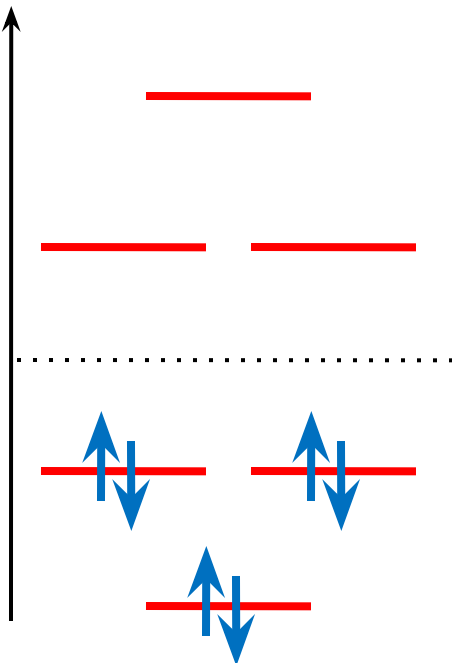
2 узла

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

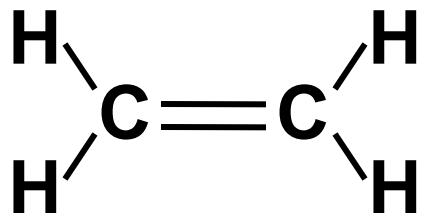


3 узла

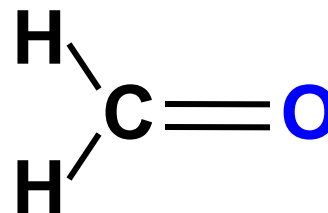
E



Гетероатомные молекулы



Этилен



Формальдегид

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

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

Уравнение Хюккеля

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

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

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

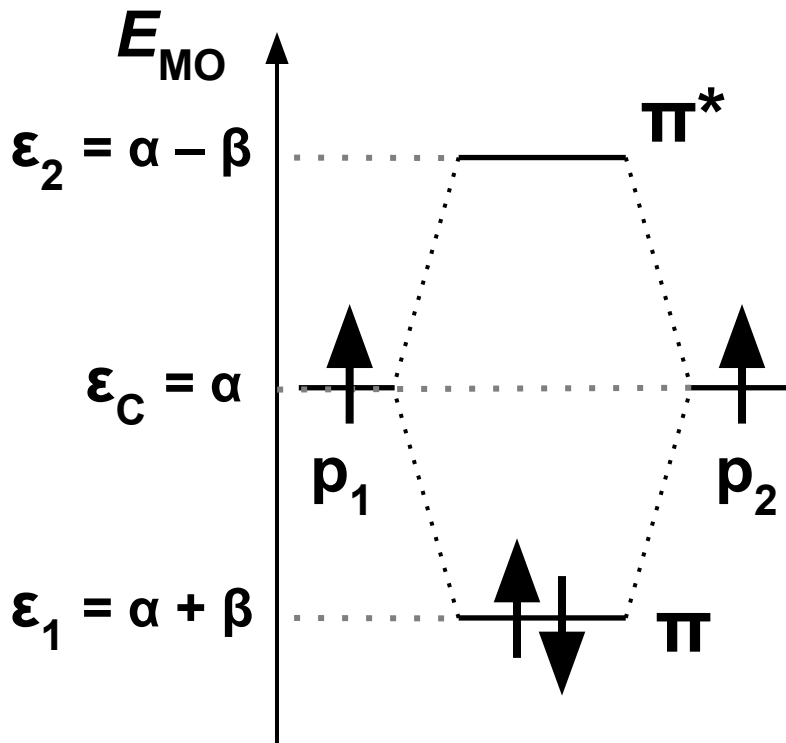
этилен

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

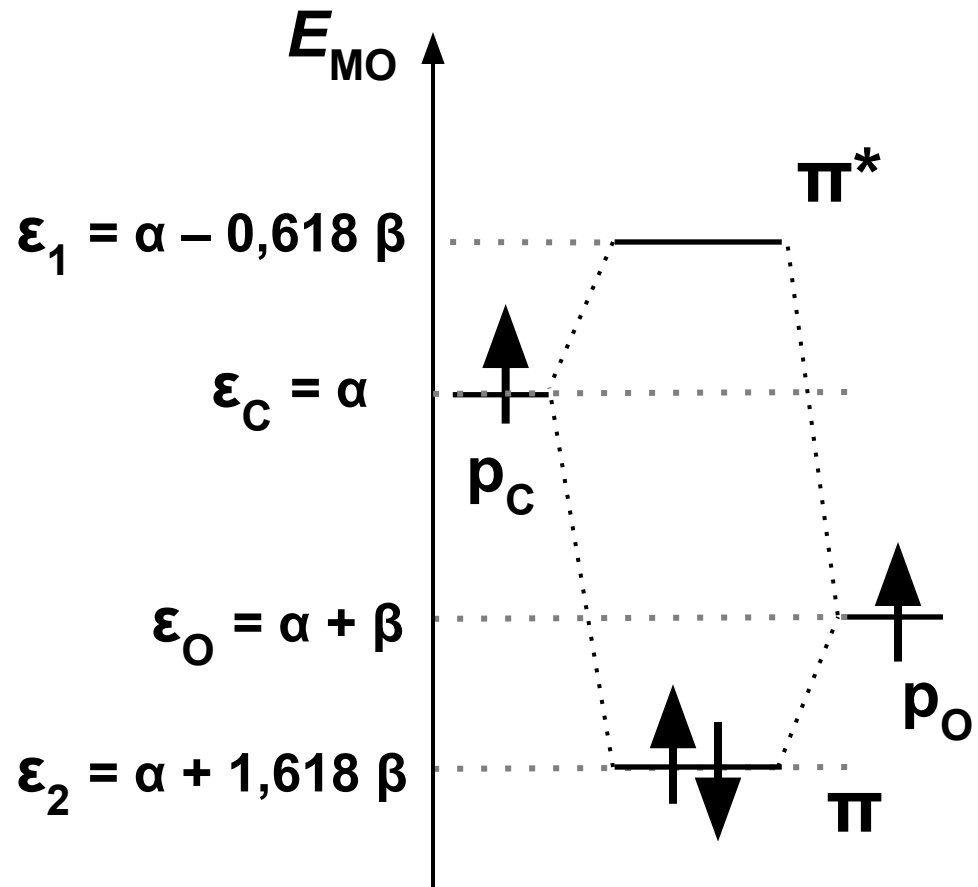
формальдегид

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

Корреляционная диаграмма

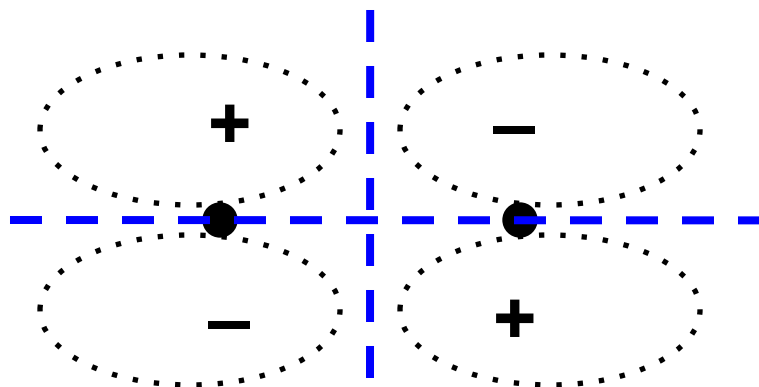


$$\Delta E = 2\beta$$

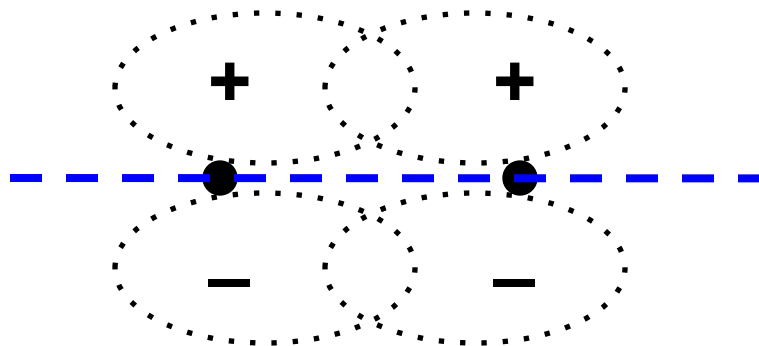


$$\Delta E = 2,336\beta$$

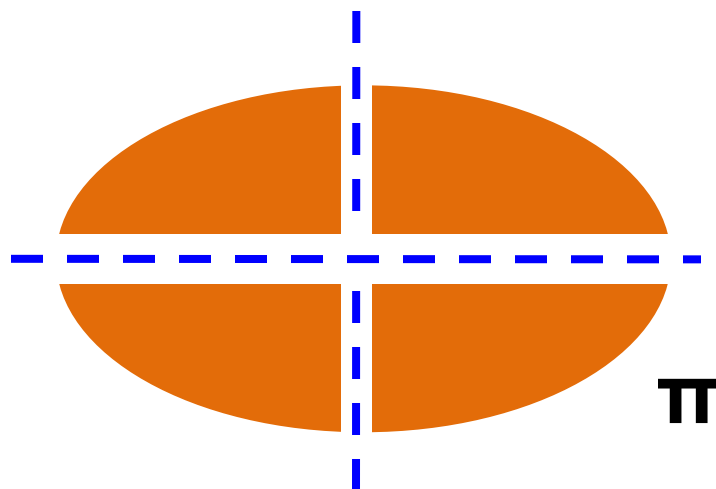
ЭТИЛЕН



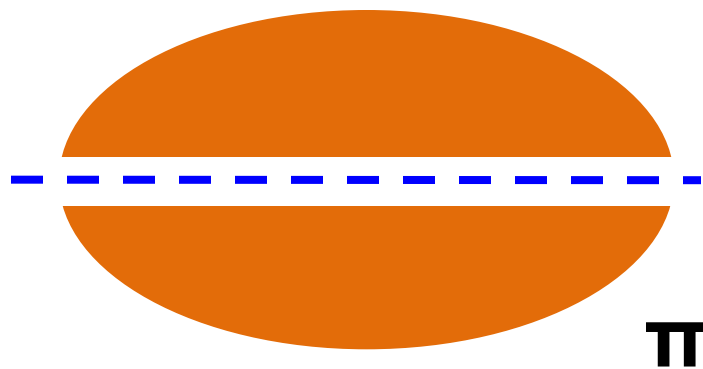
Орбиталь π^*



Орбиталь π

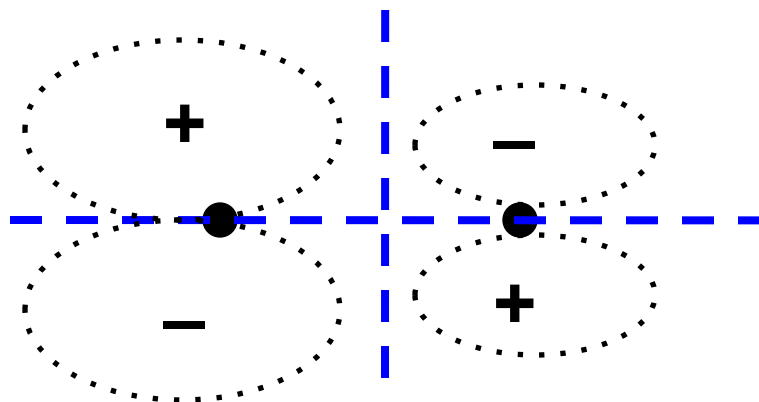


Электронное облако π^2

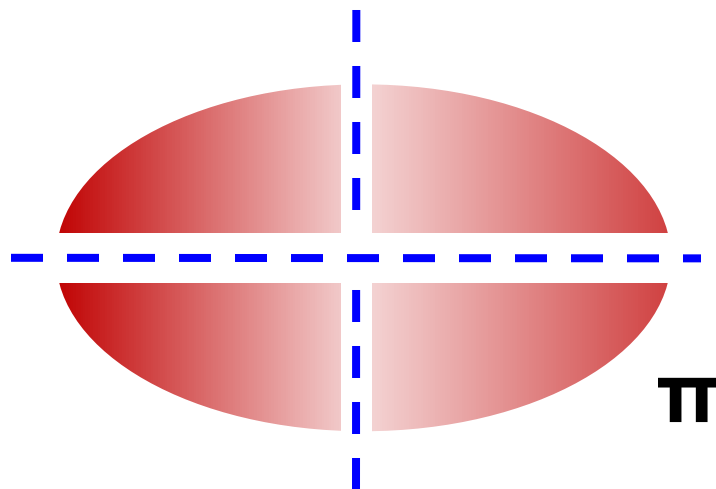


Электронное облако π_1

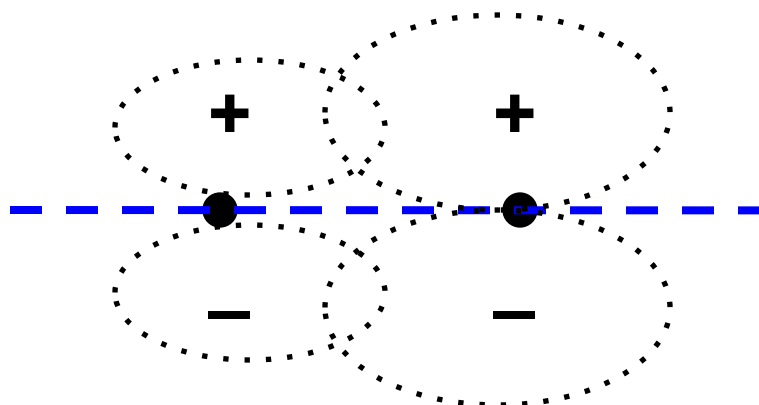
ФОРМАЛЬДЕГИД



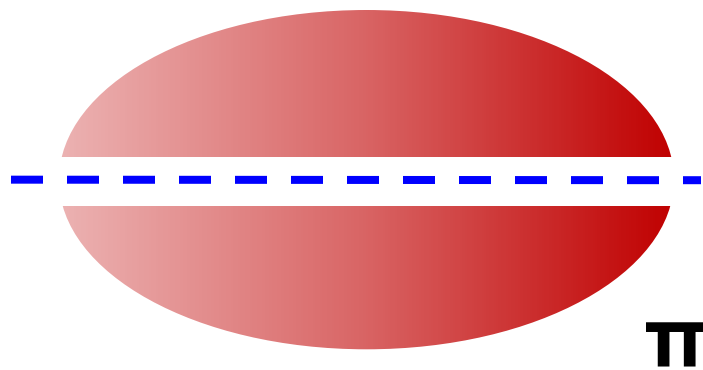
Орбиталь π^*



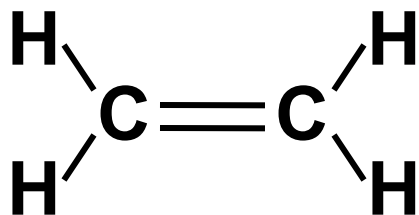
Электронное облако²



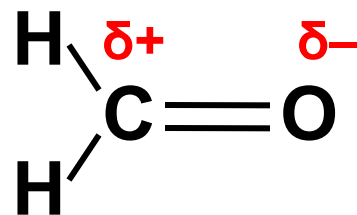
Орбиталь π



Электронное облако₁



Неполярная молекула



Полярная молекула

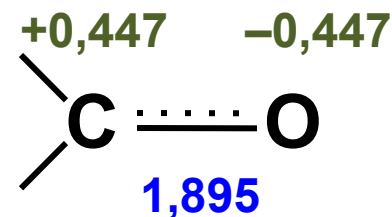
$$\begin{bmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,851 & -0,526 \\ 0,526 & 0,851 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \end{bmatrix}$$

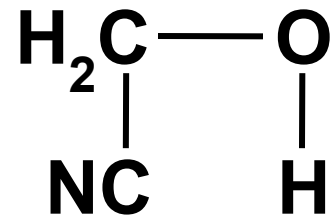
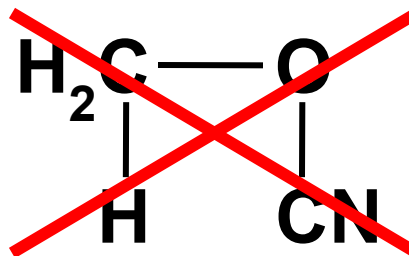
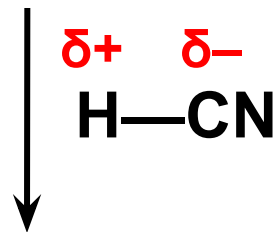
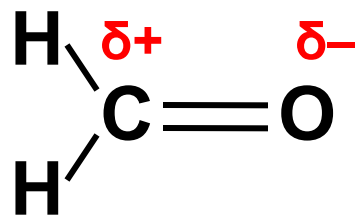
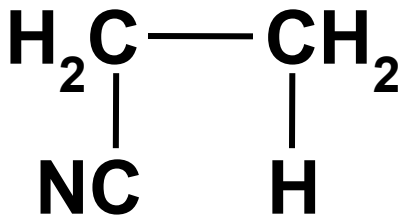
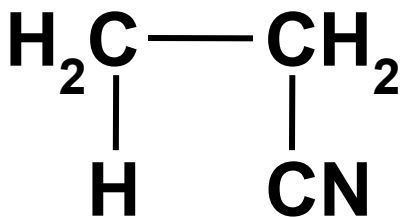
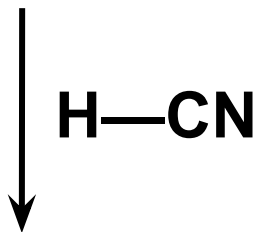
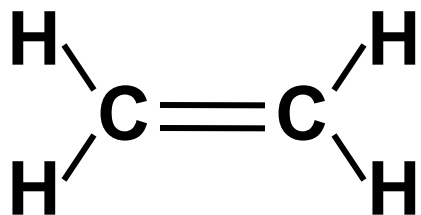
$$N_C = (0,526)^2 + (0,526)^2 = 0,553$$

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

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

Молекулярная
диаграмма

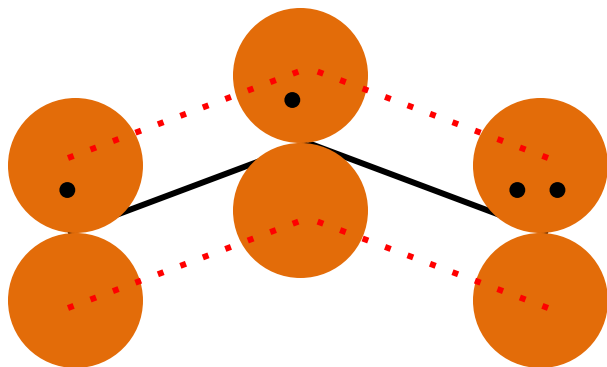




Винилхлорид



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



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

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

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

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

$$\mathbf{\Pi} = \begin{matrix} & \mathbf{C}_1 & \mathbf{C}_2 & \mathbf{Cl} & & \mathbf{v} \\ \left(\begin{array}{ccc} 0,695 & -0,733 & 0,012 \\ 0,710 & 0,659 & -0,246 \\ 0,114 & 0,239 & 0,964 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{c} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{array} \right) & \begin{array}{c} 0 \\ 2 \\ 2 \end{array} \end{matrix}$$

$\sum_i (C_{ik})^2 = n_k$ — электронная плотность на атоме с номером k , создаваемая электронами молекулы

$n_k - n_k^0 = Q_k$ — электрический заряд атома с номером k (n_k^0 — число электронов, поставленных этим атомом)

$\sum_i C_{ia} \cdot C_{ib} = P_{ab}$ — порядок химической связи между атомами **a** и **b**

$$n_{C_1} = 1,034$$

$$n_o = 1$$

$$Q = -0,034$$

$$n_{C_2} = 0,984$$

$$n_o = 1$$

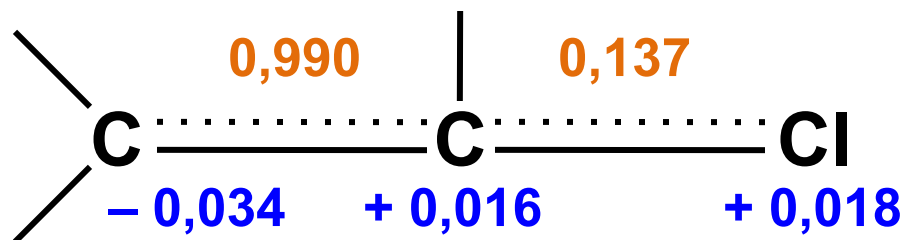
$$Q = +0,016$$

$$n_{Cl} = 1,982$$

$$n_o = 2$$

$$Q = +0,018$$

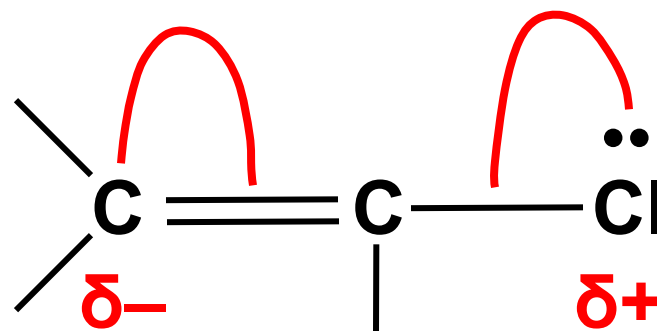
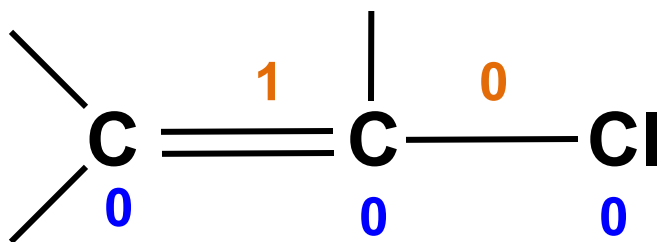
Молекулярная диаграмма



$$P_{C-C} = 0,990$$

$$P_{C-Cl} = 0,137$$

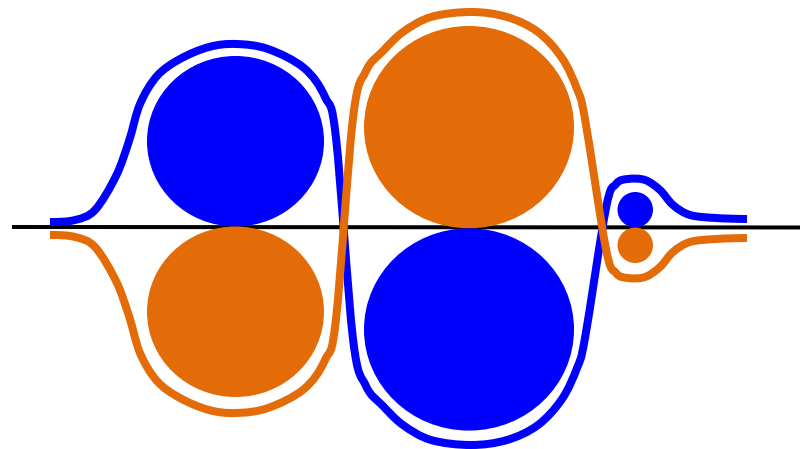
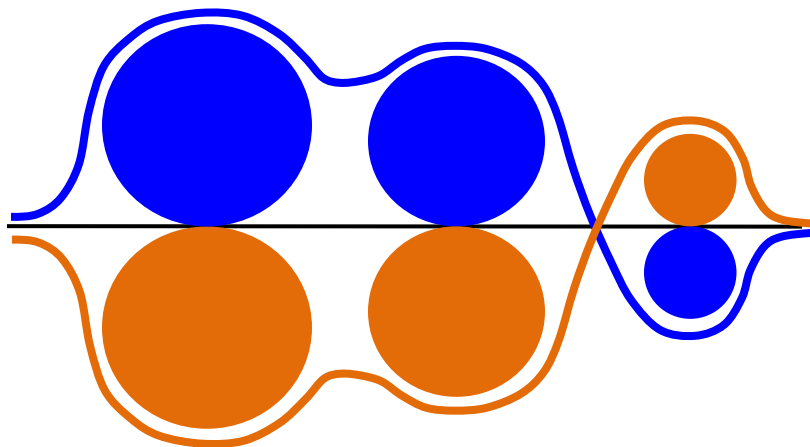
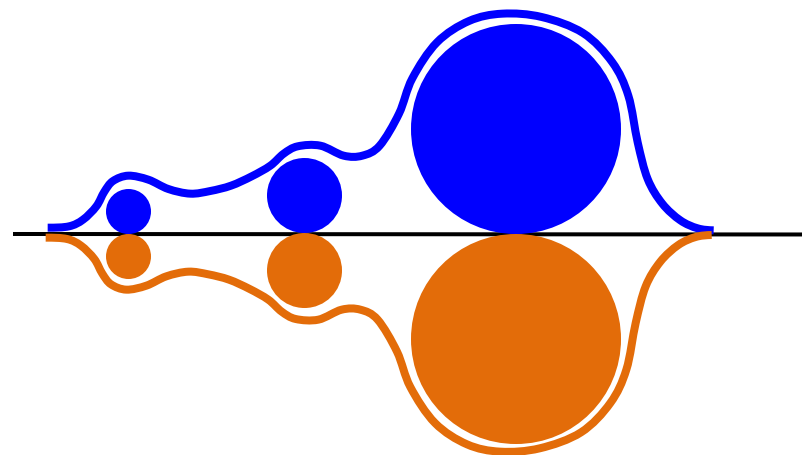
Классическая формула



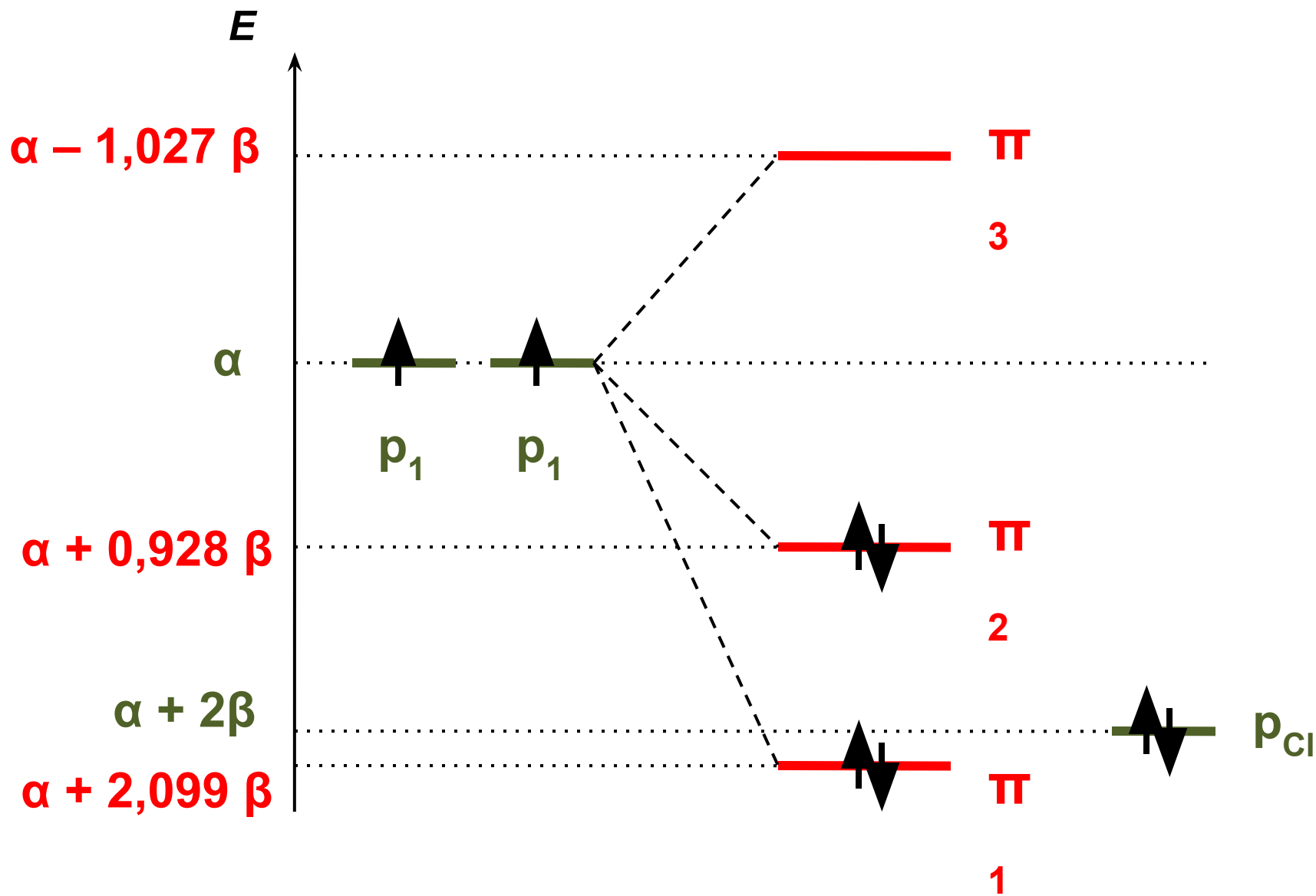
n, π – сопряжение

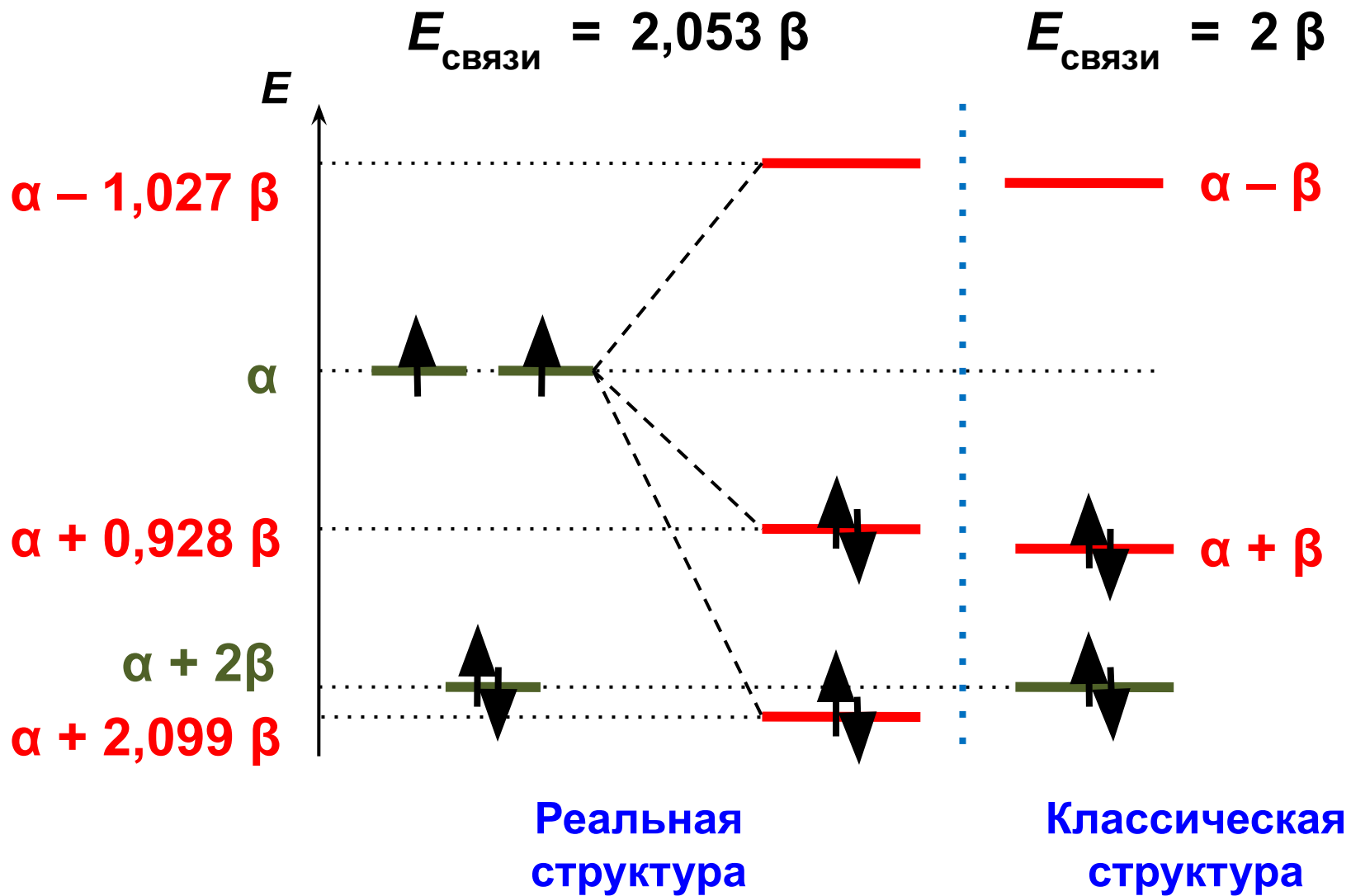
C_1 C_2 CI

$$\begin{pmatrix} 0,695 & -0,733 & 0,012 \\ 0,710 & 0,659 & -0,246 \\ 0,114 & 0,239 & 0,964 \end{pmatrix}$$

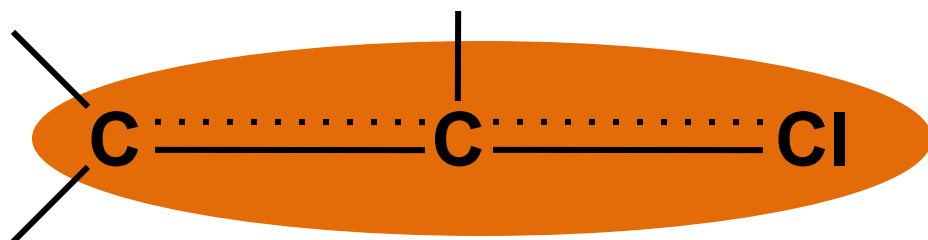
 π_3 (2 узла) π_2 (1 узел) π_1 (нет узлов)

Корреляционная диаграмма



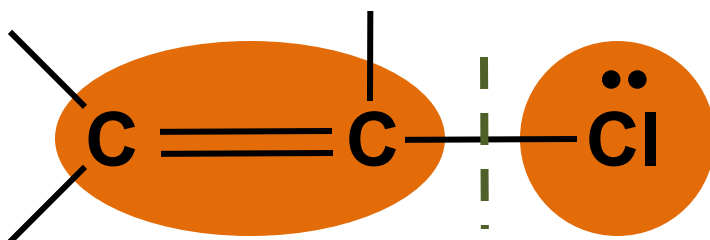


Реальная структура



$$E_{\text{связи}} = 2,053 \beta$$

Классическая структура



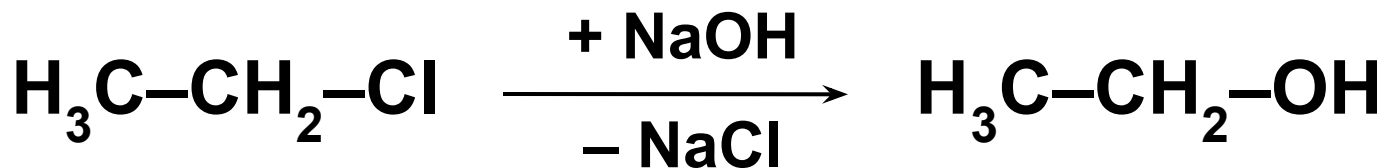
n, π – сопряжение

$$E_{\text{связи}} = 2,000 \beta$$

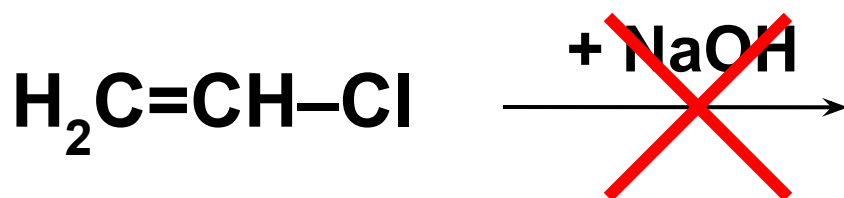
$$\Delta E = 2,053 \beta - 2,000 \beta = 0,053 \beta = E_{\text{Res}}$$

Энергия резонанса (сопряжения)

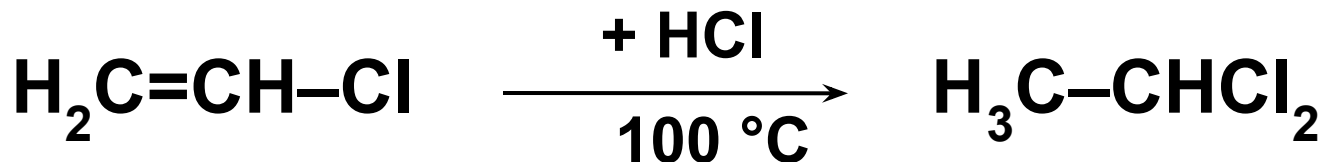
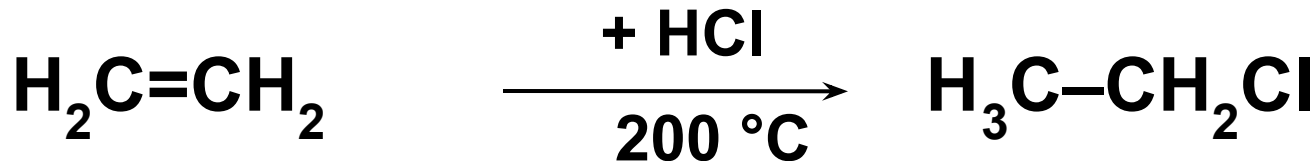
Величина E_{Res} показывает, насколько велики отклонения от предсказаний классической теории строения молекул



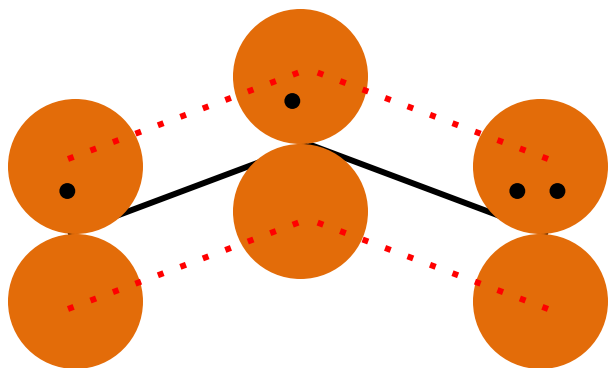
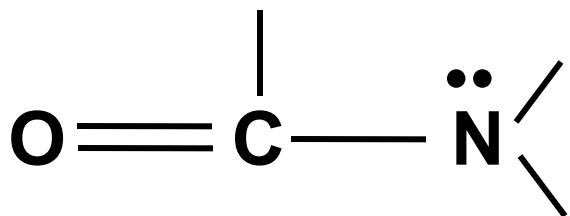
$$\Delta H_{\text{C-Cl}} = 336 \text{ кДж/моль}$$



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



Амидная группа



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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$Q = -0,575$$

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

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

$$Q = +0,408$$

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

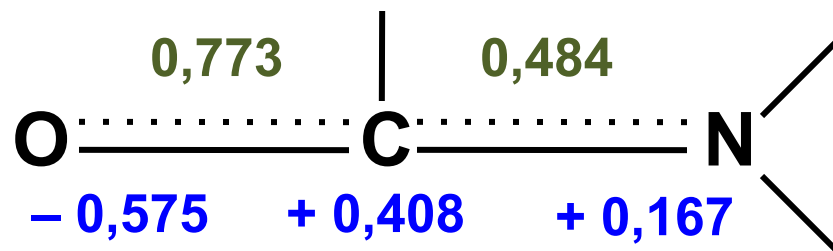
$$n_{\text{o}} = 2$$

$$Q = +0,167$$

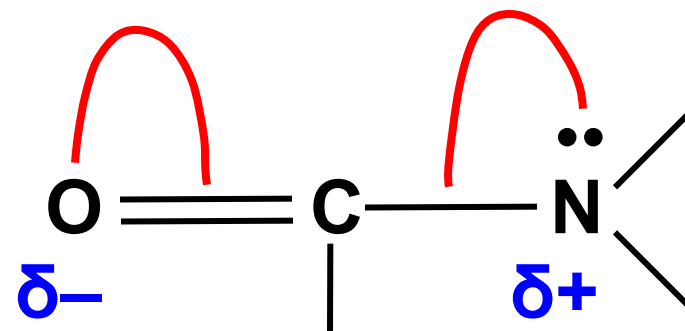
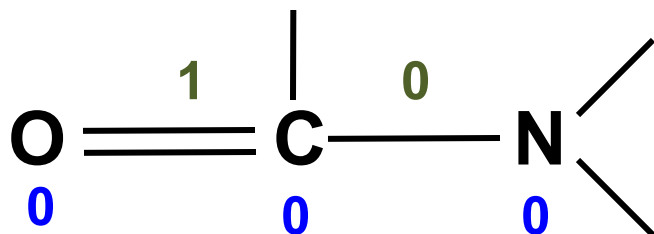
$$P_{\text{O-C}} = 0,773$$

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

Молекулярная диаграмма (реальная структура)



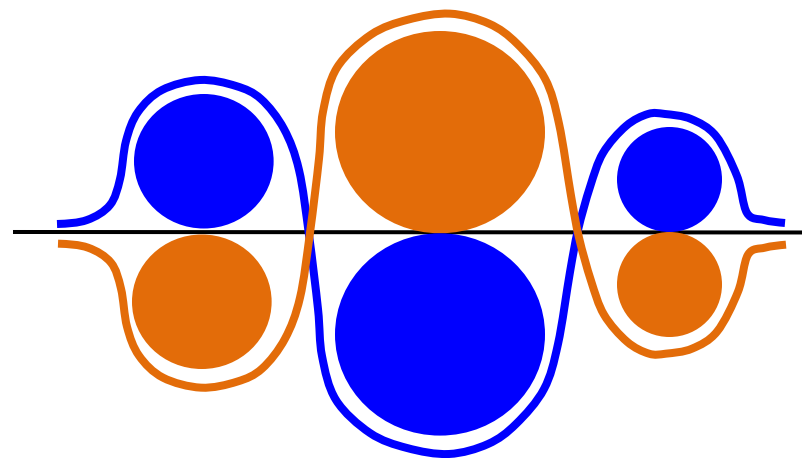
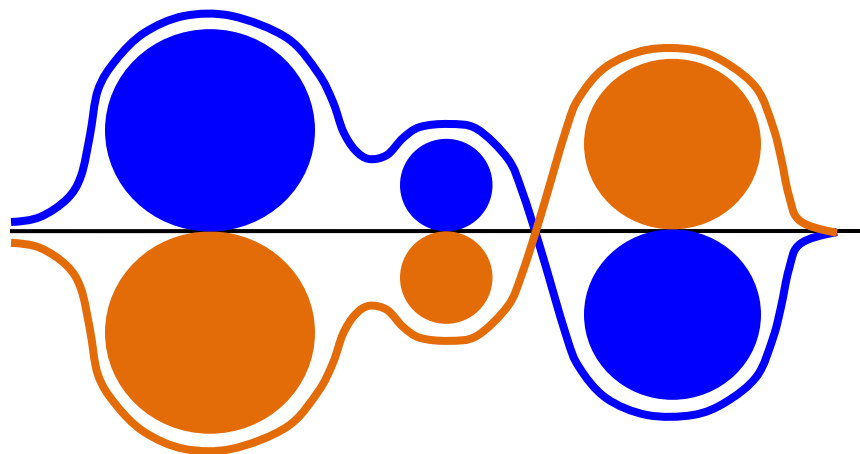
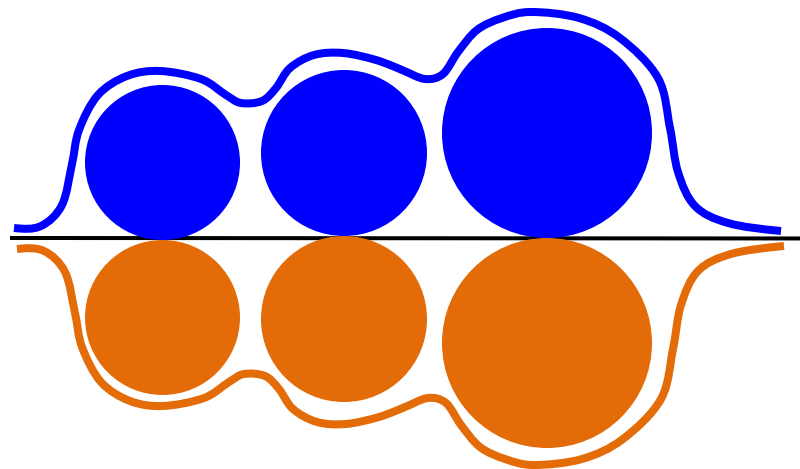
Классическая формула



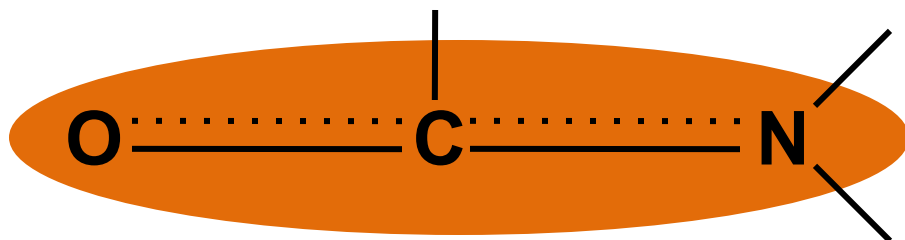
***n,π* – сопряжение**

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

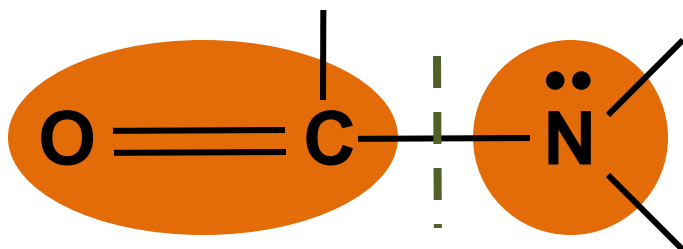


$$E_{\text{связи}} = 2,642 \beta$$

n, π – сопряжение

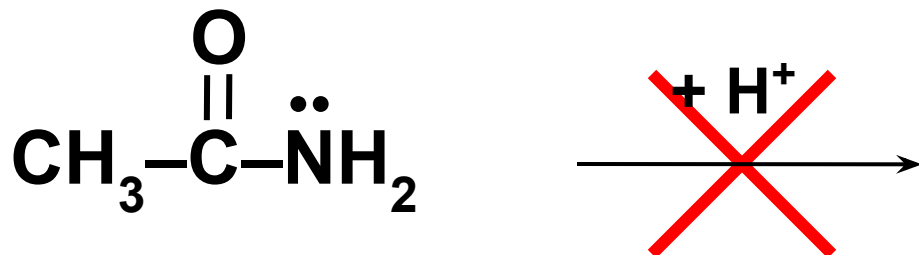
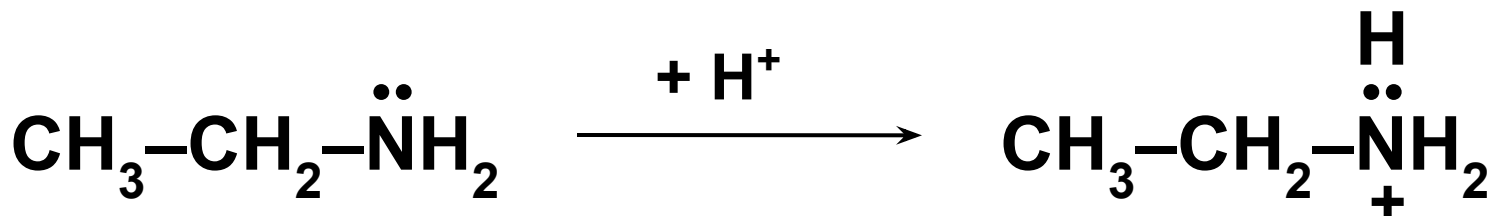
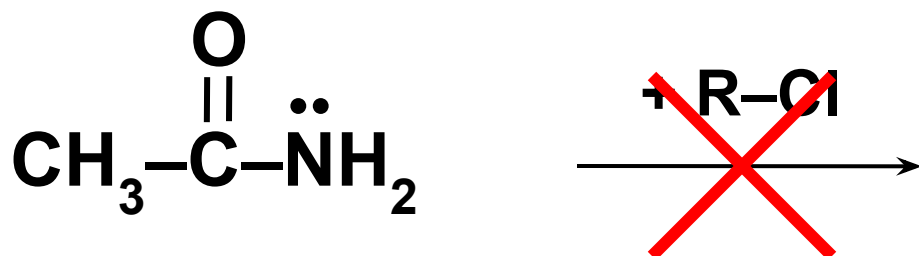
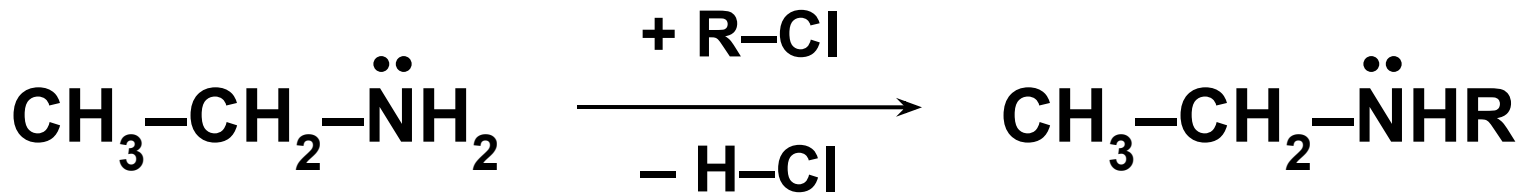
$$E_{\text{связи}} = 2,236 \beta$$

Классическая структура



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

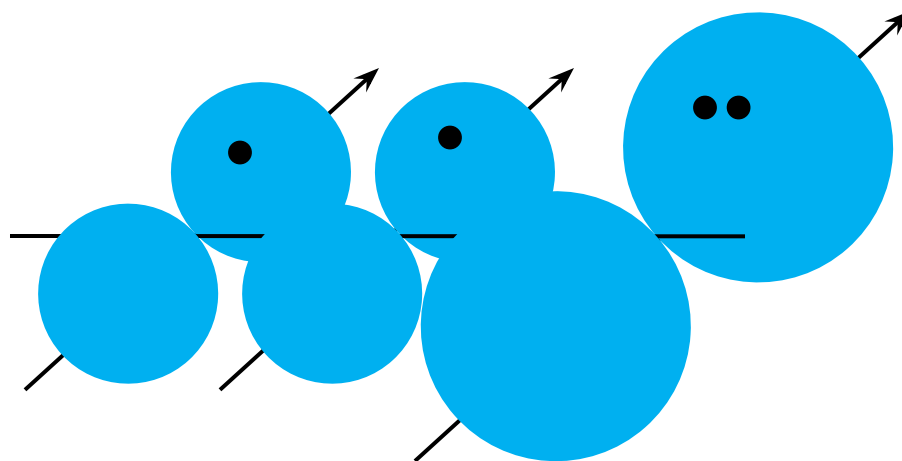
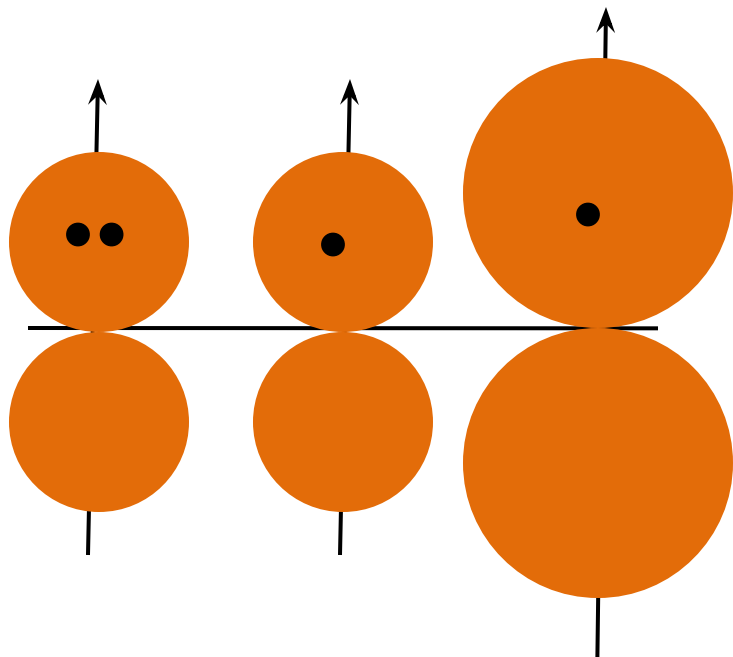
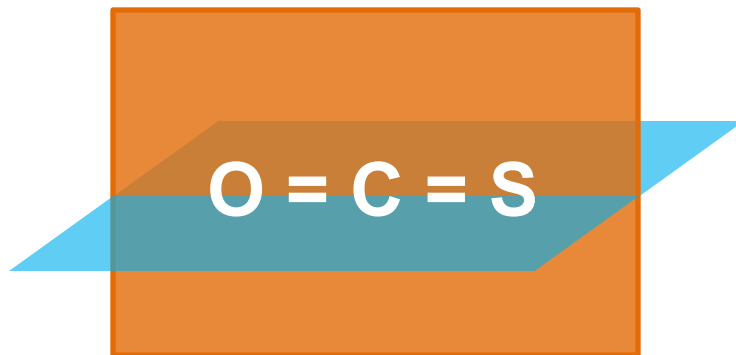
(для винилхлорида $E_{\text{Res}} = 0,053 \beta$)



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

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

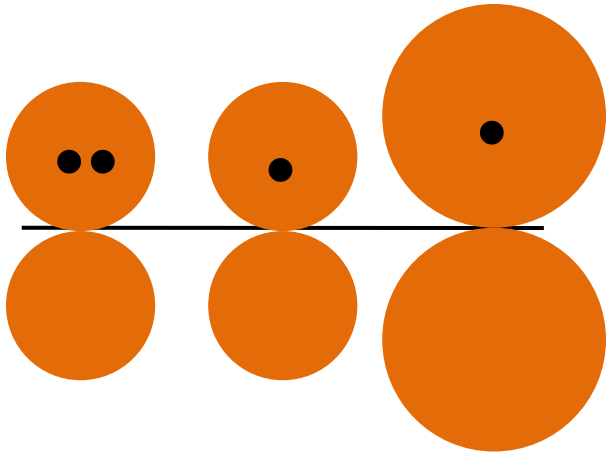
Сероводород



Ö - C = S

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

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



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

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

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

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

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

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

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

$$Q = + 0,091$$

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

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

$$Q = + 0,235$$

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

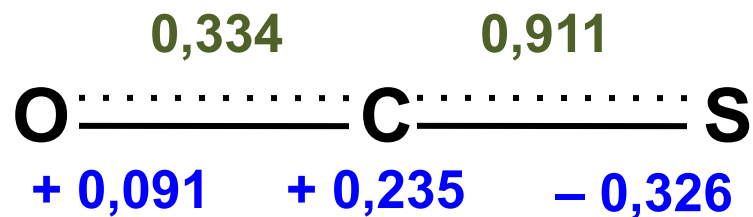
$$n_{\mathbf{o}} = 1$$

$$Q = - 0,326$$

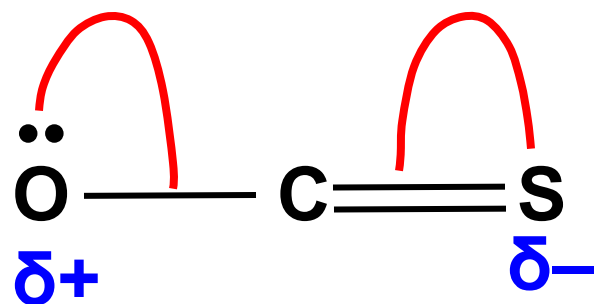
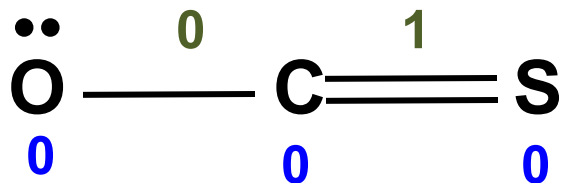
$$P_{\mathbf{O-C}} = 0,334$$

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

Молекулярная диаграмма (реальная структура)



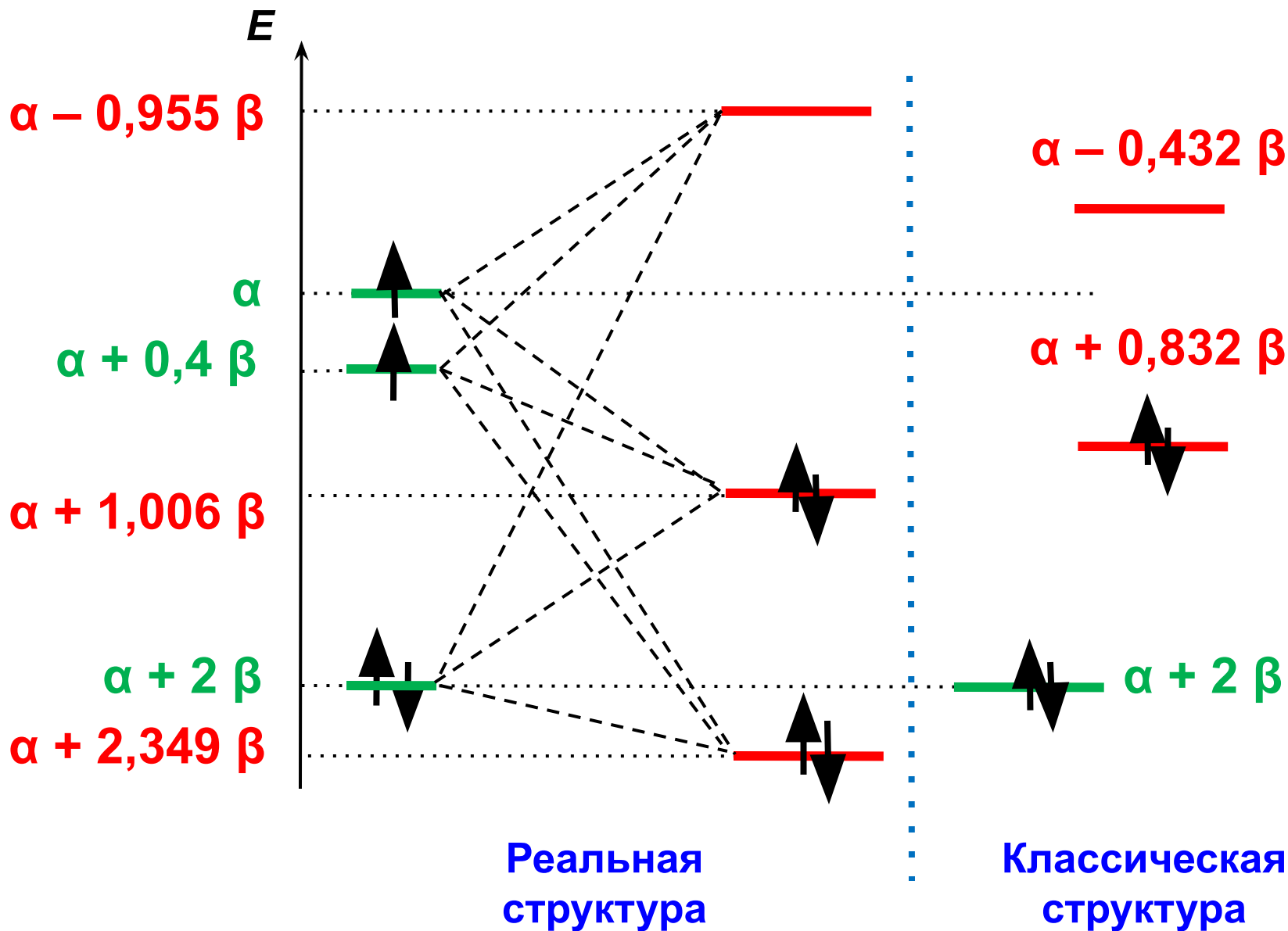
Классическая формула



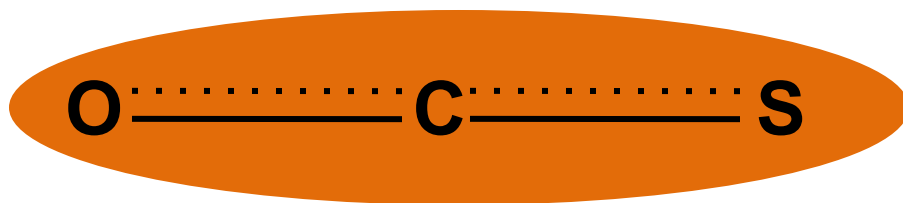
n, π – сопряжение

$$E_{\text{связи}} = 2,298 \beta$$

$$E_{\text{связи}} = 1,264 \beta$$



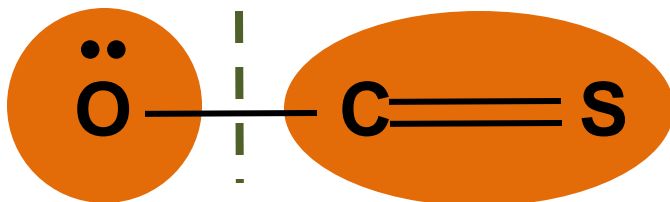
Реальная структура



$$E_{\text{свЯЗИ}} = 2,298 \beta$$

n, π – сопряжение

Классическая структура



$$E_{\text{свЯЗИ}} = 1,264 \beta$$

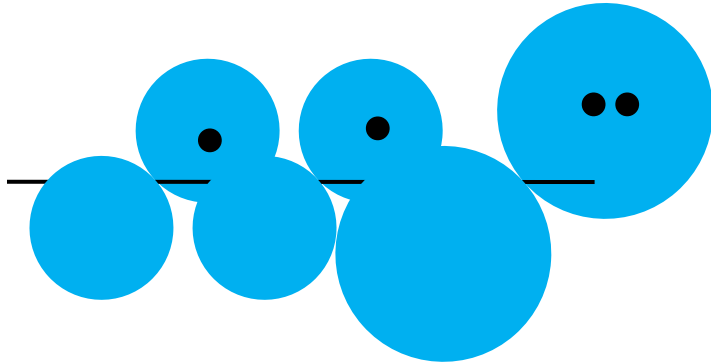
$$\Delta E = 2,298 \beta - 1,264 \beta = 1,034 \beta = E_{\text{Res}}$$

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

$$Q = -0,525$$

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

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

$$Q = +0,415$$

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

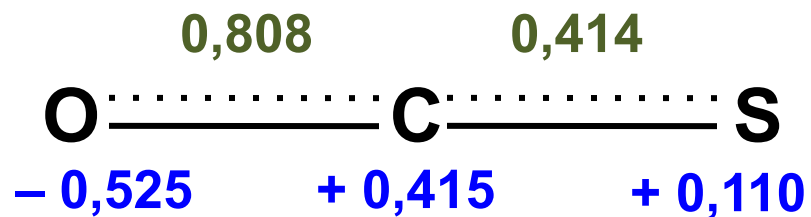
$$n_{\mathbf{O}} = 2$$

$$Q = +0,110$$

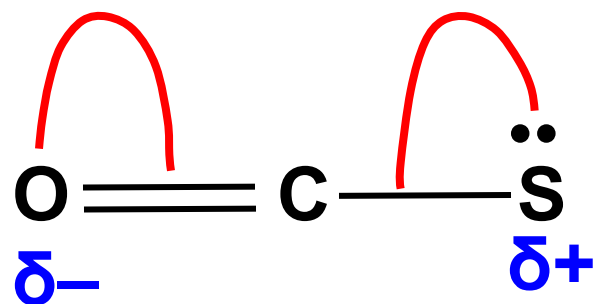
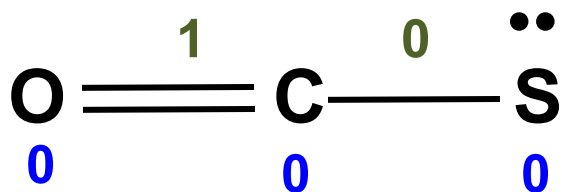
$$P_{\mathbf{O-C}} = 0,808$$

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

Молекулярная диаграмма (реальная структура)



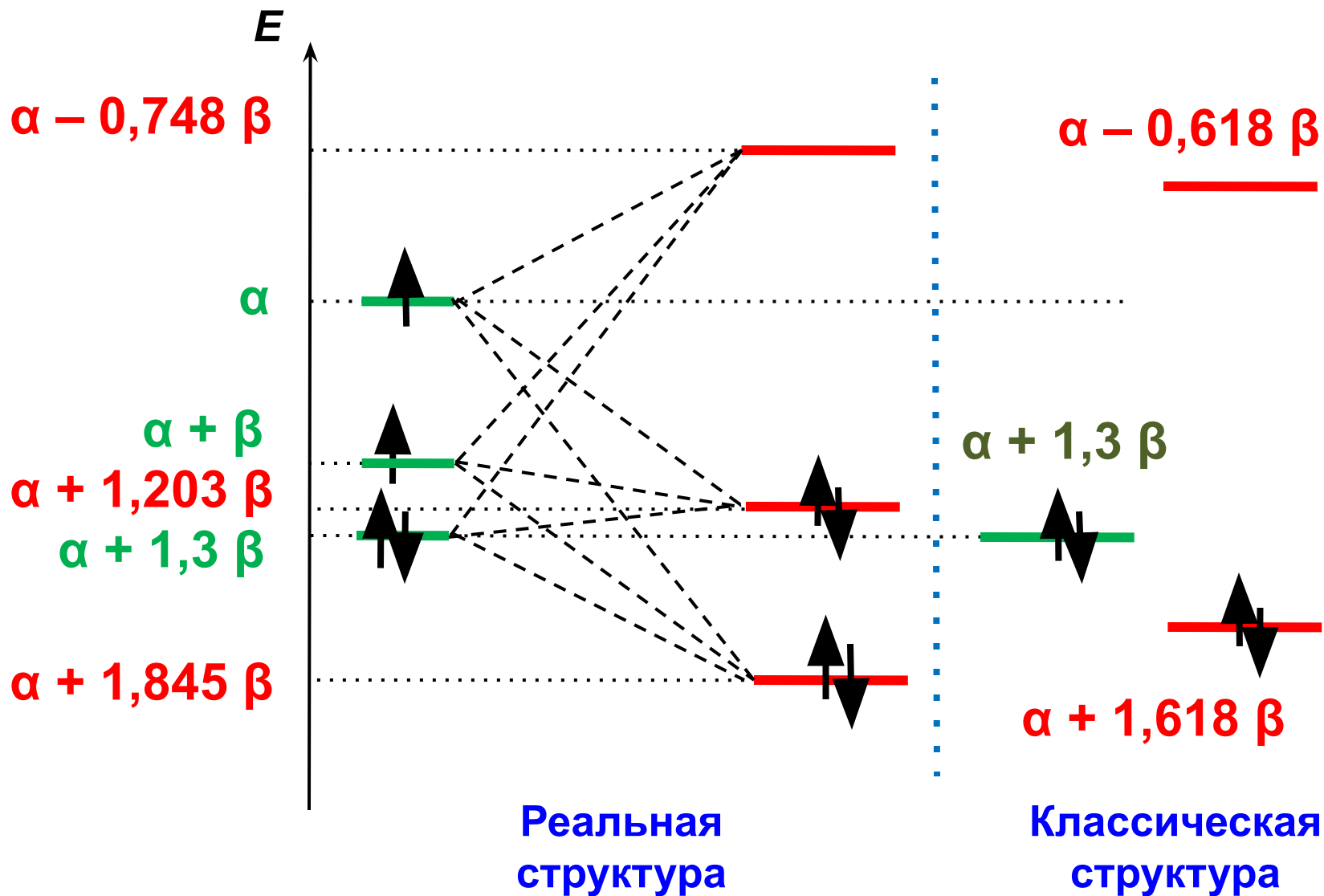
Классическая формула



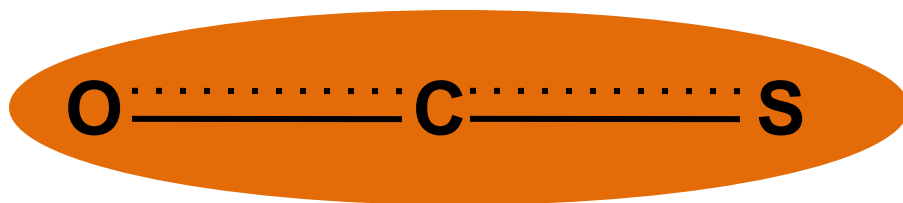
***n*, π – сопряжение**

$$E_{\text{связи}} = 2,496 \beta$$

$$E_{\text{связи}} = 2,236 \beta$$



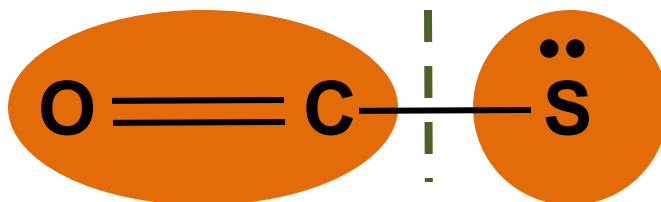
Реальная структура



$$E_{\text{свЯЗИ}} = 2,496 \beta$$

n, π – сопряжение

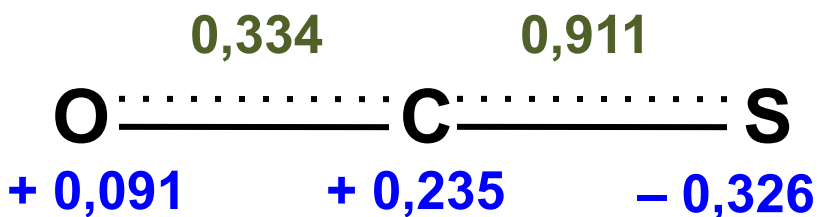
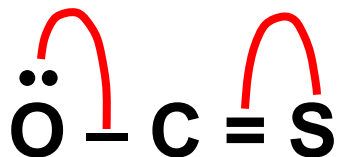
Классическая структура



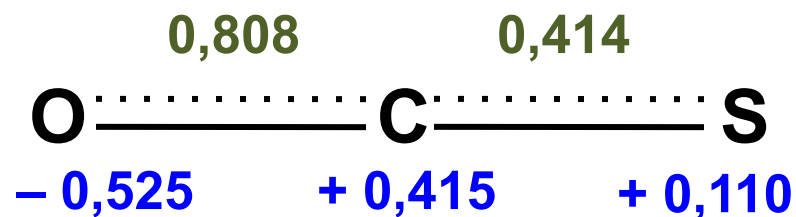
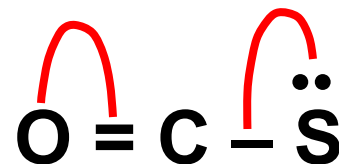
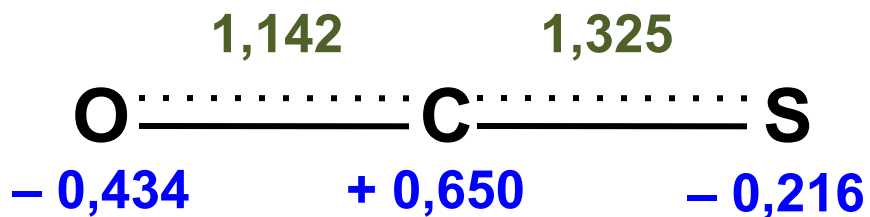
$$E_{\text{свЯЗИ}} = 2,236 \beta$$

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

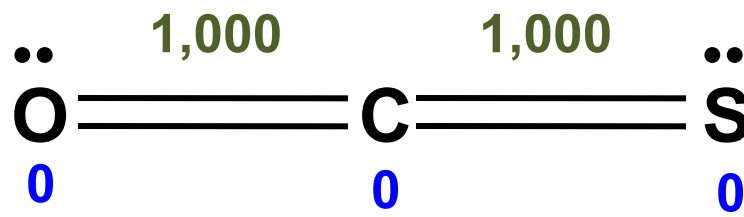
(для винилхлорида $E_{\text{Res}} = 0,053 \beta$)



Реальная структура



Классическая структура



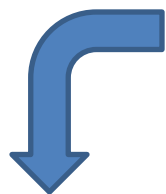
$$E_{\text{Res}} = 1,034 \beta + 0,260 \beta = 1,294 \beta \quad (\approx 84 \text{ кДж/моль})$$

Задача 8.3.

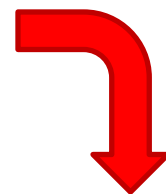
Для молекулы типа $\ddot{X}-CH=CH-\ddot{Y}$

по заданным величинам поправок на гетероатомы (h и K) и корням характеристического уравнения вычислить:

- 1) матрицу коэффициентов МО (C_{ij})
- 2) электрические заряды атомов X , C_1 , C_2 , Y
- 3) порядки связей $X-C_1$, C_1-C_2 , C_2-Y
- 4) энергию сопряжения (E_{Res}) в единицах β

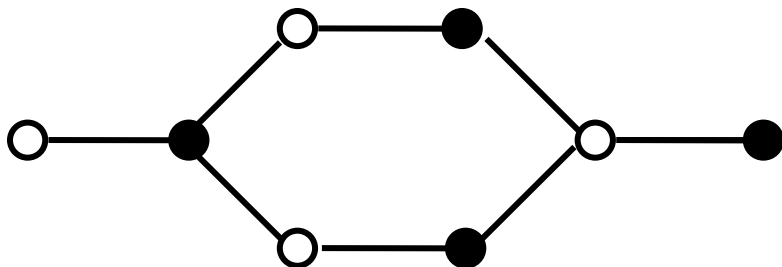


МОЛЕКУЛЫ



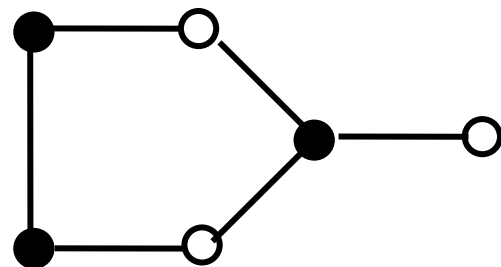
АЛЬТЕРНАНТНЫЕ

топологический граф
может быть раскрашен
в два цвета



НЕАЛЬТЕРНАНТНЫЕ

топологический граф не
может быть раскрашен в
два цвета

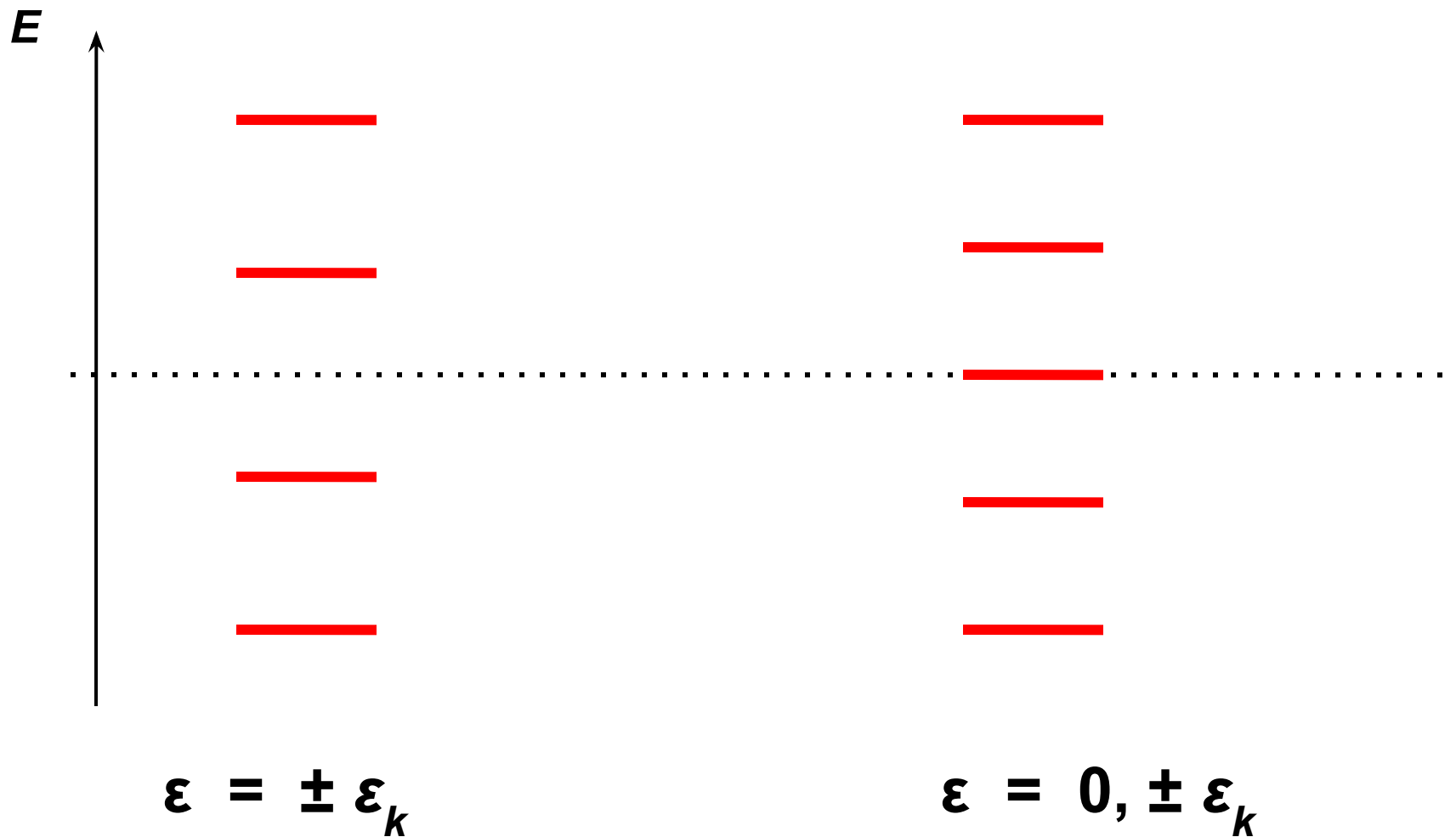


В четных АУ нециклического типа величины X имеют вид $\pm X_k$, т.е. встречаются только парами из противоположных значений, а энергетические уровни расположены всегда симметрично, относительно нулевого уровня ($\varepsilon = \alpha$);

в нечетных АУ нециклического типа величины x имеют вид $0, \pm X_k$, т.е. кроме пар из противоположных значений имеется и нуль, а среди энергетических уровней обязательно имеется и нулевой ($\varepsilon = \alpha$), соответствующий несвязывающей МО.

Четные АУ

Нечетные АУ



Для нециклических альтернантных молекул все величины X различны между собой; все энергетические уровни не вырождены

Для циклических альтернантных молекул всегда имеются дважды вырожденные уровни, которые располагаются симметрично, относительно нулевого уровня

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

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

**Альтернантные
нециклические**

**Альтернантные
циклические**

**Неальтернантные
циклические**

