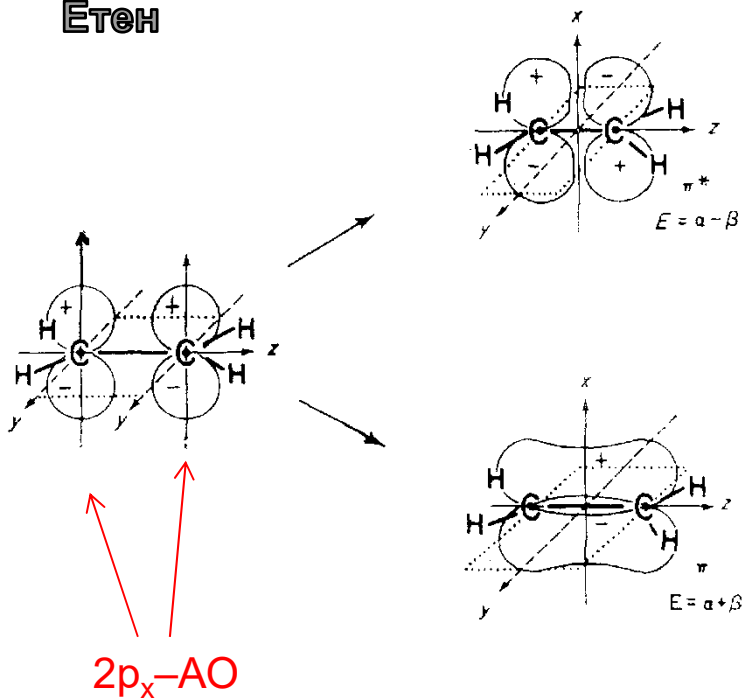


Квантовохимични методи

ЛЕКЦИЯ 8

Приложение на метода на Хюкел към карбоверижни ненаситени системи – етилен, бутадиен, бензен

Етен



$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

$$c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - E.S_{12}) = 0$$

$$c_1(H_{21} - E.S_{21}) + c_2(H_{22} - E) = 0$$

приближение
на Хюкел

$$c_1(\alpha - E) + c_2.\beta = 0$$

$$c_1.\beta + c_2(\alpha - E) = 0 \quad \frac{\alpha - E}{\beta} = x$$

$$\begin{aligned} c_1.x + c_2 &= 0 \\ c_1 + c_2.x &= 0 \end{aligned} \quad 1)$$

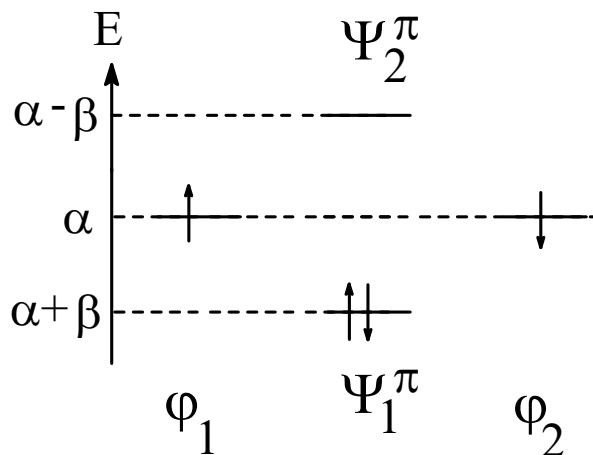
$$\begin{aligned} x_1 &= -1 \\ x_2 &= 1 \end{aligned} \quad \leftarrow \quad x^2 - 1 = 0 \quad \leftarrow \quad \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

секулярни уравнения

Квантовохимични методи

$$E_1 = \alpha - \beta \cdot x_1 = \alpha + \beta$$

$$E_2 = \alpha - \beta \cdot x_2 = \alpha - \beta$$



π-електронна енергия:

$$E_\pi = 2 \cdot E_1 = 2\alpha + 2\beta$$

Коефициенти пред АО за Ψ_1 : заместване на корена $x_1 = -1$ в 1)

$$-c_1 + c_2 = 0$$

$$c_1 = c_2 \leftarrow c_1 - c_2 = 0$$

Необходимо е още едно уравнение - условието за нормировка на вълновата функция:

$$\int \Psi^2 d\tau = \int (c_1 \cdot \varphi_1 + c_2 \cdot \varphi_2)^2 d\tau = 1 \longrightarrow c_1^2 \int \varphi_1^2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \varphi_1 \cdot \varphi_2 d\tau + c_2^2 \int \varphi_2^2 d\tau = 1 \longrightarrow c_1^2 + c_2^2 = 1$$

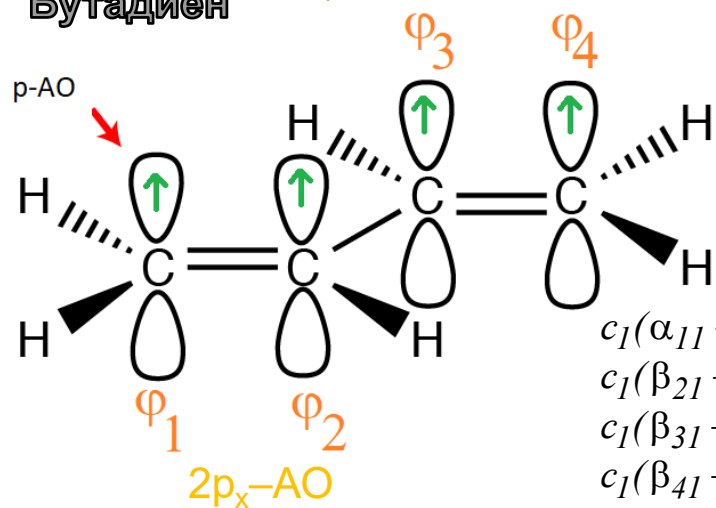
$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2)$$

Коефициенти пред АО за Ψ_2 : заместване на корена $x_2 = 1$ в 1)

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2)$$

Квантовохимични методи

Бутадиен



$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4$$

$$\begin{aligned} c_1(\alpha_{11} - E) + c_2(\beta_{12} - E.S_{12}) + c_3(\beta_{13} - E.S_{13}) + c_4(\beta_{14} - E.S_{14}) &= 0 \\ c_1(\beta_{21} - E.S_{21}) + c_2(\alpha_{22} - E) + c_3(\beta_{23} - E.S_{23}) + c_4(\beta_{24} - E.S_{24}) &= 0 \\ c_1(\beta_{31} - E.S_{31}) + c_2(\beta_{32} - E.S_{32}) + c_3(\alpha_{33} - E) + c_4(\beta_{34} - E.S_{34}) &= 0 \\ c_1(\beta_{41} - E.S_{41}) + c_2(\beta_{42} - E.S_{42}) + c_3(\beta_{43} - E.S_{43}) + c_4(\alpha_{44} - E) &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Хюкелово приближение ↓

$$\begin{cases} c_1(\alpha - E) + c_2 \cdot \beta + c_3 \cdot 0 + c_4 \cdot 0 = 0 \\ c_1 \cdot \beta + c_2(\alpha - E) + c_3 \cdot \beta + c_4 \cdot 0 = 0 \\ c_1 \cdot 0 + c_2 \cdot \beta + c_3(\alpha - E) + c_4 \cdot \beta = 0 \\ c_1 \cdot 0 + c_2 \cdot 0 + c_3 \cdot \beta + c_4(\alpha - E) = 0 \end{cases}$$

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = x$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$\longrightarrow x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

$$\begin{cases} x_1 = -1,618 \\ x_2 = -0,618 \\ x_3 = 0,618 \\ x_4 = 1,618 \end{cases}$$

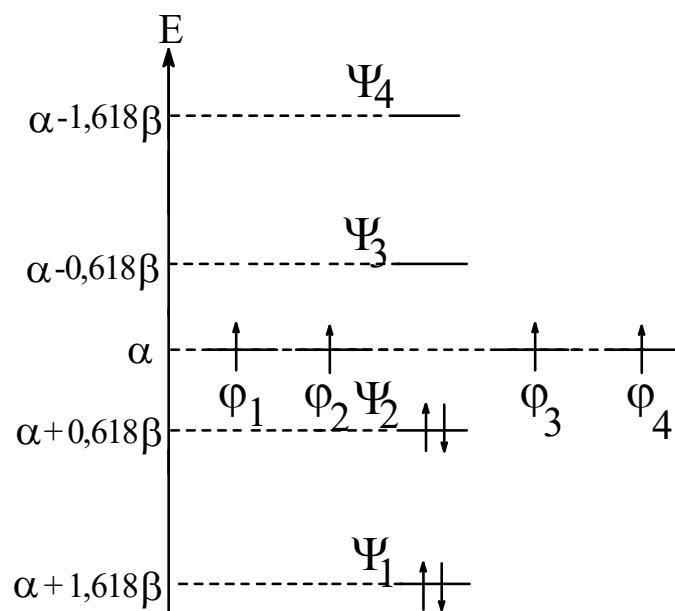
Квантовохимични методи

$$E_1 = \alpha - \beta \cdot x_1 = \alpha + 1,618 \cdot \beta$$

$$E_2 = \alpha - \beta \cdot x_2 = \alpha + 0,618 \cdot \beta$$

$$E_3 = \alpha - \beta \cdot x_3 = \alpha - 0,618 \cdot \beta$$

$$E_4 = \alpha - \beta \cdot x_4 = \alpha - 1,618 \cdot \beta$$



π -електронна енергия:

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 1,618\beta) + 2(\alpha + 0,618\beta) = 4\alpha + 4,472\beta$$

Коефициенти пред АО за Ψ_1 :
заместване на корена $x_1 = -1,618$ в
секулярните уравнения и решаване

$$-1,618 \cdot c_1 + 1 \cdot c_2 + 0 \cdot c_3 + 0 \cdot c_4 = 0$$

$$1 \cdot c_1 - 1,618 \cdot c_2 + 1 \cdot c_3 + 0 \cdot c_4 = 0$$

$$0 \cdot c_1 + 1 \cdot c_2 - 1,618 \cdot c_3 + 1 \cdot c_4 = 0$$

$$0 \cdot c_1 + 0 \cdot c_2 + 1 \cdot c_3 - 1,618 \cdot c_4 = 0$$

Добавя се уравнението:

$$\int \Psi^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$$

$$c_1 = c_4 = 0,372$$

$$c_2 = c_3 = 0,602$$

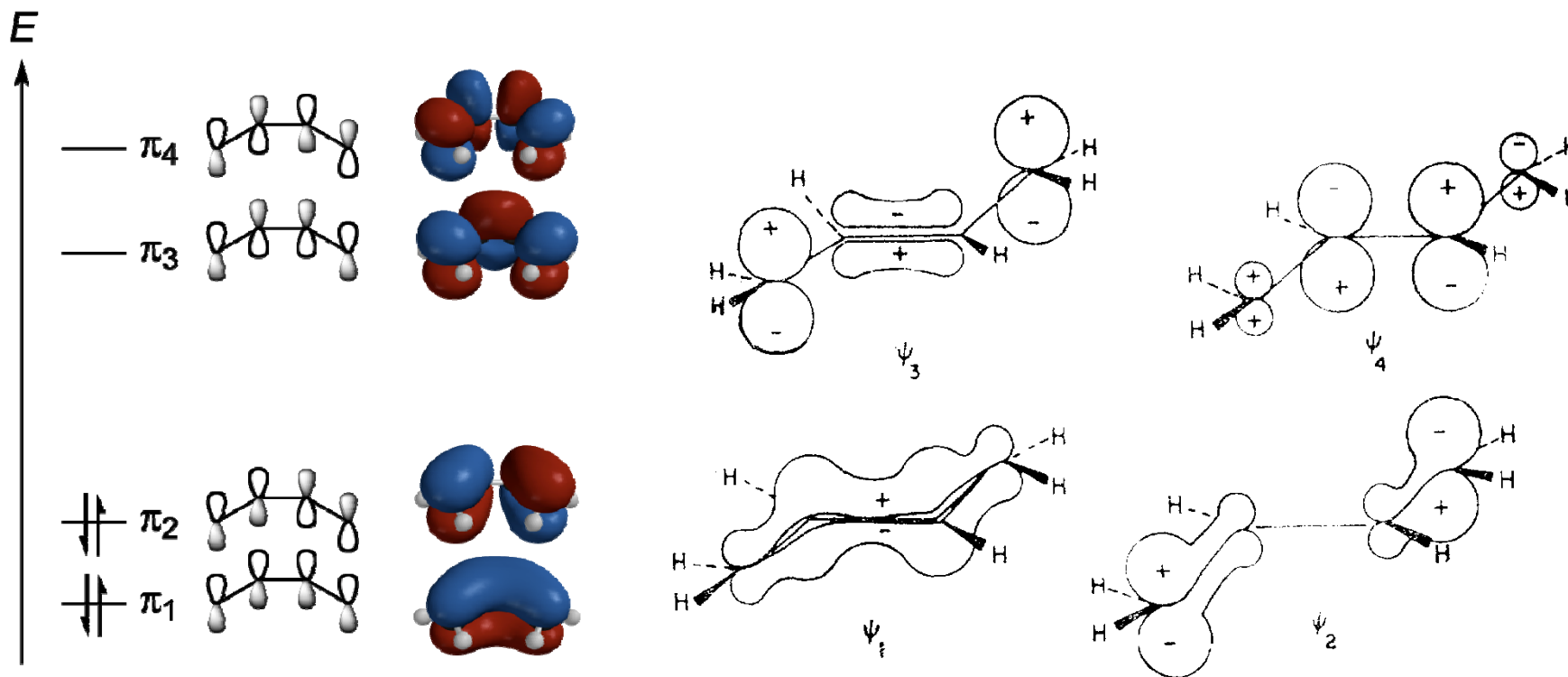
$$\Psi_1 = 0,372 \cdot \phi_1 + 0,602 \cdot \phi_2 + 0,602 \cdot \phi_3 + 0,372 \cdot \phi_4$$

$$\Psi_2 = 0,602 \cdot \phi_1 + 0,372 \cdot \phi_2 - 0,372 \cdot \phi_3 - 0,602 \cdot \phi_4$$

$$\Psi_3 = 0,602 \cdot \phi_1 - 0,372 \cdot \phi_2 - 0,372 \cdot \phi_3 + 0,602 \cdot \phi_4$$

$$\Psi_4 = 0,372 \cdot \phi_1 - 0,602 \cdot \phi_2 + 0,602 \cdot \phi_3 - 0,372 \cdot \phi_4$$

Квантовохимични методи



Енергия на делокализация

Етен: $E_{\pi}^{\text{етен}} = 2\alpha + 2\beta$

Бутадиен: $E_{\pi}^{\text{бутадиен}} = 4\alpha + 4,472\beta$

Ако се изходи от етен

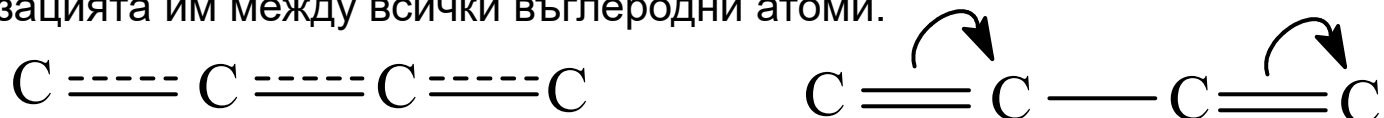
$E_{\pi}^{\text{бутадиен}} = 4\alpha + 4\beta$

π -електронната енергия на бутадиена е с $0,472\beta$ по-ниска от E_{π} на две изолирани двойни връзки.

Енергия на делокализация: $0,472\beta$

Квантовохимични методи

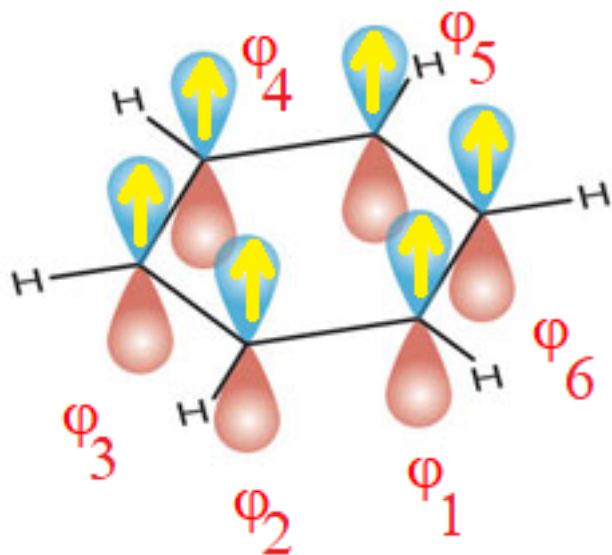
Понижението на енергията на четирите π -електрона при бутадиена се дължи на делокализацията им между всички въглеродни атоми.



специфична енергия на делокализация: енергията на делокализация, разделена на броя на π -електроните.

$$E_{\text{дел}}^{\text{бут}} = \frac{0,472\beta}{4} = 0,118\beta$$

Бензен



$$\begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2 \cdot \beta + c_3 \cdot 0 + c_4 \cdot 0 + c_5 \cdot 0 + c_6 \cdot \beta &= 0 \\ c_1 \cdot \beta + c_2(\alpha - E) + c_3 \cdot \beta + c_4 \cdot 0 + c_5 \cdot 0 + c_6 \cdot 0 &= 0 \\ c_1 \cdot 0 + c_2 \cdot \beta + c_3(\alpha - E) + c_4 \cdot \beta + c_5 \cdot 0 + c_6 \cdot 0 &= 0 \\ c_1 \cdot 0 + c_2 \cdot 0 + c_3 \cdot \beta + c_4(\alpha - E) + c_5 \cdot \beta + c_6 \cdot 0 &= 0 \\ c_1 \cdot 0 + c_2 \cdot 0 + c_3 \cdot 0 + c_4 \cdot \beta + c_5(\alpha - E) + c_6 \cdot \beta &= 0 \\ c_1 \cdot \beta + c_2 \cdot 0 + c_3 \cdot 0 + c_4 \cdot 0 + c_5 \cdot \beta + c_6(\alpha - E) &= 0 \end{aligned}$$

Квантовохімічні методи

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \xrightarrow{\frac{\alpha - E}{\beta} = x} \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x_1 = -2, x_2 = -1, x_3 = -1, x_4 = 1, x_5 = 1, x_6 = 2 \quad \longleftarrow \quad x^6 + 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$$

$$E_1 = \alpha + 2\beta, \Psi_1^\pi = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_{2p_x,1} + \varphi_{2p_x,2} + \varphi_{2p_x,3} + \varphi_{2p_x,4} + \varphi_{2p_x,5} + \varphi_{2p_x,6})$$

$$E_2 = \alpha + \beta, \Psi_2^\pi = \frac{1}{2} (\varphi_{2p_x,1} + \varphi_{2p_x,2} - \varphi_{2p_x,4} - \varphi_{2p_x,5})$$

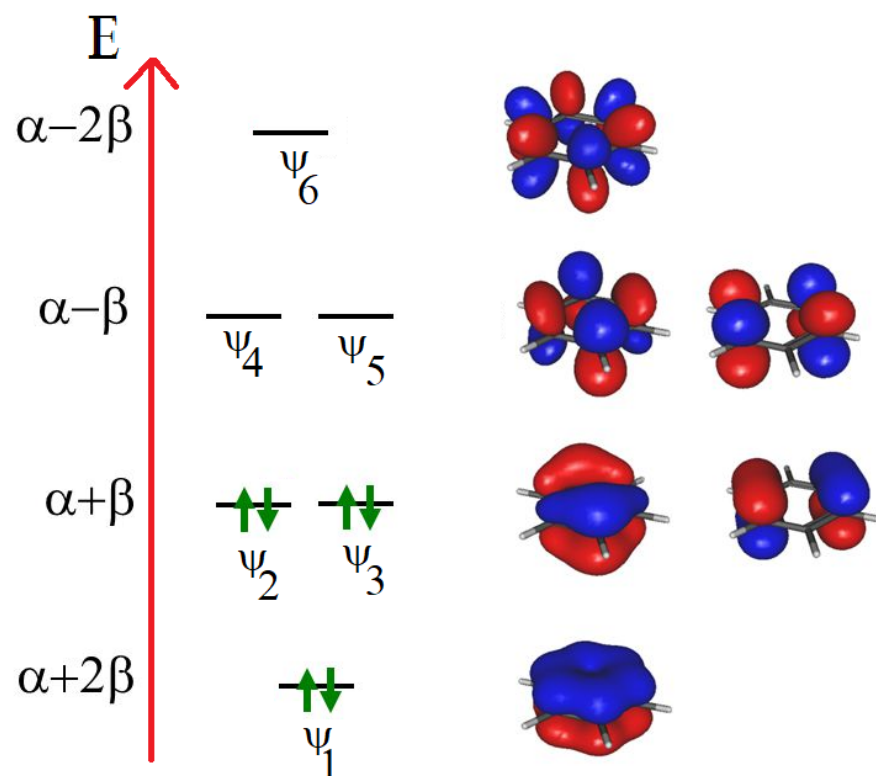
$$E_3 = \alpha + \beta, \Psi_3^\pi = \frac{1}{\sqrt{12}} (\varphi_{2p_x,1} - \varphi_{2p_x,2} - 2\varphi_{2p_x,3} - \varphi_{2p_x,4} + \varphi_{2p_x,5} - 2\varphi_{2p_x,6})$$

$$E_4 = \alpha - \beta, \Psi_4^\pi = \frac{1}{2} (\varphi_{2p_x,1} - \varphi_{2p_x,2} + \varphi_{2p_x,4} - \varphi_{2p_x,5})$$

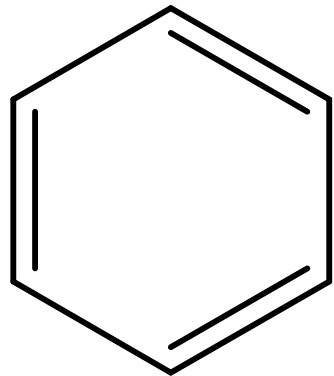
$$E_5 = \alpha - \beta, \Psi_5^\pi = \frac{1}{\sqrt{12}} (\varphi_{2p_x,1} + \varphi_{2p_x,2} - 2\varphi_{2p_x,3} + \varphi_{2p_x,4} + \varphi_{2p_x,5} - 2\varphi_{2p_x,6})$$

$$E_6 = \alpha - 2\beta, \Psi_6^\pi = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_{2p_x,1} - \varphi_{2p_x,2} + \varphi_{2p_x,3} - \varphi_{2p_x,4} + \varphi_{2p_x,5} - \varphi_{2p_x,6})$$

Квантовохимични методи



π-електронна енергия:
 $E_{\pi} = 2(E_1 + E_2 + E_3) = 6\alpha + 8\beta$



π-електронна енергия

Етен: $E_{\pi}^{\text{етен}} = 2\alpha + 2\beta$

Бензен: $E_{\pi}^{\text{бензен}} = 6\alpha + 8\beta$

Ако се изходи от етен

$E_{\pi}^{\text{бензен}} = 6\alpha + 6\beta$

π-електронната енергия на бензена е с 2β по-ниска от E_{π} на три изолирани двойни връзки.

Енергия на делокализация: 2β