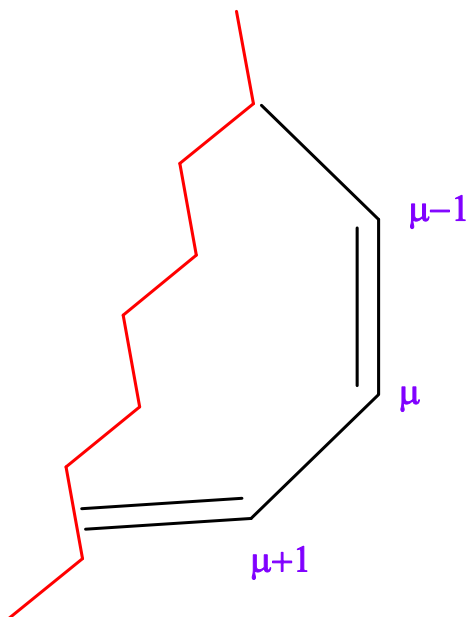


Квантовохимични методи

ЛЕКЦИЯ 11

Моноциклични и полициклични спрегнати системи. Хюкеловото правило $4n+2$. Алтернантни и неалтернантни въглеродороди.



За всяка тройка поредни въглеродни атоми от цикъла:

$$c_{\mu-1} + x \cdot c_{\mu} + c_{\mu+1} = 0 \quad (1)$$

За намиране коефициентите c_{μ} се въвежда условие за периодичност (след определен номер въглеродните атоми се повтарят):

$$c_{\mu} = \sin k\mu$$

$$k = \frac{2\pi r}{n}$$

r - цяло число
 n - брой въглеродни атоми в пръстена

$$E = \alpha + 2\beta \cos k = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi r}{n}$$

възможни решения при **четен** брой въглеродни атоми (n - четно): $r = 0, \dots, \frac{n}{2}$

възможни решения при **нечетен** брой въглеродни атоми (n - нечетно): $r = 0, \dots, \frac{n-1}{2}$

Квантовохимични методи

при **четен** брой въглеродни атоми (n – четно):

две решения на уравн. (1) за граничните условия

$$r = 0 \text{ и } \frac{n}{2}$$

Най-ниската по енергия МО не е изродена – само **една**

Най-високата по енергия МО не е изродена – само **една**

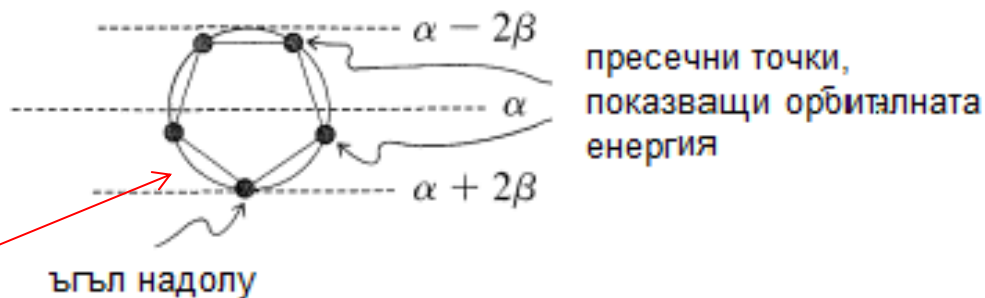
Между тях се намират двойки изродени МО.

при **нечетен** брой въглеродни атоми (n – нечетно):

Най-ниската по енергия МО не е изродена – само **една**.

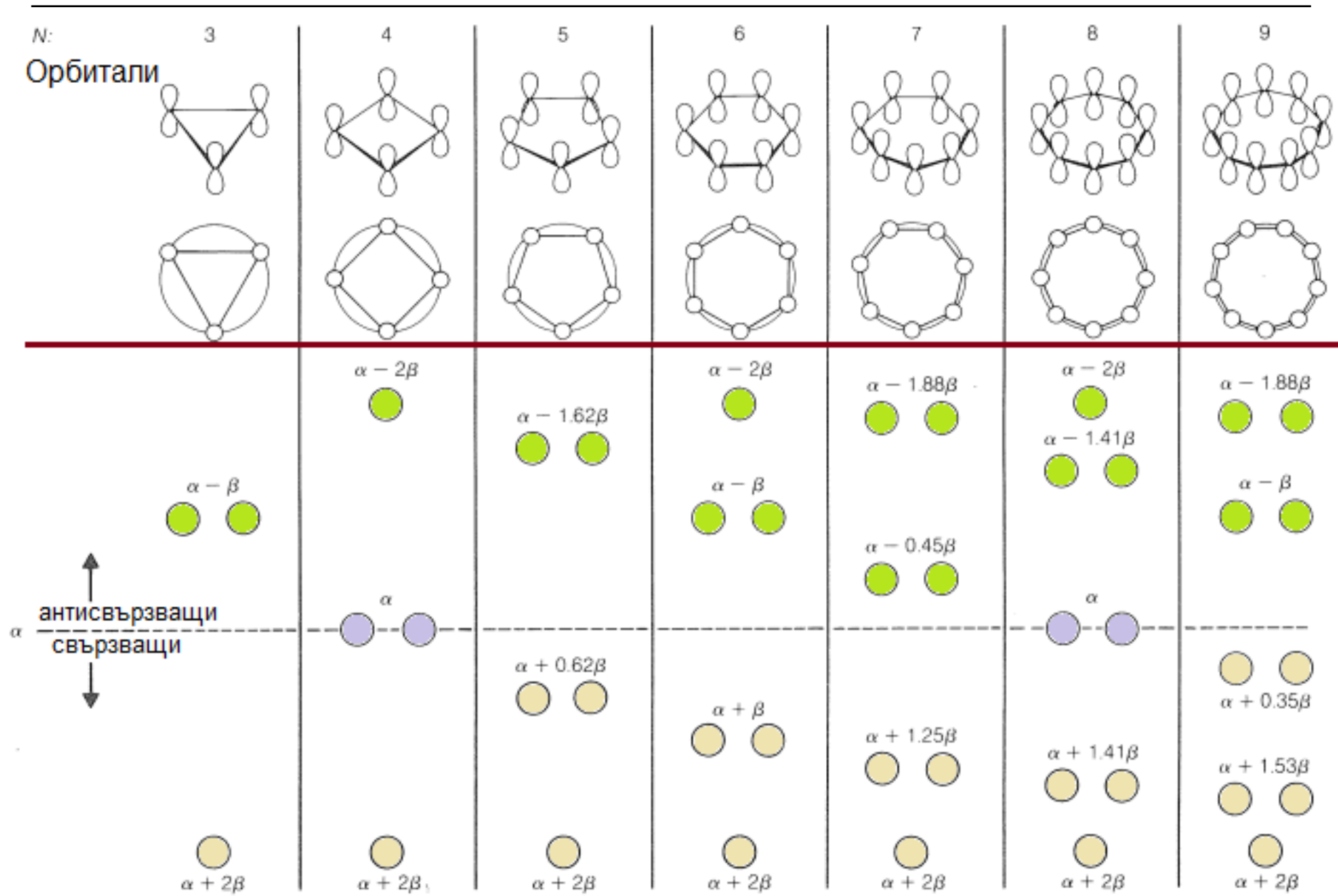
Всички останали МО са двукратно изродени.

Построяване диаграма на π -МО на моноциклични спрегнати въглеводороди:



окръжност с радиус 2β

Квантовохимични методи



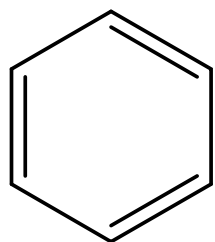
Квантовохимични методи

ХЮКЕЛОВО ПРАВИЛО

→ химично **стабилни** циклични ненаситени молекули:

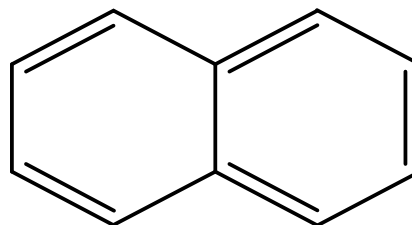
→ $4n+2$ π-електрона (затворени електронни конфигурации)

n – цяло число



$n = 1$

АРОМАТНИ СЪЕДИНЕНИЯ



$n = 2$

→ химично **нестабилни** циклични ненаситени системи - радикали:

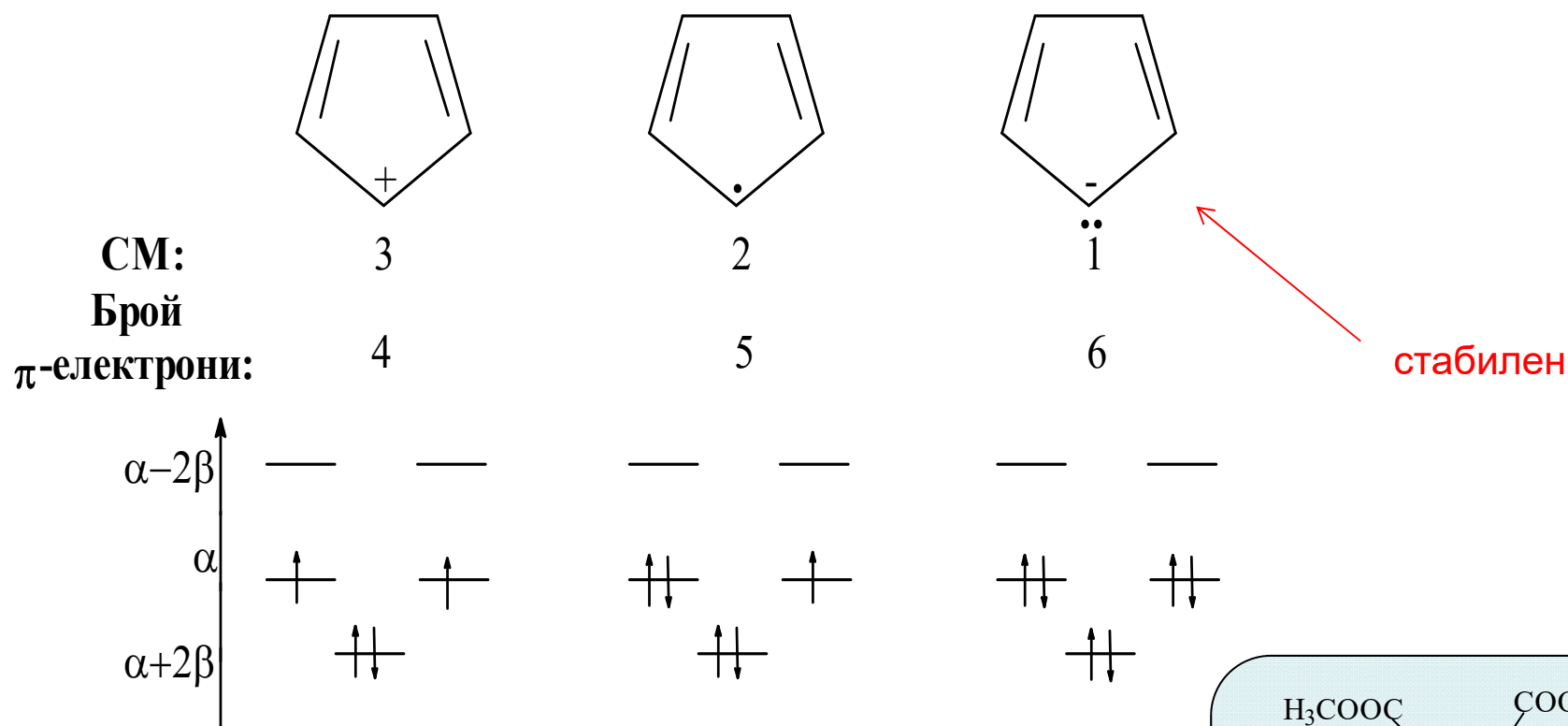
$4n+1$ π-електрона (един единичен електрон)

→ химично **нестабилни** циклични ненаситени системи - радикали:

$4n$ π-електрона (два единични електрона)

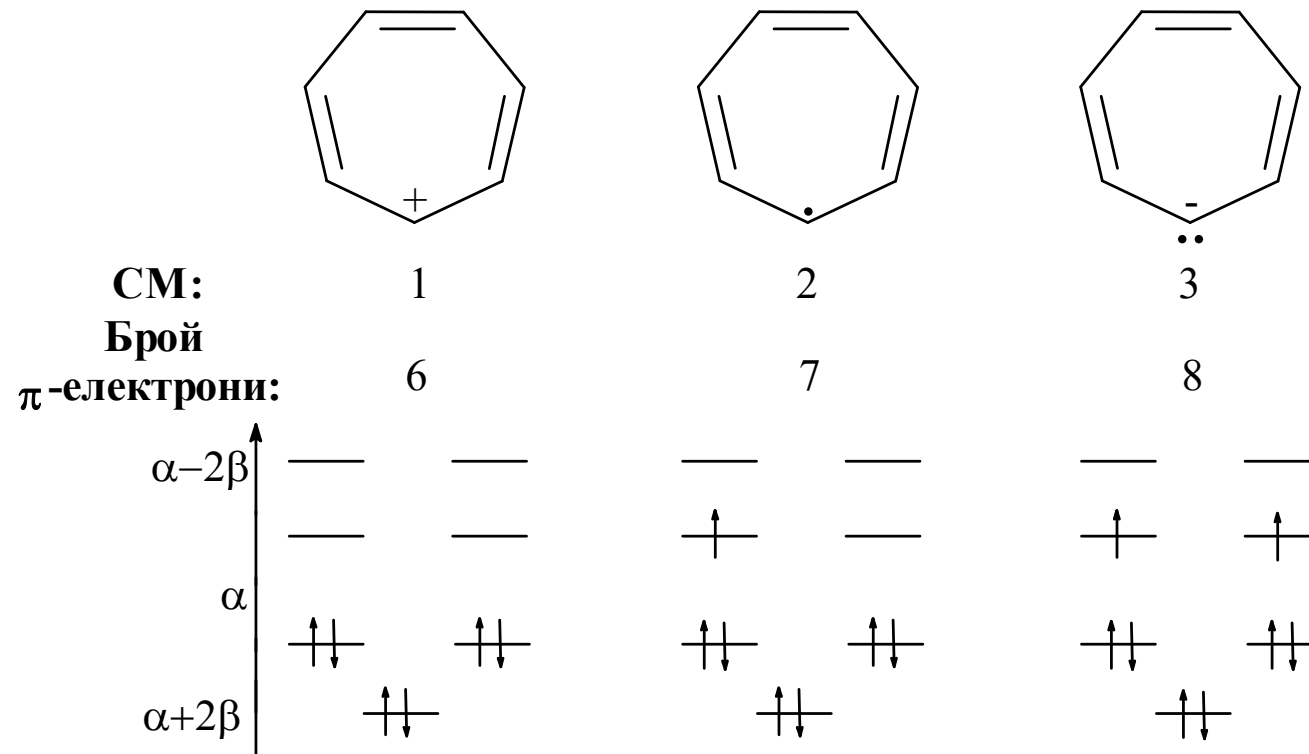
Квантовохимични методи

циклопентадиенилов анион, радикал и катион:



Квантовохимични методи

циклохептатриенов катион, радикал и анион:

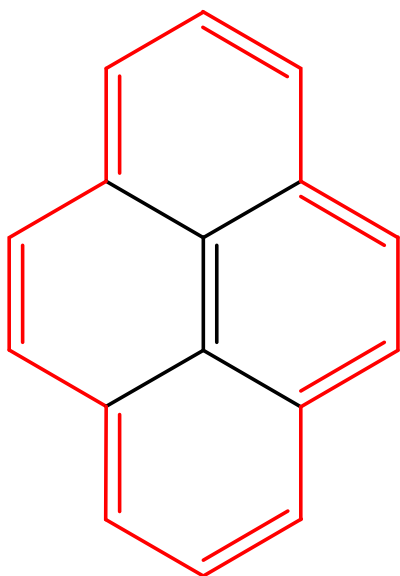


стабилен
(тропилиев
катион)

Квантовохимични методи

Полицикличесни молекули

Често Хюкеловото правило за ароматност $4n+2$ се прилага към **периферията** на полицикличесни спрегнати молекули.



пирен (ароматно)

общ брой на π -електроните - 16

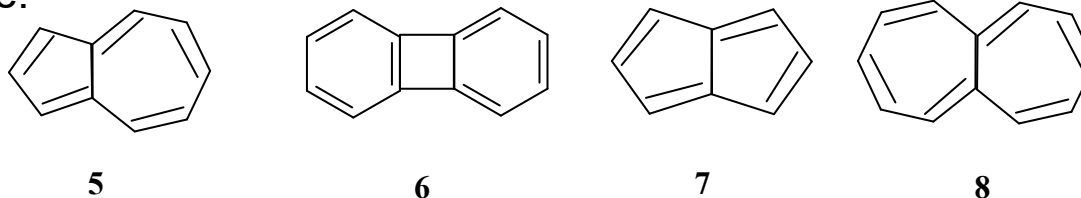
отговаря на $4n$ – не би трябвало да е стабилно
($n = 4$)

π -електрони от периферията - 14

отговаря на $4n + 2$ – стабилно
($n = 3$)

Квантовохимични методи

Много често при полицикличните спрегнати системи енергията на делокализация, изчислена по метода на Хюкел **не може** да служи като критерий за определяне ароматността на молекулите.



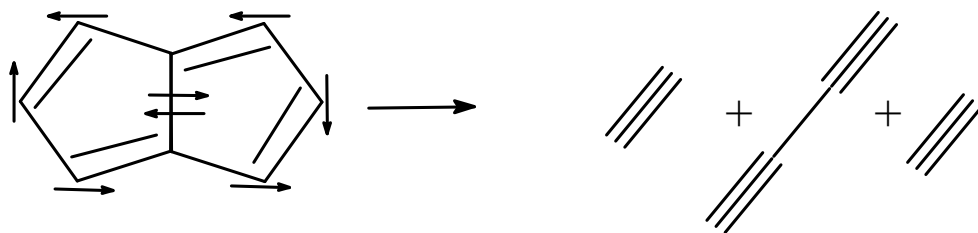
Енергии на делокализация на някои спрегнати молекули

Съединение	$E_{дел.}$ в единици β	Съединение	$E_{дел.}$ в единици β
бензен	2,00	бифенилен (6)	4,51
нафтаден	3,68	пентален (7)	2,46
азулен (5)	3,36	хептален (8)	3,62

не е синтезиран -
нестабилен

синтезиран, но е
нестабилен

За оценка на ароматността на съединение се вземат предвид също химичните реакции, в които участват.



Антисиметрично трептене в пенталена води до самопроизволното му дисоцииране на три стабилни фрагмента: две молекули ацетилен и една молекула диацетилен.

Квантовохимични методи

Стабилност по Крег:

Една молекула е *нестабилна* тогава, когато вълновата функция на основното ѝ състояние (по ТВВ) е *несиметрична* – **псевдоароматни въглеводороди**.

Една молекула е *стабилна* тогава, когато вълновата функция на основното ѝ състояние (по ТВВ) е *симетрична* – **ароматни въглеводороди**.

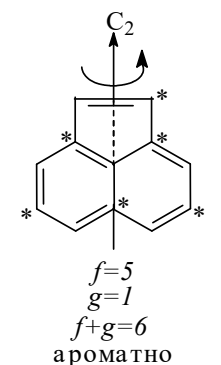
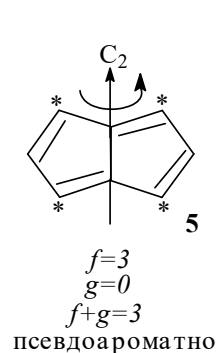
Правила за определяне на стабилност по Крег:

⇒ Въглеродните атоми се маркира така, че двойната връзка да е винаги между маркиран и немаркиран атом.

⇒ Броят на двойките въглеродни атоми, които при завъртане около оста от втори порядък сменят местата си бележим с f

⇒ Броят на маркираните въглеродни атоми, които сменят местата си с немаркирани при завъртане около оста бележим с g

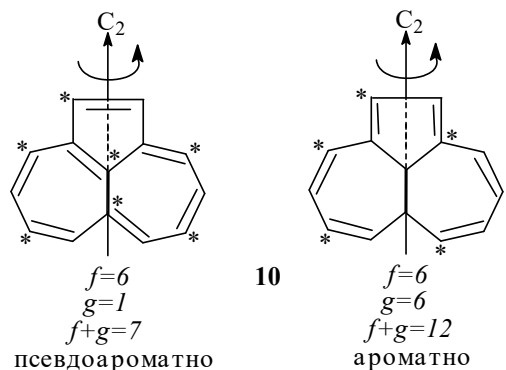
Приложим за спрегнати π -молекули, които имат ос на симетрия от втори порядък.



$f+g$ е нечетно число - псевдоароматна
 $f+g$ е четно число - ароматно

Квантовохимични методи

Единственото съединение от този тип, за което правилото на Крег не се спазва е ацехептиленът (**10**).



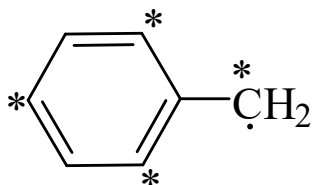
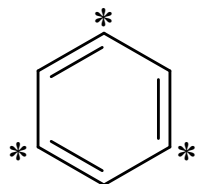
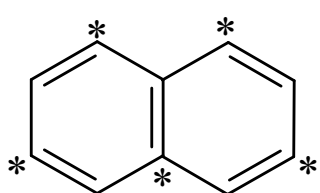
Алтернантни и неалтернантни въглеводороди

Според Кулсън и Рашбрук – *алтернантни* и *неалтернантни* въглеводороди (различават се по квантовохимичните си отнасяния и свойства).

Алтернантни въглеводороди: въглеродните атоми се разделят на две групи

→ Всеки атом от едната група се означава със звездичка.

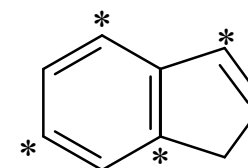
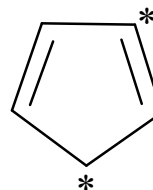
→ Непосредствен съсед на маркиран атом е друг немаркиран.



При нечетен брой атоми във въглеводорода атомите се маркират така, че маркираните атоми да са възможно най-голям брой.

Квантовохимични методи

Циклични системи с нечетен брой въглеродни атоми - неалтернантни въглеводороди.



Свойства на π -МО (по Хюкел) при алтернантните ВВ:

Определят някои физични особености на молекулите им.

1. В характеристичния полином на алтернантните въглеводороди се съдържат само членове от четна степен.

$$a_0 x^{2n} + a_1 x^{2n-2} + \dots + a_k x^2 + a_l = 0$$

нафтаден:

$$x_{1,-1} = \pm 2,303 \quad x_{4,-4} = \pm 1,000$$

$$x_{2,-2} = \pm 1,618 \quad x_{5,-5} = \pm 0,618$$

$$x_{3,-3} = \pm 1,303$$

π -МО са разположени симетрично

2. При алтернантните въглеводороди с нечетен брой въглеродни атоми един от корените на секулярните уравнения е $x=0$.

бензилов радикал:

$$E_{1,-1} = \alpha \pm 2,101\beta$$

$$E_{2,-2} = \alpha \pm 1,259\beta$$

$$E_3 = \alpha$$

$$E_{4,-4} = \alpha \pm \beta$$

Квантовохимични методи

3. За симетричните π -МО с енергия E_i и E_{-i} , вълновите функции се представят като следните линейни комбинации:

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu}^* \cdot \Phi_{\mu}^* + \sum_{\nu} c_{i\nu} \cdot \Phi_{\nu}$$

↑
p-АО на
маркирани
атоми

↑
p-АО на
немаркирани
атоми

$$\Psi_{-i} = \sum_{\mu} c_{i\mu}^* \cdot \Phi_{\mu}^* - \sum_{\nu} c_{i\nu} \cdot \Phi_{\nu}$$

$$\Psi_o = \sum_{\mu} c_{\mu}^* \cdot \Phi_{\mu}^*$$

↑
Несвързващата МО при алтернантните
въглеродни атоми с нечетен брой въглеродни.

4. Електронната плътност в алтернантните въглеродни атоми е разпределена равномерно по всички въглеродни атоми.

$$q_{\mu}^{\pi} = 1$$