

За много големи ароматни молекули методът на валентните връзки става почти неприложим, тъй като се появяват много структури, които трябва да вземем под внимание. Това е причината в днешно време да се използва най-вече методът на молекулните орбитали за теоретично изучаване на ароматните молекули. Решаването на уравнението на Шрьодингер за  $i$ -тата МО изисква тя да се преобразува в линейна комбинация от  $2p_x$ -АО ( $2p_x$ -АО на  $\mu$ -тия атом се означава с функцията  $\phi_\mu$ ) на всички въглеродни атоми в  $sp^2$ -хибридно състояние:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{i\mu} \phi_\mu \quad (5.4)$$

За намиране на коефициентите  $c_{i\mu}$  се използват секулярните уравнения от вариационния принцип:

$$\sum_{\mu} c_{\mu} (H_{\mu\nu} - E_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu}) = 0 \quad (5.5)$$

Хамилтонианът при емпиричните методи представлява ефективен едноелектронен оператор, включващ членове, които изразяват взаимодействието на един електрон с останалите електрони и ядрата на атомите. Неговото изписване в явен вид не е необходимо, защото интегралите в уравн. (5.5), в които той е включен, се определят емпирично. Тези интеграли се означават както следва:

– Кулонови интеграли:

$$H_{\mu\mu} = \alpha_{\mu} = \int \phi_{\mu} \hat{H} \phi_{\mu} d\tau;$$

– резонансни (обменни) интеграли:

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu} \hat{H} \phi_{\nu} d\tau;$$

– интеграли на припокриване:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu} \phi_{\nu} d\tau.$$

За  $n$ -въглеродни атома, участващи в  $\pi$ -спрежение секулярните уравнения се записват както следва:

$$\begin{aligned} c_1(\alpha_{11} - E) + c_2(\beta_{12} - E \cdot S_{12}) + \dots + c_n(\beta_{1n} - E \cdot S_{1n}) &= 0, \\ c_1(\beta_{21} - E \cdot S_{21}) + c_2(\alpha_{22} - E) + \dots + c_n(\beta_{2n} - E \cdot S_{2n}) &= 0, \\ c_1(\beta_{n1} - E \cdot S_{n1}) + c_2(\beta_{n2} - E \cdot S_{n2}) + \dots + c_n(\alpha_{nn} - E) &= 0. \end{aligned} \quad (5.6)$$

От уравн. (5.6) изчисляваме коефициентите  $c_{\mu}$ , като за целта решаваме детерминантата, която се нарича *характеристична*:

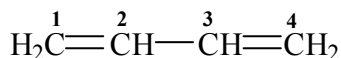
$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - E & \beta_{12} - E.S_{12} & \beta_{13} - E.S_{13} & \dots & \beta_{1n} - E.S_{1n} \\ \beta_{21} - E.S_{21} & \alpha_{22} - E & \beta_{23} - E.S_{23} & \dots & \beta_{2n} - E.S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{n1} - E.S_{n1} & \beta_{n2} - E.S_{n2} & \beta_{n3} - E.S_{n3} & \dots & \alpha_{nn} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (5.7)$$

Развитието на характеристичната детерминанта води до полином от  $n$ -та степен:

$$E^n + a_1 E^{n-1} + a_2 E^{n-2} + \dots + a_{n-1} E + a_n = 0,$$

чийто  $n$  реални корена дават  $n$  стойности за енергията на молекулните орбитали.

За молекулата на бутадиена



секулярните уравнения имат вида:

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

Тъй като молекулата на бутадиена е симетрична, то:

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &= \alpha_{44}, & \beta_{12} &= \beta_{21} = \beta_{34} = \beta_{43}, & S_{12} &= S_{21} = S_{34} = S_{43}, \\ \alpha_{22} &= \alpha_{33}, & \beta_{13} &= \beta_{31} = \beta_{34} = \beta_{42}, & S_{13} &= S_{31} = S_{24} = S_{42}. \end{aligned}$$

## 5.2. Метод на Хюкел

Покажахме, че в  $\pi$ -електронно приближение всеки въглероден атом участва само с една АО, която е ориентирана по начин, подходящ за образуване на  $\pi$ -връзки в органичните молекули. Следователно, за МО сумирането по АО се свежда до сумиране по атоми, което е първото опростяване в метода на Хюкел. Други допускания в този метод са:

1) Кулоновите интеграли на всички въглеродни атоми в молекулата са равни, т.е.

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_N,$$

където индексите  $1, 2, \dots, N$  номерират въглеродните атоми.



**ЕРИХ ХЮКЕЛ** (09.08.1896, Берлин – 16.02.1980, Марбург) Хюкел е немски физик с голям принос в науката, който никога не е печелил Нобелова награда. Хюкел учи в Гьотинген, където завършва през 1914 г. След това той записва физика. Призован е да вземе участие в Първата световна война, като помощник на немската армия в департамента по аеродинамика. След войната завършва обучението си а през 1921 г. завършва дисертацията си (върху X-гау дифракция). През 1922 г. заедно с Дебай работят в Цюрих върху разтварянето на електролитите. Изследването в последствие прераства в теория известна като „Теорията на Дебай и Хюкел“. По време на този период Хюкел публикува някои от неговите изследвания върху квантовомеханичното описание на бензена. В 1937 г. Хюкел става доцент по теоретична физика в Марбург. Той продължава да изпробва своя модел върху други циклични спрегнати системи. Хюкел се пенсионира в 1962 г., като оставя зад гърба си негови студенти, които стават световно известни професори. Методът на Хюкел става един от първите количествени методи за изучаване на спрегнати системи в химията.

Например, в молекулата на бутадиена (виж 5.1) има два вида въглеродни атоми:  $C_1$  и  $C_4$ , които определяме като първични; и  $C_2$  и  $C_3$ , наречени вторични. Съгласно направеното допускане

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4. \quad (5.8)$$

Такова опростяване в някои случаи не може да се обоснове, като при ароматните въглеводороди с нечетен брой въглеродни атоми води до съществено отклонение на резултатите от очакваните.

2) Приема се, че всички резонансни интеграли между съседни въглеродни атоми, например атомите  $\mu$  и  $\nu$  са

$$\beta_{\mu\nu} = \beta, \quad (5.9)$$

а резонансните интеграли между несъседни атоми  $\mu$  и  $\nu$  са равни на нула, т.е.

$$\beta_{\mu\nu} = 0. \quad (5.10)$$

3) Всички атомни орбитали, образуващи  $\pi$ -връзките в спрегнатата система се приемат за ортогонални по двойки. Следователно, всички интеграли на припокриване са равни на нула

$$S_{\mu\nu} = 0, (\mu \neq \nu); \quad S_{\mu\nu} = 1, (\mu = \nu). \quad (5.11)$$

Това допускане, което се прави и в много от вариантите на метода на молекулните орбитали може да не се счита за грубо математическо опростяване. Емпиричните методи не изискват изчисляване на Кулоновите и резонансните интеграли, поради което използването на АО в явен вид (като слейтърови или водородоподобни АО) не е задължително. По-нататък ще бъде показано, че частичното отчитане на неортогоналността (отчитането на интегралите на припокриване в секулярните уравнения) не води до съществено различие в получените резултати.

Предвид на направените допускания секулярните уравнения се трансформират както следва:

$$\begin{aligned}
 c_1(\alpha - E) + c_2\beta + \dots + c_n\beta &= 0, \\
 c_1\beta + c_2(\alpha - E) + \dots + c_n\beta &= 0, \\
 c_1\beta + c_2\beta + \dots + c_n(\alpha - E) &= 0,
 \end{aligned}
 \tag{5.12}$$

с условие, че всички резонансни интегрални  $\beta$  за несъседни атоми са равни на нула. От секулярните уравн. (5.12) произлиза следната характеристична детерминанта:

$$\begin{vmatrix}
 \alpha - E & \beta & \beta & \dots & \beta \\
 \beta & \alpha - E & \beta & \dots & \beta \\
 \beta & \beta & \alpha - E & \dots & \beta \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\
 \beta & \beta & \beta & \dots & \alpha - E
 \end{vmatrix} = 0.
 \tag{5.13}$$

За да приеме по-опростен вид характеристичната детерминанта, всеки нейн елемент се разделя на  $\beta$  и се полага

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = x,
 \tag{5.14}$$

тогава се получава

$$\begin{vmatrix}
 x & 1 & 1 & \dots & 1 \\
 1 & x & 1 & \dots & 1 \\
 1 & 1 & x & \dots & 1 \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\
 1 & 1 & 1 & \dots & x
 \end{vmatrix} = 0.
 \tag{5.15}$$

С други думи, всички елементи по главния диагонал са равни на  $x$ , а извъндиагоналните елементи – нули или единици. Ако развием характеристичната детерминанта (5.15) се получава полином от  $n$ -та степен ( $n$ - брой АО, участващи в образуването на  $\pi$ -скелета на молекулата)

$$x^n + a_1x^{n-1} + a_2x^{n-2} + \dots + a_{n-1}x + a_n = 0.
 \tag{5.16}$$

Съгласно субституция (5.14) корените на полинома (5.16)

$x_1, x_2, x_3 \dots x_n$  дават  $n$  стойности за енергиите на  $\pi$ -МО:

$$E_1 = \alpha - \beta.x_1; E_2 = \alpha - \beta.x_2; \dots E_n = \alpha - \beta.x_n.
 \tag{5.17}$$

Резонансният интеграл  $\beta$  е отрицателна величина, а Кулоновият  $\alpha$ -положителна, равна на енергията на изолиран въглероден атом. Следователно, отрицателните корени на полинома (5.16) съответстват

на  $\pi$ -МО с по-ниска енергия от енергията на изолиран въглероден атом. Тези орбитали са *свързващите*  $\pi$ -МО. Положителните корени на полинома (5.16) съответстват на състояния с по-висока енергия от енергията на изолиран въглероден атом. На тези енергетични състояния съответстват *антисвързващи*  $\pi$ -МО.

За определяне на коефициентите пред АО в  $i$ -тата  $\pi$ -МО ( $\Psi_i$ ) коренът на полинома (5.16)  $x_i$  се замества в секулярните уравнения и получената система се решава спрямо  $c_1, c_2, \dots$

$$\begin{aligned} c_1 \cdot x_i + c_2 + \dots + c_n &= 0, \\ c_1 + c_2 \cdot x_i + \dots + c_n &= 0, \\ c_1 + c_2 + \dots + c_n \cdot x_i &= 0. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Системата (5.18) съдържа  $n$  уравнения и  $n$  неизвестни коефициента. Тъй като едно от уравненията е определено от останалите, за да се намерят всички коефициенти е необходимо още едно уравнение. То се получава от условието за нормировка на вълновата функция  $\Psi_i$ , т.е.

$$\int \Psi_i^2 d\tau = \int \left( \sum_{\mu} c_{\mu} \phi_{\mu} \right)^2 d\tau = \sum_{\mu} c_{\mu}^2 \int \phi_{\mu}^2 d\tau + \sum_{\mu \neq \nu} c_{\mu} c_{\nu} S_{\mu\nu} = 1. \quad (5.19)$$

Съгласно допускане 3) в метода на Хюкел последният член в уравн. (5.19) е нула. Всяка АО  $\phi_{\mu}$  е нормирана към единица, откъдето следва,

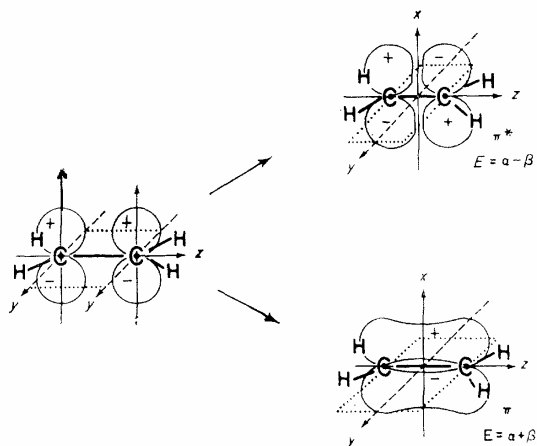
че  $\int \phi_{\mu}^2 d\tau = 1$ . В такъв случай

$$\sum_{\mu} c_{\mu}^2 = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + \dots + c_n^2 = 1. \quad (5.20)$$

От уравн. (5.18) и (5.20) еднозначно могат да се определят всички коефициенти на АО в  $i$ -тата  $\pi$ -МО. По този начин се изчисляват коефициентите пред АО в останалите  $\pi$ -МО.

### 5.2.1. Етилен

Тъй като двата въглеродни атома в молекулата на етилена са в  $sp^2$ -хибридно състояние, то всеки от тях съдържа по една нехибридирана  $2p_x$ -АО, която се разглежда в  $\pi$ -електронно приближение. Те образуват  $\pi$ -връзката в етилена. При линейна комбинация на  $2p_x$ -АО се получават две  $\pi$ -МО (фиг. 5.1).



Фиг. 5.1.  $\pi$ -Молекулни орбитали на етилена

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2, \quad (5.21)$$

където  $\phi_1$  и  $\phi_2$  са  $2p_x$ -АО на въглеродните атоми.

Етиленът е най-простата органична  $\pi$ -електронна система, която е изградена от два  $\pi$ -електрона. За нея секулярните уравнения са две с два неизвестни коефициента:

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - E.S_{12}) &= 0, \\ c_1(H_{21} - E.S_{21}) + c_2(H_{22} - E) &= 0. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Съгласно допусканията в метода на Хюкел, тези уравнения се преобразуват както следва:

$$\begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2.\beta &= 0, \\ c_1.\beta + c_2(\alpha - E) &= 0. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Ако се използва субституцията от уравн. (5.14) се получава

$$\begin{aligned} c_1.x + c_2 &= 0, \\ c_1 + c_2.x &= 0 \end{aligned} \quad (5.24)$$

или характеристичната детерминанта е:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (5.25)$$

Развитието на последната води до уравнението:

$$x^2 - 1 = 0, \quad (5.26)$$

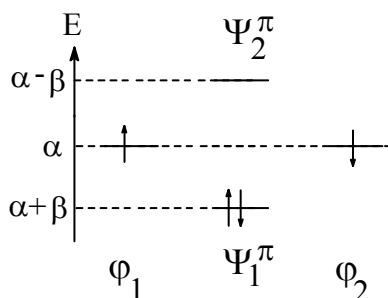
с корени

$$x_1 = -1 \quad \text{и} \quad x_2 = 1. \quad (5.27)$$

Двата корена  $x_1$  и  $x_2$  съответстват на енергиите:

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha - \beta, x_1 = \alpha + \beta, \\ E_2 &= \alpha - \beta, x_2 = \alpha - \beta, \end{aligned} \quad (5.28)$$

които са енергия на свързващата  $\pi$ -МО ( $E_1$ ) и енергия на антисвързващата  $\pi$ -МО ( $E_2$ ) в молекулата на етилена. В основно състояние, на свързващата молекулна орбитала се разполагат двата  $\pi$ -електрона, които са с противоположни спинове (фиг. 5.2, формите на  $\pi$ -МО са илюстрирани на фиг. 5.1).



Фиг. 5.2. Диаграма на  $\pi$ -молекулните орбитали на етилена

В такъв случай  $\pi$ -електронната енергия ( $E_\pi$ ) представлява удвоената енергия на свързващата  $\pi$ -МО (за двата  $\pi$ -електрона)

$$E_\pi = 2 \cdot E_1 = 2\alpha + 2\beta. \quad (5.29)$$

Вижда се, че  $E_\pi$  е  $2\beta$  пъти по-ниска от удвоената енергия на изолирана  $2p_x$ -АО на въглеродния атом.

Коефициентите пред АО в  $\pi$ -МО се намират чрез заместване на корена  $x_1 = -1$  в урavn. (5.24). Получаваме системата:

$$\begin{aligned} -c_1 + c_2 &= 0, \\ c_1 - c_2 &= 0. \end{aligned} \quad (5.30)$$

От урavn. (5.30) следва, че  $c_1 = c_2$ . За да намерим стойността на  $c_1$  изхождаме от условието за нормировка на вълновата функция  $\Psi$  от урavn. (5.21).

$$\int \Psi^2 d\tau = \int (c_1 \cdot \varphi_1 + c_2 \cdot \varphi_2)^2 d\tau = 1 \quad (5.31)$$

или

$$c_1^2 \int \varphi_1^2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \varphi_1 \cdot \varphi_2 d\tau + c_2^2 \int \varphi_2^2 d\tau = 1. \quad (5.32)$$

Тъй като всяка от двете  $2p_x$ -АО е нормирана към единица

$$\int \varphi_1^2 d\tau = \int \varphi_2^2 d\tau = 1. \quad (5.33)$$

Спрямо допускане 3) в метода на Хюкел

$$S = \int \varphi_1 \cdot \varphi_2 d\tau = 0 \quad (5.34)$$

или уравн. (5.32) свеждаме до

$$c_1^2 + c_2^2 = 1. \quad (5.35)$$

Като краен резултат получаваме

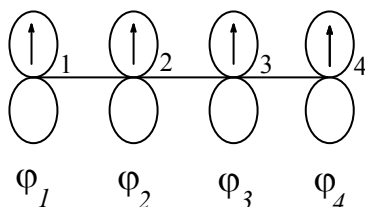
$$c_1 + c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (5.36)$$

По същия начин за антисвързващата  $\pi$ -МО ( $x_2=1$ ) се получава, че  $c_1 = -c_2$  и  $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ , и  $c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ . Тогава, за свързващата и антисвързващата  $\pi$ -МО на етилена се получават линейните комбинации:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2), \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2). \end{aligned} \quad (5.37)$$

### 5.2.2. Бутадиен

При всеки от четирите въглеродни атома в молекулата на бутадиена има по една нехибризирана  $2p_x$ -АО, всяка с по един електрон.





Следователно, всяка от  $\pi$ -молекулярните орбитали на бутадиена представлява линейна комбинация от четири  $2p_x$ -АО, например:

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4. \quad (5.38)$$

В Хюкелово приближение секулярните уравнения са:

$$\begin{aligned} c_1(\alpha_{11} - E) + c_2(\beta_{12} - E.S_{12}) + c_3(\beta_{13} - E.S_{13}) + c_4(\beta_{14} - E.S_{14}) &= 0, \\ c_1(\beta_{21} - E.S_{21}) + c_2(\alpha_{22} - E) + c_3(\beta_{23} - E.S_{23}) + c_4(\beta_{24} - E.S_{24}) &= 0, \\ c_1(\beta_{31} - E.S_{31}) + c_2(\beta_{32} - E.S_{32}) + c_3(\alpha_{33} - E) + c_4(\beta_{34} - E.S_{34}) &= 0, \\ c_1(\beta_{41} - E.S_{41}) + c_2(\beta_{42} - E.S_{42}) + c_3(\beta_{43} - E.S_{43}) + c_4(\alpha_{44} - E) &= 0 \end{aligned} \quad (5.39)$$

или

$$\begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2.\beta + c_3.0 + c_4.0 &= 0, \\ c_1.\beta + c_2(\alpha - E) + c_3.\beta + c_4.0 &= 0, \\ c_1.0 + c_2.\beta + c_3(\alpha - E) + c_4.\beta &= 0, \\ c_1.0 + c_2.0 + c_3.\beta + c_4(\alpha - E) &= 0. \end{aligned} \quad (5.40)$$

За да намерим енергиите на четирите  $\pi$ -МО на бутадиена решаваме детерминантата:

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0 \quad (5.41)$$

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

$$\Delta = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (5.42)$$

Развитието на детерминантата  $\Delta$  води до получаване на следното биквадратно уравнение:

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0, \quad (5.43)$$

чийто корени са  $x_1 = -1,618$ ;  $x_2 = -0,618$ ;  $x_3 = 0,618$  и  $x_4 = 1,618$ . Съгласно субституцията от уравн. (5.14) се получават четири израза за енергиите на всички  $\pi$ -МО

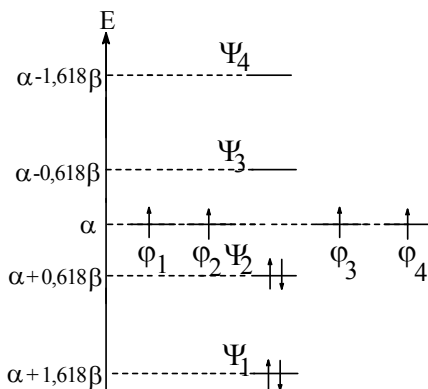
$$E_1 = \alpha - \beta.x_1 = \alpha + 1,618.\beta,$$

$$E_2 = \alpha - \beta \cdot x_2 = \alpha + 0,618 \cdot \beta, \quad (5.44)$$

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

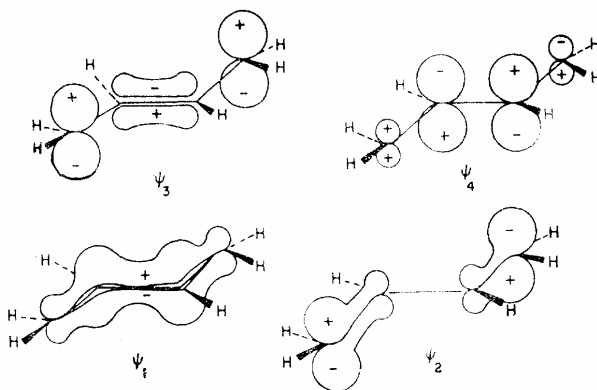
$$E_4 = \alpha - \beta \cdot x_4 = \alpha - 1,618 \cdot \beta.$$

Енергетичните нива, отговарящи на  $\pi$ -МО са разположени симетрично по отношение на енергията на изолиран въглероден атом ( $\alpha$ ), което е следствие от биквадратния характер на уравн. (5.43).



Фиг. 5.3. Диаграма на  $\pi$ -молекулните орбитали на бутадиена

Първите две  $\pi$ -МО  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  са свързващи с енергии съответно  $E_1$  и  $E_2$ , а другите две  $\Psi_3$  и  $\Psi_4$  са антисвързващи с енергии  $E_3$  и  $E_4$ . Формата на орбиталите е представена на фиг. 5.4.



Фиг. 5.4. Форма на  $\pi$ -МО на бутадиена

Четириите  $\pi$ -електрона се разполагат по два с противоположни спинове на всяка свързваща орбитала  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ . Следователно,  $\pi$ -електронната енергия в молекулата на бутадиена пресмятаме като удвоена сума от енергиите на двете свързващи  $\pi$ -МО, т.е.

$$E_\pi = 2(\alpha + 1,618\beta) + 2(\alpha + 0,618\beta) = 4\alpha + 4,472\beta. \quad (5.45)$$

За да намерим коефициентите пред  $2p_x$ -АО в  $\pi$ -МО заместваме една по една стойностите на енергията в урвн. (5.40) или за първата МО ( $\Psi_1$ ) директно коренът  $x_1 = -1,618$  заместваме в секулярните уравнения, при което се получава:

$$\begin{aligned} -1,618.c_1 + 1.c_2 + 0.c_3 + 0.c_4 &= 0, \\ 1.c_1 - 1,618.c_2 + 1.c_3 + 0.c_4 &= 0, \\ 0.c_1 + 1.c_2 - 1,618.c_3 + 1.c_4 &= 0, \\ 0.c_1 + 0.c_2 + 1.c_3 - 1,618.c_4 &= 0. \end{aligned} \tag{5.46}$$

Заедно с тези уравнения, за еднозначно определяне на коефициентите в  $\Psi_1$  се използва условието за нормировка на вълновата функция ( $\pi$ -МО)

$$\int \Psi^2 dt = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1. \tag{5.47}$$

След решаване на урвн. (5.46) и (5.47) спрямо коефициентите  $c_1, c_2, c_3$  и  $c_4$  получаваме:

$$c_1 = c_4 = 0,372 \quad \text{и} \quad c_2 = c_3 = 0,602.$$

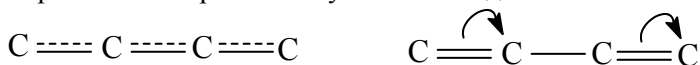
Ако тези операции повторим за всички  $\pi$ -МО крайният резултат е:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= 0,372.\varphi_1 + 0,602.\varphi_2 + 0,602.\varphi_3 + 0,372.\varphi_4, \\ \Psi_2 &= 0,602.\varphi_1 + 0,372.\varphi_2 - 0,372.\varphi_3 - 0,602.\varphi_4, \\ \Psi_3 &= 0,602.\varphi_1 - 0,372.\varphi_2 - 0,372.\varphi_3 + 0,602.\varphi_4, \\ \Psi_4 &= 0,372.\varphi_1 - 0,602.\varphi_2 + 0,602.\varphi_3 - 0,372.\varphi_4. \end{aligned} \tag{5.48}$$

От урвн. (5.48) и фиг. 5.4 виждаме, че колкото по-голям е квадратът на коефициента пред съответната АО, толкова по-голямо е нейното участие в  $\pi$ -МО, т.е. толкова с по-голям размер е означена електронната плътност върху тази АО на фиг. 5.4.

### 5.2.3. Енергия на делокализация

Ако в бутадиена двойните връзки бяха самостоятелни, т.е. не спрегнати,  $\pi$ -електронната енергия  $E_\pi$  на бутадиена би трябвало да бъде удвоената  $\pi$ -електронна енергия на етилена, или  $4\alpha + 4\beta$ . Както виждаме от урвн. (5.45)  $\pi$ -електронната енергия на бутадиена е с  $0,472\beta$  по-ниска от  $E_\pi$  на две изолирани двойни връзки. Това понижение на енергията на четирите  $\pi$ -електрона при бутадиена се дължи на делокализацията им между всички въглеродни атоми. Тази разлика в енергиите се нарича *енергия на делокализация* ( $E_{дел}$ ). Тя е мярка за стабилизацията на молекулата в резултат на спрежение на двойните връзки и се изразява визуално по следния начин:

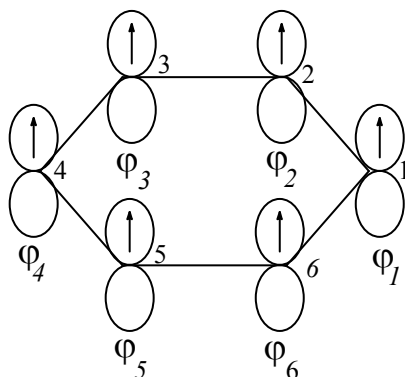


Ако енергията на делокализация се раздели на броя на  $\pi$ -електроните се получава т. нар. *специфична енергия на делокализация*, която за бутадиена е:

$$E_{\text{дел}}^{\text{бут}} = \frac{0,472\beta}{4} = 0,118\beta. \quad (5.49)$$

#### 5.2.4. Бензен

Ароматните съединения представляват важен клас органични съединения, при които делокализацията на  $\pi$ -електроните определя тяхната химична реактивоспособност. Бензенът, аналогично на бутадиена притежава набор от  $\sigma$ -МО, образувани при припокриване на  $sp^2$ -ХАО на въглеродните атоми с шест  $1s$ -АО на водородните атоми. Шестте нехибридизирани  $2p_x$ -АО (всяка с по един електрон) на въглеродните атоми образуват шест  $\pi$ -МО, които са антисиметрични по отношение на отразяване в молекулната равнина на бензена – фиг.5.5.



**Фиг. 5.5.** Нехибридизирани  $2p_x$ -АО на въглеродните атоми в бензена

Високата симетрия на бензеновата молекула позволява да определим вида на  $\pi$ -МО, без при това да се решават секулярните уравнения. Обаче, за да изведем количествени зависимости на енергиите на  $\pi$ -МО от интегралите  $\alpha$  и  $\beta$  тези уравнения трябва да се решат.

$$\begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2\beta + c_3\cdot 0 + c_4\cdot 0 + c_5\cdot 0 + c_6\beta &= 0, \\ c_1\beta + c_2(\alpha - E) + c_3\beta + c_4\cdot 0 + c_5\cdot 0 + c_6\cdot 0 &= 0, \\ c_1\cdot 0 + c_2\beta + c_3(\alpha - E) + c_4\beta + c_5\cdot 0 + c_6\cdot 0 &= 0, \end{aligned} \quad (5.50)$$

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

или характеристичната детерминанта е:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0, \quad (5.51)$$

където съгласно субституцията  $\frac{\alpha - E}{\beta}$  се получава

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (5.52)$$

Детерминантата (5.52) свеждаме до решаване на полинома:

$$x^6 + 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0 \quad (5.53)$$

който има шест реални решения (корена):

$$x_1 = -2, x_2 = -1, x_3 = -1, x_4 = 1, x_5 = 1, x_6 = 2. \quad (5.54)$$

Наличието на две двойки еднакви решения ( $x_2 = x_3 = -1$  и  $x_4 = x_5 = 1$ ) означава, че в бензена има две двойки изродени по енергия  $\pi$ -МО (фиг. 5.6, по-долу). Това води до неопределеност при изчисляване на коефициентите  $c_1, c_2, \dots, c_6$ , доколкото за изродени орбитали не съществува единствен набор от коефициенти. По алгоритъма показан за етилена и бутадиена с подходящи набори от коефициенти за шестте  $\pi$ -МО получаваме уравненията:

$$E_1 = \alpha + 2\beta, \Psi_1^\pi = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_{2p_x,1} + \varphi_{2p_x,2} + \varphi_{2p_x,3} + \varphi_{2p_x,4} + \varphi_{2p_x,5} + \varphi_{2p_x,6}), \quad (5.55)$$

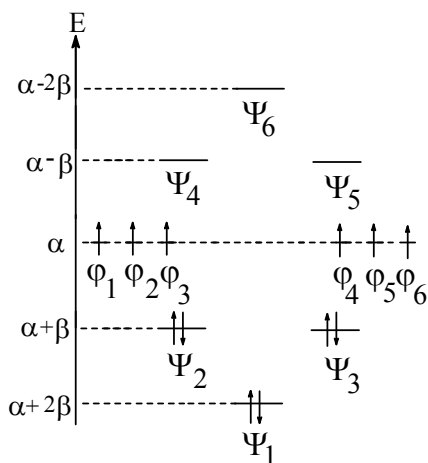
$$E_2 = \alpha + \beta, \Psi_2^\pi = \frac{1}{2}(\varphi_{2p_x,1} + \varphi_{2p_x,2} - \varphi_{2p_x,4} - \varphi_{2p_x,5}), \quad (5.56)$$

$$E_3 = \alpha + \beta, \Psi_3^\pi = \frac{1}{\sqrt{12}}(\varphi_{2p_x,1} - \varphi_{2p_x,2} - 2\varphi_{2p_x,3} - \varphi_{2p_x,4} + \varphi_{2p_x,5} - 2\varphi_{2p_x,6}), \quad (5.57)$$

$$E_4 = \alpha - \beta, \Psi_4^\pi = \frac{1}{2}(\varphi_{2p_x,1} - \varphi_{2p_x,2} + \varphi_{2p_x,4} - \varphi_{2p_x,5}), \quad (5.58)$$

$$E_5 = \alpha - \beta, \Psi_5^\pi = \frac{1}{\sqrt{12}}(\varphi_{2p_x,1} + \varphi_{2p_x,2} - 2\varphi_{2p_x,3} + \varphi_{2p_x,4} + \varphi_{2p_x,5} - 2\varphi_{2p_x,6}), \quad (5.59)$$

$$E_6 = \alpha - 2\beta, \Psi_6^\pi = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_{2p_x,1} - \varphi_{2p_x,2} + \varphi_{2p_x,3} - \varphi_{2p_x,4} + \varphi_{2p_x,5} - \varphi_{2p_x,6}). \quad (5.60)$$



**Фиг. 5.6.** Молекулна диаграма на  $\pi$ -МО на бензена

Шестте  $\pi$ -електрона на бензена се разполагат на  $\pi$ -МО като се спазват правилата на Хунд и принципът на Паули. Пълната  $\pi$ -електронна енергия на бензена ( $E_\pi$ ) представлява сума от енергиите на шестте електрона (разположени по два на  $\pi$ -МО  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$  и  $\Psi_3$ ).

$$E_\pi = 2(E_1 + E_2 + E_3) = 6\alpha + 8\beta. \quad (5.61)$$

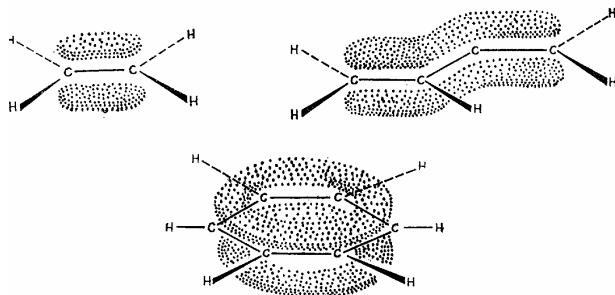
Сравнявайки  $\pi$ -електронната енергия на бензена с тази на три локализирани двойни връзки ( $6\alpha + 6\beta$ ), например утроената  $\pi$ -електронна енергия на етилена се получава, че енергията на делокализация на бензена е доста висока

$$E_{\text{дел}}^{\text{бензен}} = 2\beta. \quad (5.62)$$

Значителната стабилизация на молекулата на бензена в следствие на делокализацията обяснява високата му химична инертност. За разлика от алкените, той не реагира с бромна вода или разтвор на калиев

перманганат при стайна температура. Трудно встъпва в заместителни и присъединителни реакции, въпреки силно ненаситения си характер.

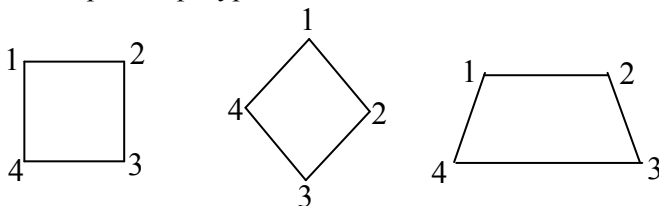
Качествена картина на разпределението на  $\pi$ -електронната плътност в етилена, бутадиена и бензена е показана на фиг. 5.7.



**Фиг. 5.7.** Разпределение на  $\pi$ -електронната плътност в етилен, бутадиен и бензен

### 5.2.5. Топологични свойства на молекулите. Топологични матрици

Би могло да предположим, че свойствата на една молекула зависят от последователността на свързване на атомите в нея, а не от дължината на връзките, валентните ъгли и др. Тази последователност определя т. нар. *топология* на молекулата. Например, ако номерираме последователно върховете на квадрат, ромб и трапец се вижда, че те са различни геометрични фигури, но с еднаква топология.



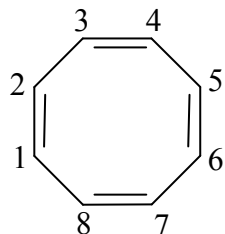
Установено е, че молекули, които имат еднаква топология, дори изградени от различни атоми много често имат еднакви или подобни физични свойства. Например, с еднаква топология са нафтадена и хинолина



които имат подобни УВ-спектри.

Съгласно направените приближения в теорията на Хюкел се отчитат само топологичните фактори на една молекула, без при това да се взема под внимание нейната геометрия. Пренебрегването на

молекулната геометрия следва от факта, че обменните (резонансните) интеграли между несъседни атоми не се отчитат, а се отчитат само най-силните взаимодействия, които са между съседни атоми. С други думи, характеристичната детерминанта на  $\pi$ -спрегнатите системи е достатъчно информативна за топологията на молекулата. Например, детерминантата за октатетраена, която произтича от съответните секулярни уравнения се записва както следва:



	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	$x$

$(5.63)$

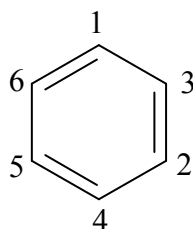
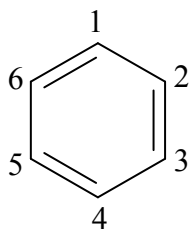
Тъй като детерминантата (5.63) отразява единствено топологията на октатетраена тя се нарича *топологична матрица*. Недиagonalните елементи на топологичната матрица са равни на нула или единица. Недиagonalният елемент  $a_{\mu\nu}$  е единица, ако  $\mu$  и  $\nu$  са съседни атоми (сравняват се два по два атома – колона със стълб) и нула, ако те са несъседни, т.е.

$$a_{\mu\nu} = \begin{cases} 1, & \text{ако } \mu \text{ и } \nu \text{ са съседни} \\ 0, & \text{ако } \mu \text{ и } \nu \text{ не са съседни} \end{cases} \quad (5.64)$$

Корените на топологичната матрица са нейни *собствени стойности*, а молекулните орбитали, които съответстват на корените – *собствени вектори* на матрицата.

Номерацията на атомите в молекулата не се отразява на нейното физично състояние и на резултатите от квантовохимичните изчисления. При промяна на номерацията на атомите в една молекула се получават топологични матрици, които са идентични. Например, за молекулата на бензена, за две различни номерации на въглеродните атоми





топологичните матрици изглеждат:

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \quad \text{и} \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} x & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & x & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}.$$

Ако третият и вторият стълб в  $\Delta_2$  се разменят се получава нова матрица  $\Delta_2'$ :

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

Ако в  $\Delta_2'$  се разменят вторият и третият ред се получава матрицата  $\Delta_2''$ :

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

Последната матрица  $\Delta_2''$  е идентична на матрицата  $\Delta_1$ . Размяната става първо на стълбове, а след това на редове, с номера каквито са номерата на

различаващите се по номерация въглеродни атоми в двете еквивалентни структури на бензеновата молекула. В случая въглеродни атоми 2 и 3.

### 5.2.6. Заряд на атомите

Електронната плътност дефинираме като вероятността за намиране на електрон в определена част от пространството или в елементарния обем  $d\tau = dx dy dz$ . Тъй като тази вероятност е равна на  $\Psi^2 d\tau$ , то за  $i$ -тата  $\pi$ -МО,  $\Psi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu}$ :

$$\Psi_i^2 d\tau = \left( \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu} \right)^2 = \sum_{\mu} c_{i\mu}^2 \phi_{\mu}^2 d\tau + \sum_{\mu \neq \nu} c_{i\mu} \cdot c_{i\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} d\tau. \quad (5.65)$$

Квадратът на коефициента  $c_{i\mu}$  определя т. нар. *частична електронна плътност* върху  $\mu$ -тата АО. Следователно, общата  $\pi$ -електронна плътност на  $\mu$ -тия атом представлява сума от частичните електронни плътности на всички заети с електрони  $\pi$ -МО

$$q_{\mu} = \sum_i n_i c_{i\mu}^2. \quad (5.66)$$

Ето защо  $q_{\mu}$  се нарича  *$\pi$ -електронен заряд* на атома  $\mu$ ;  $n_i$  е броят на електроните върху  $i$ -тата  $\pi$ -МО. Тъй като сумирането се извършва по заетите с електрони  $\pi$ -МО, свободните  $\pi$ -МО не се вземат под внимание в уравн. (5.66) (за тях  $n_i = 0$ ). За молекули със затворени електронни конфигурации (в синглетно състояние)

$$q_{\mu} = 2 \sum_i c_{i\mu}^2. \quad (5.67)$$

Числото 2 в уравн. (5.67) показва, че на всяка заета с електрони  $\pi$ -МО се намират два електрона. По уравн. (5.67) можем да изчислим  $\pi$ -електронните заряди на първия (1) и втория (2) въглероден атом в бутадиена. Вторият (2) и третият (3) както първият (1) и четвъртият (4) въглероден атом в бутадиена са еквивалентни, следователно  $q_3 = q_2$  и  $q_1 = q_4$ .

$$q_1 = 2 \sum_i c_{i1}^2 = 2(c_{11}^2 + c_{21}^2) = 2(0,372^2 + 0,602^2) = 1,000, \quad (5.68)$$

$$q_2 = 2 \sum_i c_{i2}^2 = 2(c_{12}^2 + c_{22}^2) = 2(0,602^2 + 0,372^2) = 1,000. \quad (5.69)$$

При образуване на  $\pi$ -електронната система атомите отдават електрон и се зареждат с положителен заряд  $Z_\mu$ . За всеки атом  $Z_\mu$  е равен по абсолютна стойност на отдадените  $\pi$ -електрони. Тогава, общият заряд на  $\mu$ -тия атом от молекулата е

$$\xi_\mu = Z_\mu - q_\mu = Z_\mu - 2 \sum_i c_{i\mu}^2, \quad (5.70)$$

където  $\xi_\mu$  се нарича още *остатъчен заряд* на  $\mu$ -тия атом. Тъй като въглеродният атом в органичните съединения отдава един електрон за образуване на  $\pi$ -системата, то  $Z_\mu = 1$ , и

$$\xi_\mu = 1 - q_\mu. \quad (5.71)$$

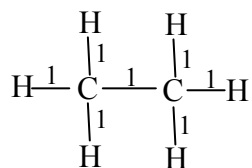
В молекулата на бутадиена остатъчните заряди на въглеродните атоми са

$$\xi_1 = \xi_2 = 1 - 1 = 0. \quad (5.72)$$

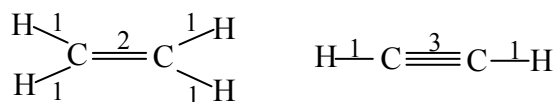
Зарядите на атомите в една молекула са важни определители на вида на реакциите, в които встъпват молекулите. Например, частичен положителен заряд при въглеродния атом показва, че този атом се атакува лесно от нуклеофилни частици. Частичен отрицателен заряд на въглеродния атом показва, че той се атакува лесно от електрофилни частици. При това колкото по-големи по абсолютна стойност са тези заряди, толкова склонността за атака е по-голяма.

### 5.2.7. Порядък и дължина на връзките

Порядъкът на една връзка се определя от електронната плътност между атомите, които я образуват. За прости  $\sigma$ -връзки порядъкът е единица. Например при етана порядъкът на C-C връзката и този на всички C-H връзки е 1 (връзката се отбелязва с една валентна черта).



Двойните и тройните връзки, които не участват в спрежение имат порядък съответно две и три. Например, етилен и етин.



Съвсем различен е порядъкът на връзките в спрегнатите системи. Вследствие на силната делокализация на  $\pi$ -електроните в такива системи порядъкът не е цяло число, а дробно: по-малко от две (за спрегнати двойни връзки), и по-малко от три (за спрегнати тройни връзки).

Съгласно теорията на Кулсън, приносят, който електрон заемащ  $i$ -тата  $\pi$ -МО внася в електронната плътност на връзката между  $\mu$ -тия и  $\nu$ -тия атом се оценява с произведението  $c_{i\mu}c_{i\nu}$  ( $c_{i\mu}$  и  $c_{i\nu}$  са коефициентите пред АО на  $\mu$ -тия и  $\nu$ -тия атом).

Ако разгледаме само  $\pi$ -МО на една спрегната система се изчислява т. нар.  $\pi$ -порядък на връзките. За връзката между атоми  $\mu$  и  $\nu$  той се изразява както следва

$$p_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{i\mu} c_{i\nu}, \quad (5.73)$$

като сумирането се извършва отново само по заетите с  $n$  електрона  $\pi$ -МО. Ако  $\pi$ -системата е диамагнитна, т.е. всички електрони са сдвоени уравн. (5.73) се преобразува в

$$p_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{i\mu} c_{i\nu}. \quad (5.74)$$

За порядъка на връзките в бутадиена

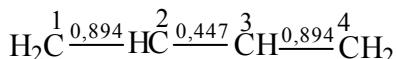


се получава

$$p_{12} = 2 \sum_{i=1}^2 c_{i1} c_{i2} = 2(0,602 \cdot 0,372 + 0,372 \cdot 0,602) = 0,894, \quad (5.75)$$

$$p_{23} = 2 \sum_{i=1}^2 c_{i2} c_{i3} = 2(0,602 \cdot 0,602 - 0,372 \cdot 0,372) = 0,447. \quad (5.76)$$

От еквивалентността на въглеродните атоми 1 и 2; и 3 и 4 следва, че  $p_{12} = p_{34}$ . Следователно, за молекулата на бутадиена в предвид на уравн. (5.75) и (5.76), вместо  $\pi$ -връзките най-често записваме  $\pi$ -порядъка.



Пълният порядък на една връзка представлява сума от нейния  $\sigma$ - и  $\pi$ -порядък, т.е.

$$p = p_{\sigma} + p_{\pi}, \quad (5.77)$$

където  $\sigma$ -порядъкът се намира по същия начин както и  $p_\pi$ , т.е. сумирането се извършва по  $\sigma$ -МО. Валентната чертичка във формулата на бутадиена показва, че между всички въглеродни атоми  $p_\sigma = 1$ , тогава

$$\begin{aligned} p_{12} = p_{34} &= 1 + 0,894 = 1,894, \\ p_{23} &= 1 + 0,447 = 1,447. \end{aligned} \quad (5.78)$$

Порядъкът на връзките корелира с тяхната дължина. Например, сравнявайки дължините на С-С връзките в бензен ( $1,397 \overset{\circ}{\text{Å}}$ ), етилен ( $1,335 \overset{\circ}{\text{Å}}$ ) и етин ( $1,200 \overset{\circ}{\text{Å}}$ ) с порядъка на връзките, който е съответно  $1,667$ ;  $2,000$  и  $3,000$  се вижда, че между тях съществува обратнопропорционална зависимост. Кулсън извежда уравнение, което свързва дължината на една връзка ( $R$ ) с нейния порядък

$$R = 1,517 - \frac{0,182}{1 + 1,05 \frac{1-p}{p}} \cdot \overset{\circ}{\text{Å}} \quad (5.79)$$

По-късно Кулсън и Голубиевски предлагат по-проста зависимост, която за ароматни съединения дава добри резултати.

$$R = 1,517 - 0,180 \cdot p \cdot \overset{\circ}{\text{Å}} \quad (5.80)$$

За връзки от вида С-Х, където Х е хетероатом (N, O др.) са известни линейни зависимости между дължини и порядъци. Така например за бензеновите производни са предложени зависимостите

$$R_{CN} = 1,451 - 0,180 \cdot p_{CN} \cdot \overset{\circ}{\text{Å}} \quad (5.81)$$

$$R_{CO} = 1,410 - 0,180 \cdot p_{CO} \cdot \overset{\circ}{\text{Å}} \quad (5.82)$$

От своя страна, орбиталната и пълната Хюкелова енергия може да изразим чрез  $\pi$ -зарядите и порядъците на връзките. Орбиталната енергия в Хюкелово приближение е равна на

$$E_i = \int \Psi_i \hat{H} \Psi_i d\tau = \int \left( \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu} \right) \hat{H} \left( \sum_{\nu} c_{i\nu} \phi_{\nu} \right) = \sum_{\mu} c_{i\mu}^2 \alpha + 2 \sum_{\nu \neq \mu} c_{i\mu} c_{i\nu} \beta, \quad (5.83)$$

а пълната Хюкелова енергия се получава чрез сумиране по всички заети с електрони  $\pi$ -МО

$$E = 2 \sum_i E_i = 2 \sum_i \left( \sum_{\mu} c_{i\mu}^2 \alpha + 2 \sum_{\mu \neq \nu} c_{i\mu} c_{i\nu} \beta \right) = \sum_{\mu} q_{\mu} \alpha + 2 \sum_{\nu \neq \mu} p_{\mu\nu} \beta. \quad (5.84)$$

### 5.2.8. Индекс на свободна валентност. Степен на свързване

Съществува още една величина, която е съществена за определяне на реактивоспособността на молекулите. Това е т.нар. *индекс на свободна валентност*  $F_{\mu}$ . Той се намира по уравнението:

$$F_{\mu} = n_{max} - n_{\mu}, \quad (5.85)$$

където  $n_{max}$  представлява число (равно на  $\sqrt{3} = 1,732$ ), показващо максималната степен на свързване, в която участва един атом. Числото  $n_{\mu}$  се нарича *степен на свързване* и е сума от порядъците на връзките, в които участва  $\mu$ -тия атом

$$n_{\mu} = \sum_v^n p_{\mu v}. \quad (5.86)$$

При бутадиена

$$F_1 = F_4 = 1,732 - 0,894 = 0,838, \\ F_2 = F_3 = 1,732 - 1,341 = 0,391.$$

Обикновено, стойността на  $F$  за въглероден атом в ароматните молекули е  $0,4$ , а на въглероден атом в свободен радикал, в който несдвоен електрон принадлежи практически на един атом  $F \approx 1$ . Конкретно за бутадиена за въглеродни атоми 1 и 4, разположени в крайно положение, по-високата стойност на  $F$  определя по-висока реакционна способност на тези атоми в сравнение с въглеродни атоми 2 и 3. При тях обикновено става присъединяване на други атоми с разкъсване на двойната връзка.

Вземайки в предвид пълния порядък на връзката, степента на свързване става с три по-голяма, тъй като въглеродният атом образува още три връзки от  $\sigma$ -тип с трите си  $sp^2$ -ХАО, т.е.

$$n'_{\mu} = n_{\mu} + 3 \quad (5.87)$$

### 5.2.9. Енергия на $\pi \rightarrow \pi^*$ електронни преходи

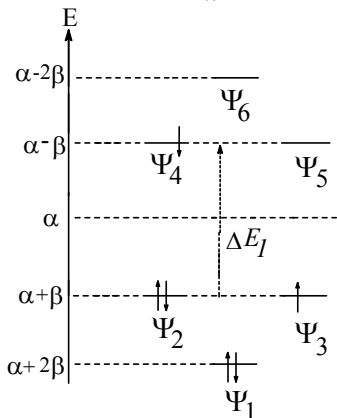
Случаите, които разгледахме до сега се отнасят за основно състояние на молекулите. По познатата вече схема можем да опишем и техните възбудени състояния. Възбудените състояния се генерират тогава, когато електрон от по-ниска по енергия МО промотира на по-висока по енергия МО. Ако тези МО са свързваща и антисвързваща  $\pi$ -МО, електронният преход се означава като  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Например, първото възбудено състояние на бензена (с енергия  $E_1$ ) възниква при преход на електрон от ниво, за което  $x = -1$ , на ниво, за което  $x = 1$ . Енергията на това състояние е съответно:

$$E_1 = 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha + \beta) + \alpha + \beta + \alpha - \beta = 6\alpha + 6\beta. \quad (5.88)$$

Ако се сравни  $E_1$  с енергията на основното състояние на молекулата на бензена, т.е. неговата  $\pi$ -електронна енергия (уравн. (5.61)), то за

енергията на  $\pi \rightarrow \pi^*$  електронния преход  $\Delta E_1$  до първо възбудено състояние получаваме:

$$\Delta E_1 = E_1 - E_\pi = -2\beta. \quad (5.89)$$



**Фиг. 5.8.** Първо възбудено състояние на бензена