

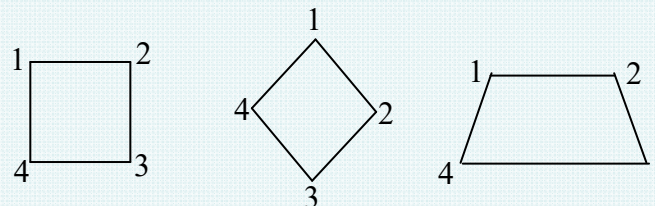
Квантовохимични методи

ЛЕКЦИЯ 9

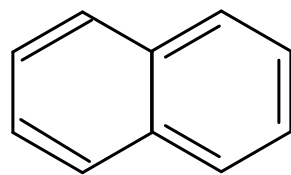
Топологични свойства на молекулите. Порядък на връзките и заряд на атомите. Индекси на свободна валентност. Енергия на π - π^* електронни преходи.

топология на молекула: последователността на свързване на атомите в нея

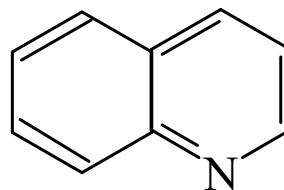
Пример: квадрат, ромб и трапец - различни геометрични фигури, но с еднаква топология



Молекули, които имат еднаква топология (дори изградени от различни атоми) много често имат еднакви или подобни физични свойства.



нафтален

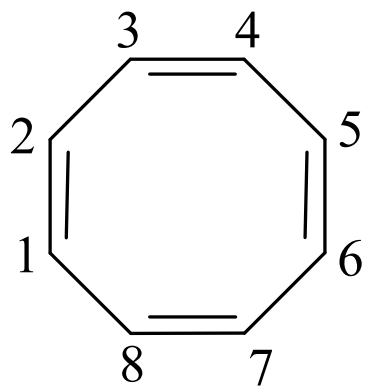


хинолин

Имат сходни УВ-спектри.

Квантовохимични методи

Характеристичната детерминанта на π -спрегнатите системи е достатъчно информативна за топологията на молекулата.



октатетраен

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	x	1	0	0	0	0	0	1
2	1	x	1	0	0	0	0	0
3	0	1	x	1	0	0	0	0
4	0	0	1	x	1	0	0	0
5	0	0	0	1	x	1	0	0
6	0	0	0	0	1	x	1	0
7	0	0	0	0	0	1	x	1
8	1	0	0	0	0	0	1	x

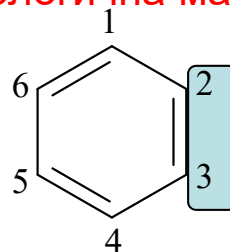
топологична матрица

⇒ **недиагоналните елементи** - равни на нула или единица

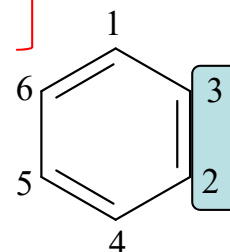
$$a_{\mu\nu} = \begin{cases} 1, & \text{ако } \mu \text{ и } \nu \text{ са съседни} \\ 0, & \text{ако } \mu \text{ и } \nu \text{ не са съседни} \end{cases}$$

⇒ **диагоналните елементи** - са x

Номерацията на атомите в молекулата не се отразява на нейното физично състояние и на резултатите от квантовохимичните изчисления.



$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$



$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} x & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & x & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

Квантовохимични методи

Третият и вторият стълб в Δ_2 се разменят.

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} x & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & x & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \longrightarrow \Delta'_2 = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

В Δ'_2 се разменят вторият и третият ред.

$$\Delta'_2 = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \longrightarrow \Delta''_2 = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

Матрица Δ''_2 е идентична на матрица Δ_1 .

Квантовохимични методи

Заряд на атомите

Електронната плътност е вероятността за намиране на електрон в определена част от пространството или в елементарния обем $d\tau = dx dy dz$.

Равна е на: $\Psi^2 d\tau$

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu}$$

π-МО

$$\Psi_i^2 d\tau = \left(\sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu} \right)^2 = \sum_{\mu} c_{i\mu}^2 \phi_{\mu}^2 d\tau + \sum_{\mu \neq \nu} c_{i\mu} \cdot c_{i\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} d\tau$$

$$q_{\mu} = \sum_i n_i c_{i\mu}^2$$

За молекули със затворени електронни конфигурации (в синглетно състояние):

$$q_{\mu} = 2 \sum_i c_{i\mu}^2$$

π-електронен заряд на атома μ

Квантовохимични методи

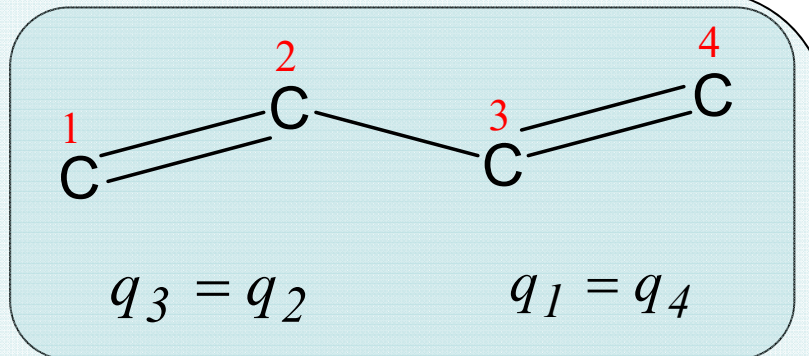
Пример: бутадиен

$$\Psi_1 = 0,372.\varphi_1 + 0,602.\varphi_2 + 0,602.\varphi_3 + 0,372.\varphi_4$$

$$\Psi_2 = 0,602.\varphi_1 + 0,372.\varphi_2 - 0,372.\varphi_3 - 0,602.\varphi_4$$

$$\Psi_3 = 0,602.\varphi_1 - 0,372.\varphi_2 - 0,372.\varphi_3 + 0,602.\varphi_4$$

$$\Psi_4 = 0,372.\varphi_1 - 0,602.\varphi_2 + 0,602.\varphi_3 - 0,372.\varphi_4$$



$$q_1 = 2 \sum_i c_{i1}^2 = 2(c_{11}^2 + c_{21}^2) = 2(0,372^2 + 0,602^2) = 1,000$$

$$q_2 = 2 \sum_i c_{i2}^2 = 2(c_{12}^2 + c_{22}^2) = 2(0,602^2 + 0,372^2) = 1,000$$

Общ заряд на μ -тия атом:

$$\xi_\mu = Z_\mu - q_\mu = Z_\mu - 2 \sum_i c_{i\mu}^2$$

зарядът, с който се зарежда атомът след отдаване на електрони (за С той е +1)

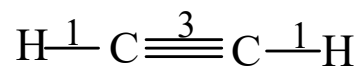
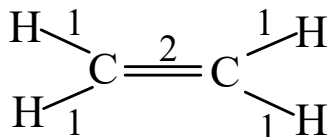
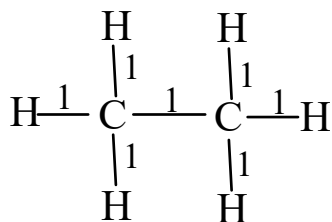
Пример: бутадиен $Z_\mu = 1$ за въглеродни атоми 1, 2, 3 и 4

$$\xi_\mu = 1 - q_\mu \qquad \xi_1 = \xi_2 = 1 - 1 = 0$$

Квантовохимични методи

Порядък и дължина на връзките

Порядъкът на връзка се определя от електронната плътност между атомите, които я образуват.



Според Кулсън, приносът, който електрон заемащ i -тата π -МО внася в електронната плътност на връзката между μ -тия и ν -тия атом се оценява с произведението $c_{i\mu}c_{i\nu}$.

π -порядък на връзките:

$$P_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{i\mu} c_{i\nu}$$

за синглетни системи:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{i\mu} c_{i\nu}$$

Пример: бутадиен

$$\Psi_1 = 0,372.\varphi_1 + 0,602.\varphi_2 + 0,602.\varphi_3 + 0,372.\varphi_4$$

$$\Psi_2 = 0,602.\varphi_1 + 0,372.\varphi_2 - 0,372.\varphi_3 - 0,602.\varphi_4$$

$$\Psi_3 = 0,602.\varphi_1 - 0,372.\varphi_2 - 0,372.\varphi_3 + 0,602.\varphi_4$$

$$\Psi_4 = 0,372.\varphi_1 - 0,602.\varphi_2 + 0,602.\varphi_3 - 0,372.\varphi_4$$

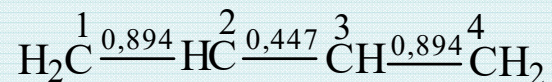
$$P = P_{\sigma} + P_{\pi}$$

$$P_{12} = P_{34} = 1 + 0,894 = 1,894$$

$$P_{23} = 1 + 0,447 = 1,447$$

$$P_{12} = P_{34} = 2 \sum_{i=1}^2 c_{i1} c_{i2} = 2(0,602 \cdot 0,372 + 0,372 \cdot 0,602) = 0,894$$

$$P_{23} = 2 \sum_{i=1}^2 c_{i2} c_{i3} = 2(0,602 \cdot 0,602 - 0,372 \cdot 0,372) = 0,447$$



Квантовохимични методи

Уравнение на Кулсън: връзка между дължината (R) и порядък на връзка.

$$R = 1,517 - \frac{0,182}{1 + 1,05 \frac{1-p}{p}} \text{ \AA}$$

Уравнение на Голубиевски (за ароматни въглеводороди):

$$R = 1,517 - 0,180 \cdot p \text{ \AA}$$

Орбитална енергия в Хюкелово приближение

$$E_i = \int \Psi_i \hat{H} \Psi_i d\tau = \int \left(\sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu} \right) \hat{H} \left(\sum_{\nu} c_{i\nu} \phi_{\nu} \right) = \sum_{\mu} c_{i\mu}^2 \alpha + 2 \sum_{\nu \neq \mu} c_{i\mu} c_{i\nu} \beta$$

пълна Хюкелова енергия: сумира се по всички заети с електрони π -МО

$$E = 2 \sum_i E_i = 2 \sum_i \left(\sum_{\mu} c_{i\mu}^2 \alpha + 2 \sum_{\mu \neq \nu} c_{i\mu} c_{i\nu} \beta \right) = \sum_{\mu} q_{\mu} \alpha + 2 \sum_{\nu \neq \mu} p_{\mu\nu} \beta$$

Квантовохимични методи

Индекс на свободна валентност. Степен на свързване

$$F_{\mu} = n_{max} - n_{\mu}$$

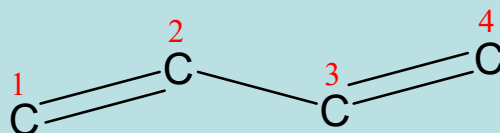
$$\sqrt{3} = 1,732$$

максималната степен на свързване, в която участва един атом

степен на свързване – сума от порядъците на връзките, в които атомът участва

$$n_{\mu} = \sum_{\nu} p_{\mu\nu}$$

Пример: бутадиен



$$F_1 = F_4 = 1,732 - 0,894 = 0,838$$

$$F_2 = F_3 = 1,732 - 1,341 = 0,391$$

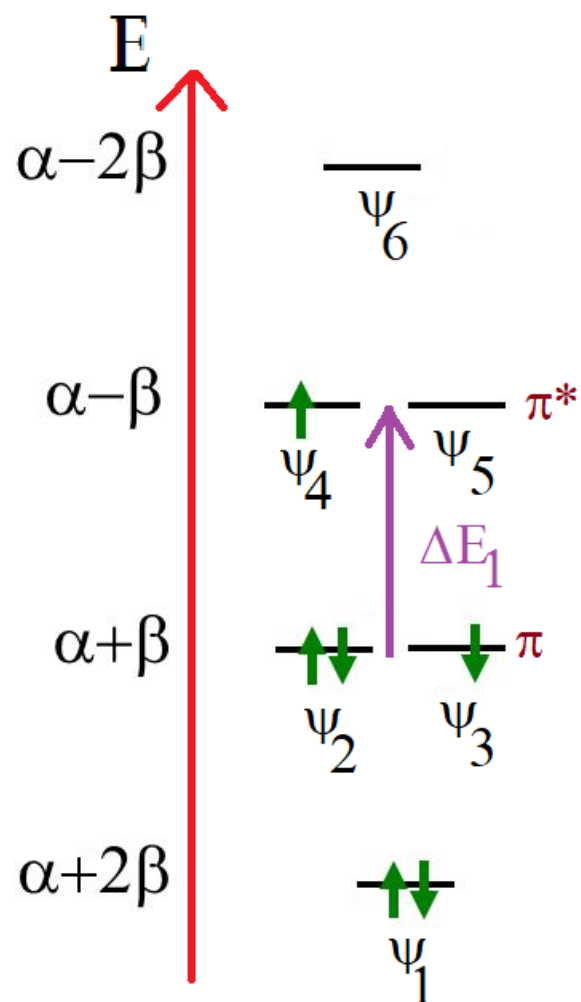
От пълния порядък на връзката, степента на свързване става с три по-голяма, тъй като въглеродният атом образува още три връзки от σ -тип с трите си sp^2 -ХАО.

$$n'_{\mu} = n_{\mu} + 3$$

Квантовохимични методи

Енергия на $\pi \rightarrow \pi^*$ електронни преходи

Бензен:



енергия на първото възбудено състояние:

$$E_1 = 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha + \beta) + \alpha + \beta + \alpha - \beta = 6\alpha + 6\beta$$

енергия на основното състояние:

$$E_\pi = 6\alpha + 8\beta$$

енергия на $\pi \rightarrow \pi^*$ електрония преход:

$$\Delta E_1 = E_1 - E_\pi = -2\beta$$