

Делокализация и ароматичность

Иван Федянин

ВХК РАН

Позволяет понять феномен *делокализации* — снижения энергии системы за счёт обобществления электронов между несколькими атомными центрами

Пусть у нас есть одноэлектронные молекулярные орбитали $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$. Энергия орбитали может быть вычислена по формуле:

$$\varepsilon_i = \frac{\langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_i \rangle}{\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle} = \frac{\int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \hat{H} \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \quad (1)$$

В приближении МО ЛКАО каждая МО строится из линейной комбинации АО:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \tilde{\varphi}_{\mu}$$

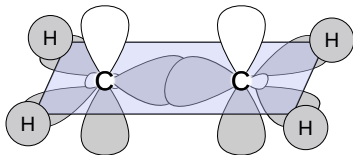
В методе Хартри-Фока $\hat{H} = \hat{f}(\mathbf{r}_1)$.

В методе Хюкеля нас вообще не интересует вид \hat{H} . Пусть это просто некий «эффективный одноэлектронный гамильтониан».

В стандартном методе Хюкеля система разделяется на σ - и π -части, и рассматривается только последняя.

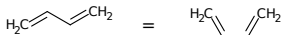
σ -связи: σ -МО, не меняющие знак относительно плоскости

π -связи: π -МО, меняющие знак относительно плоскости



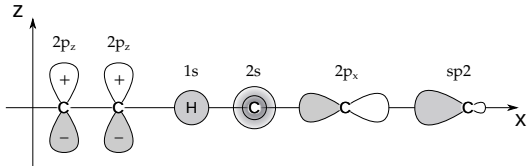
В этилене π -связи образованы p_z орбиталями атомов С.

Геометрия системы не имеет значения, важна только топология (последовательность соединения одинарных и простых связей).



Почему мы можем рассматривать π -систему отдельно? По соображениям симметрии

$$\int \varphi(\mathbf{r})_{p_z} \varphi(\mathbf{r})_{p_y} d\mathbf{r} = 0$$


$$\int \varphi(\mathbf{r})_{\text{p}_z} \hat{H} \varphi(\mathbf{r})_{\text{s}} \, \text{d}\mathbf{r} = 0$$

И т. д.

Итак, орбитали π -системы строятся из p_z -орбиталей атомов углерода:

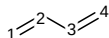
$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \tilde{\varphi}_{\mu}$$

поэтому $\tilde{\varphi}_\mu$ — просто p_z орбитали атомов, а N — число этих атомов.

Как и в случае метода HF, можно записать:

$$\varepsilon_i = \frac{\int \left(\sum_{\mu} c_{i\mu} \tilde{\varphi}_{\mu}^* \right) \hat{H} \left(\sum_{\nu} c_{i\nu} \tilde{\varphi}_{\nu} \right) d\mathbf{r}}{\int \left(\sum_{\mu} c_{i\mu} \tilde{\varphi}_{\mu}^* \right) \left(\sum_{\nu} c_{i\nu} \tilde{\varphi}_{\nu} \right) d\mathbf{r}} \quad (2)$$

$$\int \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu}^2$$

$$\begin{aligned} \int \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} &= \sum_{\mu=1}^N c_{\mu}^2 \int \tilde{\varphi}_{\mu}^* \hat{H} \tilde{\varphi}_{\mu} \,d\mathbf{r} + 2 \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu>\mu}^N c_{\mu} c_{\nu} \int \tilde{\varphi}_{\mu}^* \hat{H} \tilde{\varphi}_{\nu} \,d\mathbf{r} = \\ &= \sum_{\mu=1}^N c_{\mu}^2 H_{\mu\mu} + 2 \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu>\mu}^N c_{\mu} c_{\nu} H_{\mu\nu} \end{aligned}$$
$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \alpha, & \text{при } \mu = \nu \text{ т. н. кулоновский или остовный интеграл} \\ \beta, & \text{при } \mu \neq \nu \text{ и связанных атомах; т. н. резонансный интеграл} \\ 0, & \text{при } \mu \neq \nu \text{ и не связанных атомах} \end{cases}$$


Это выражение описывает энергию атомной орбитали $\tilde{\varphi}_\mu$, и приближённо равна потенциалу ионизации атома углерода = энергии 2p орбитали.

Это выражение описывает π -взаимодействие атомов μ и ν .

Энергия приближённо равна 1/2 разницы энергий этилена в симметрии D_{2h} и D_{2d} :

 D_{2h}  D_{2d}

Но знаменатель всегда > 0 !

Аналогичные выражения получаются и для других коэффициентов АО, и в итоге имеем систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} c_1(H_{11} - \varepsilon) + c_2H_{12} + c_3H_{13} + \cdots + c_NH_{1N} &= 0 \\ c_1H_{21} + c_2(H_{22} - \varepsilon) + c_3H_{23} + \cdots + c_NH_{2N} &= 0 \\ \vdots \\ c_1H_{N1} + c_2H_{N2} + c_3H_{N3} + \cdots + c_N(H_{NN} - \varepsilon) &= 0 \end{aligned} \right\}$$

В матричном виде

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon & H_{23} & \dots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & H_{N3} & \dots & H_{NN} - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = 0$$

Это однородное уравнение, которое имеет нетривиальные решения при

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon & H_{23} & \dots & H_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{N1} & H_{N2} & H_{N3} & \dots & H_{NN} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} & H_{13} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon & H_{23} & \cdots & H_{2N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{N1} & H_{N2} & H_{N3} & \cdots & H_{NN} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

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

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} & 1 \\ 1 & \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} \end{vmatrix} = 0$$

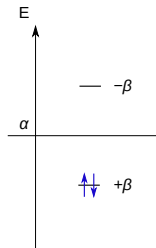
$$x = \frac{\varepsilon - \alpha}{\beta}$$

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

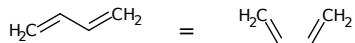
$$x^2 - 1 = 0$$

$$x = \pm 1$$

$$\varepsilon = \alpha \pm \beta$$



$$E = 2\alpha + 2\beta$$



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

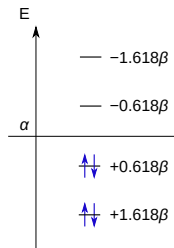
$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha-\varepsilon}{\beta} & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \frac{\alpha-\varepsilon}{\beta} & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{\alpha-\varepsilon}{\beta} & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{\alpha-\varepsilon}{\beta} \end{vmatrix} = 0$$

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

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

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

$$\varepsilon = \{\alpha \pm 0.618\beta, \alpha \pm 1.618\beta\}$$



$$E = 4\alpha + 4.472\beta > 4\alpha + 4\beta$$

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{array}{ccccccccc} -1.618c_{11} & & +c_{12} & & +0 \cdot c_{13} & & +0 \cdot c_{14} & & =0 \\ & c_{11} & & -1.618c_{12} & & +c_{13} & & +0 \cdot c_{14} & =0 \\ 0 \cdot c_{11} & & +c_{12} & & -1.618c_{13} & & +c_{14} & & =0 \\ 0 \cdot c_{11} & & +0 \cdot c_{12} & & +c_{13} & & -1.618c_{14} & & =0 \end{array}$$

$$c_{12} = 1.618c_{11}$$

$$c_{13} = 1.618c_{14}$$

$$c_{11} = c_{14}$$

$$c_{12} = c_{13}$$

$$c_{11} : c_{12} : c_{13} : c_{14} = 1 : 1.618 : 1.618 : 1$$

С учётом требования нормировки $c_{11}^2 + c_{12}^2 + c_{13}^2 + c_{14}^2 = 1$

$$c_{11} = c_{14} = 0.37$$

$$c_{12} = c_{13} = 0.60$$

Аналогично решая для других x , получаем:

$$\varphi_4 = +0.37\tilde{\varphi}_1 - 0.60\tilde{\varphi}_2 + 0.60\tilde{\varphi}_3 - 0.37\tilde{\varphi}_4$$

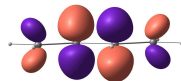
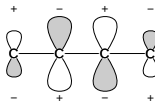
$$\varphi_3 = +0.60\tilde{\varphi}_1 - 0.37\tilde{\varphi}_2 - 0.37\tilde{\varphi}_3 + 0.60\tilde{\varphi}_4$$

$$\varphi_2 = +0.60\tilde{\varphi}_1 + 0.37\tilde{\varphi}_2 - 0.37\tilde{\varphi}_3 - 0.60\tilde{\varphi}_4$$

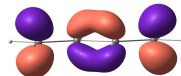
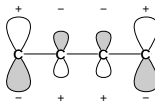
$$\varphi_1 = +0.37\tilde{\varphi}_1 + 0.60\tilde{\varphi}_2 + 0.60\tilde{\varphi}_3 + 0.37\tilde{\varphi}_4$$

Часто орбитали рисуют с использованием относительных размеров и знаков

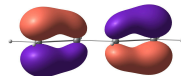
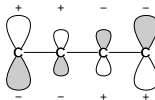
$$\varphi_4: E = \alpha - 1.618\beta$$



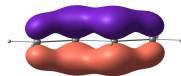
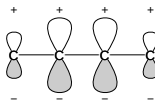
$$\varphi_3: E = \alpha - 0.618\beta$$



$$\varphi_2: E = \alpha + 1.618\beta$$



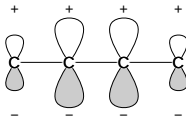
$$\varphi_1: E = \alpha + 1.618\beta$$



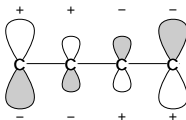
МО из расчёта методом PBE0/6-311** ; контуры 0.08 а.е.

Полуколичественное объяснение распределения длин связей в 1,3-бутадиене:

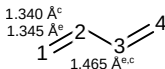
- σ -связи C — C дают примерно одинаковый вклад
- 2 e на орбитали с энергией $\alpha + 1.618\beta$: связывающая для всех связей CC



- 2 e на орбитали с энергией $\alpha + 0.618\beta$: связывающая для $C_1 - C_2$ и $C_3 - C_4$, разрыхляющая для $C_2 - C_3$

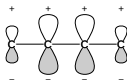


- Итог:

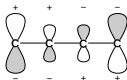


e: экспериментальное значение, c: расчёт методом SAC-CI

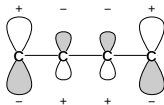
- 2 e на орбитали с энергией $\alpha + 1.618\beta$: связывающая для всех связей СС



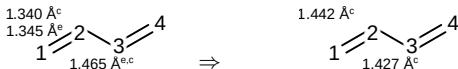
- 1 e на орбитали с энергией $\alpha + 0.618\beta$: связывающая для $C_1 - C_2$ и $C_3 - C_4$, разрыхляющая для $C_2 - C_3$



- 1 e на орбитали с энергией $\alpha - 0.618\beta$: разрыхляющая для $C_1 - C_2$ и $C_3 - C_4$, связывающая для $C_2 - C_3$



- Итог:



е: экспериментальное значение, с: расчёт методом SAC-CI

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

$$x^6 - 4x^4 + 3x^2 = 0 \Rightarrow$$

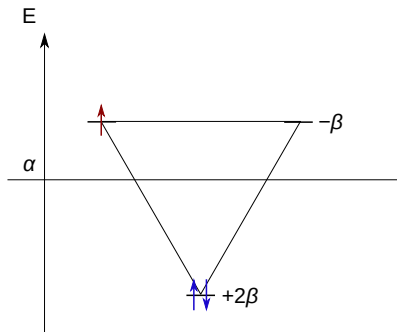
$$x = 2 \cos \left(\frac{(j+1)\pi}{n+1} \right); \quad j = 0, \dots, n-1$$

$$x = \{\pm 0.445; \pm 1.247; \pm 1.802\}$$

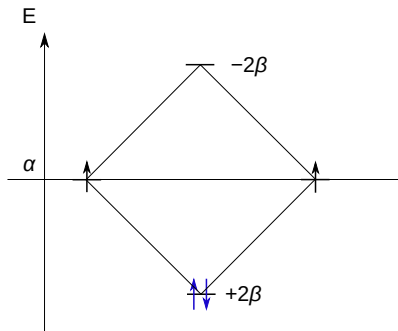
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x = 2 \cos \left(\frac{2k\pi}{n} \right); \quad k = 0, \dots, n-1$$

$$x = \{\pm 1.000; \pm 1.000; \pm 2.000\}$$

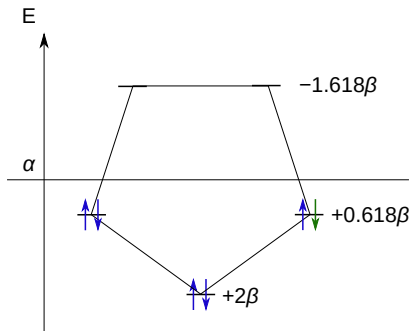


$$E^+ = 2\alpha + 4\beta$$

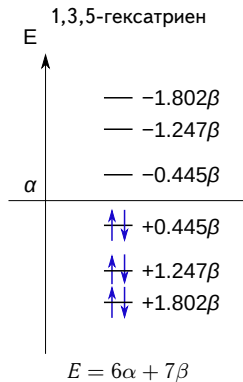
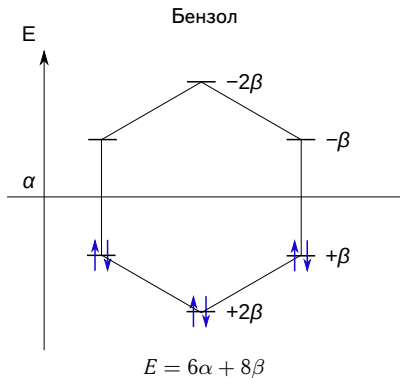


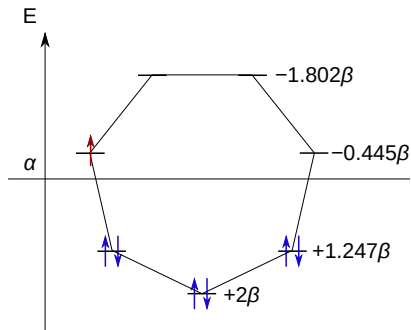
$$E^{2+} = 2\alpha + 4\beta$$

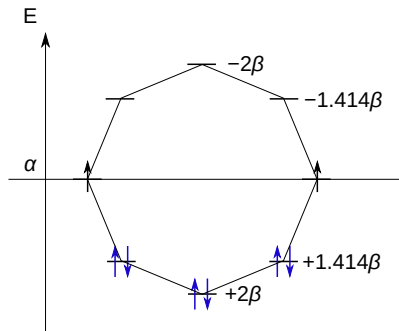
$$E_{\text{butadiene}} = 4\alpha + 4.472\beta$$



$$E^- = 5\alpha + 6.472\beta$$



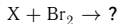


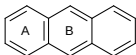
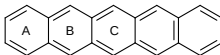


Углы в плоской структуре: $180 \cdot (n - 2)/n = 135^\circ$

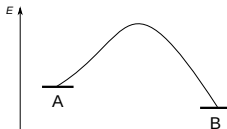
0. Реакционная способность: не очень хороший критерий

- Для ароматических соединений характерны реакции *замещения* ($S_E Ar$)
- Для неароматических соединений характерны реакции *присоединения* ($Ad_E 2$)


 $S_E Ar$

 $S_E Ar + Ad_E 2$

 $S_E Ar + Ad_E 2$

 $Ad_E 2$

Но то, как протекает реакция, зависит не только от начального и конечного состояний



1. Правило Хюкеля

$4n + 2$ электронов — система ароматичная

$4n$ электронов — система *анти*ароматичная

Работает только для моноциклических систем (и полициклических, имеющих только одну общую связь):



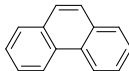
6 e: A



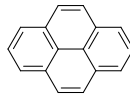
6 e: A



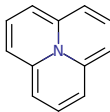
10 e: A



14 e: A



16 e: A



14 e: anti-A

Из метода Хюкеля и диаграмм Фроста видно, что циклическая делокализация выгодна

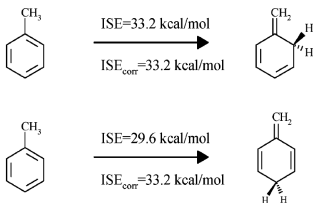
Как оценить выгодность количественно?

Например, с помощью изодесмических реакций!

Посчитать изомеры ароматических соединений (структуру Кекуле, Дьюара и т.д.) можно, но сложно

Проще посчитать энергии структур изомеров, одна из которых формально ароматична, а другая нет, *но с тем же числом двойных связей*

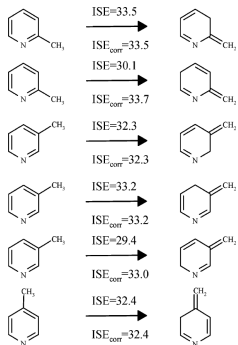
Например, метил-производных циклов: “Isomerization Stabilization Energy”, ISE:



from: M. Cyrański, Chem. Rev. 2005, 105, 3773-3811

Кросс-сопряжение приводит к другой энергии, т. к. не образуется общей делокализованной системы

Для менее симметричных систем сложнее: возможны разные изомеры

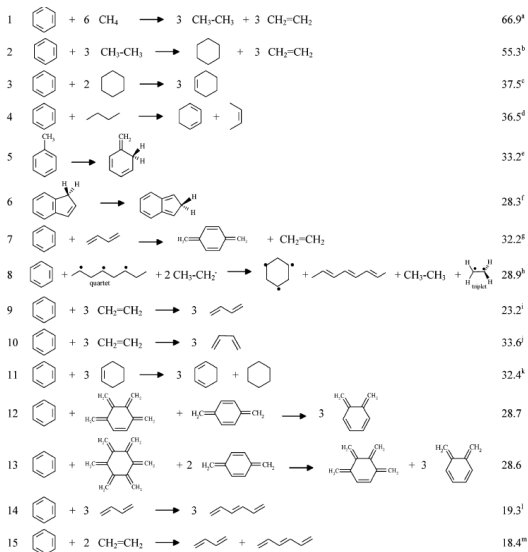


from: M. Cyrański, Chem. Rev. 2005, 105, 3773-3811

«+» Все энергии могут быть получены из экспериментальных данных или рассчитаны

Другие подходы к расчёту энергии ароматической стабилизации (ASE)

Не обязательно использовать реакцию изомеризации: можно придумать очень много разных других реакций. Получаемая энергия ароматической стабилизации ("Aromatic stabilization energy, ASE") будет сильно зависеть от референсных систем:



Геометрические критерии ароматичности:

- ароматические циклы обычно плоские;
- длины связей в ароматических циклах промежуточные между двойной и одинарной;
- в ароматических системах длины связей обычно выровнены.

Геометрия может быть получена из РСА, ГЭД, квантовой химии, и т. д. — «экспериментальные» значения

Индекс Бёрда:

$$I = 100 \left(1 - \frac{V}{V_k} \right) \quad (4)$$

V_k — масштабирующий множитель:

$I = 0$ для неделокализованной системы, $I = 100$ для полностью делокализованной

$V_5 = 35$, $V_6 = 33.3$, $V_{5,6} = 35$

V — вариация длин связей, вычисляется как

$$V = \frac{100}{\bar{N}} \sqrt{\frac{\sum (N - \bar{N})^2}{n}}$$

и, в свою очередь, зависит от N — порядка связей, зависящего от двух эмпирических постоянных a , b :

$$N = \frac{a}{R^2} - b$$

Для простых циклов всё «логично»:



$$I_6 = 100$$



$$I_6 = 86$$



$$I_6 = 74$$



$$I_6 = 67$$



$$I_5 = 59$$

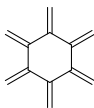


$$I_5 = 43$$



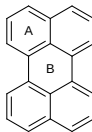
$$I_5 = 66$$

Но как быть со сложными?



$$I_6 = 100$$

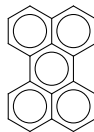
$$R_{CC} = 1.503 \text{ \AA}$$



$$\text{A: } I_6 = 79$$

$$\text{B: } I_6 = 83$$

или



Для циклов, состоящих из одного типа атомов (напр. С):

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_{opt} - R_i)^2 \quad (5)$$

- n — число связей
- R_i — наблюдаемая длина связи
- R_{opt} — «оптимальная» длина связи (определяется через силовые постоянные сжатия двойной и растяжения одинарной связи)
- α — коэффициент, чтобы привести диапазон в интервал 0,1

НОМА = 0 для неароматической системы (бензол с тремя двойными связями)

НОМА = 1 для полностью делокализованной системы

Для C – C:

- $R_{opt} = 1.388 \text{ \AA}$
- $\alpha = 257.7$

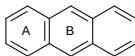


$$\text{HOMA} = 0.98$$

$$R_{\text{CC}} = 1.397 \text{ \AA}$$

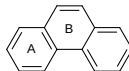


$$\text{HOMA} = 0.80$$



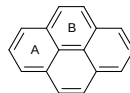
$$\text{HOMA}_A = 0.63$$

$$\text{HOMA}_B = 0.76$$



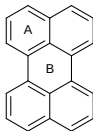
$$\text{HOMA}_A = 0.88$$

$$\text{HOMA}_B = 0.4$$



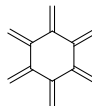
$$\text{HOMA}_A = 0.92$$

$$\text{HOMA}_B = 0.61$$



$$\text{HOMA}_A = 0.81$$

$$\text{HOMA}_B = 0.13$$



$$\text{HOMA} = -2.41$$

$$R_{\text{CC}} = 1.503 \text{ \AA}$$

(6)

Связь	R_{opt} , Å	α
CS	1.677	94.1
NN	1.309	130.3
NO	1.248	57.2



HOMA = 0.65
 $I_5 = 66$

Магнитные критерии ароматичности

Ароматичность и делокализация проявляются в спектрах ЯМР!

Химические сдвиги Н зависят от делокализации:



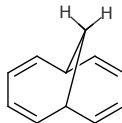
a : 5.6
b : 2.0
c : 1.6



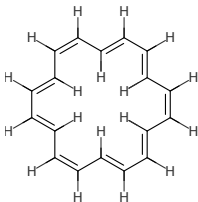
a : 5.8
b : 5.9



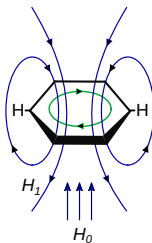
7.3



Цикл: 7.0... 7.3
CH₂: -0.51

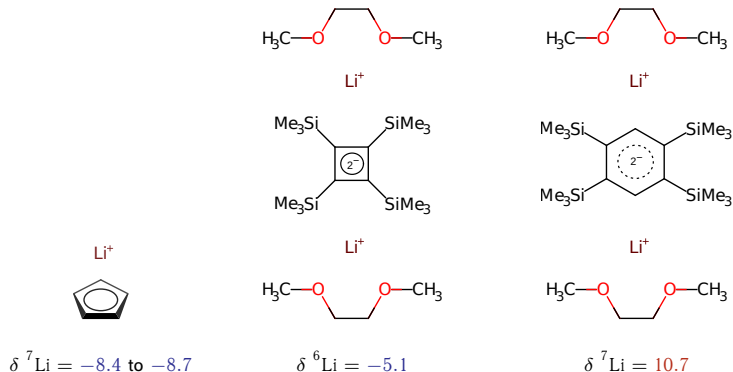


Снаружи: 9.0
Внутри: -3.0



Но на химсдвиг Н влияет химическое окружение (σ -остова).

А ароматичность должна проявляться больше всего в центре, где максимально индуцированное поле H_1 !



Экспериментальные значения воспроизводятся расчётами.

- Получаемых комплексов Li мало. Другие ядра подходят хуже. Давайте считать!
- Зачем считать химические сдвиги Li? Почему не другого ядра? А зачем вообще ядра?
- В расчётах химсдвигов обычно получаются тензоры экранирования давайте считать их!
- Получаем химический сдвиг не зависящий от ядра:
[Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS)]


Как считать? С использованием фиктивных атомов:

```
%nproc=2048

#p PBE1PBE/aug-cc-pVTZ nmr INT(grid=ultrafine)

NICS(0) and NICS(1) for benzene

0 1
C      0.000000000    -1.396328944    0.000000000
C      -1.209256337    -0.698164472    0.000000000
C       1.209256337    -0.698164472    0.000000000
H      -2.150060743    -1.241338149    0.000000000
H       2.150060743    -1.241338149    0.000000000
C      -1.209256337     0.698164472    0.000000000
C       1.209256337     0.698164472    0.000000000
H      -2.150060743     1.241338149    0.000000000
H       2.150060743     1.241338149    0.000000000
C       0.000000000     1.396328944    0.000000000
H       0.000000000     2.482676297    0.000000000
H       0.000000000    -2.482676297    0.000000000
Bq      0.000000000     0.000000000    0.000000000
Bq      0.000000000     0.000000000    1.000000000
```





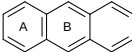

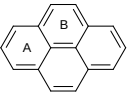
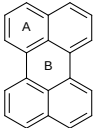
The diagram illustrates the NICS scale from 0.0 to 3.0. At the bottom, a blue benzene ring is shown with a vertical axis passing through its center. Along this axis, seven blue circles of increasing size are stacked, representing the NICS values at different heights above the ring. To the right of the circles, the corresponding NICS values are listed:

Height (z)	NICS(z)
0.0	-8.0
0.5	-9.8
1.0	-10.2
1.5	-7.6
2.0	-4.9
2.5	-3.0
3.0	-2.0

А локальная концентрация электронов на делокализованной π -орбитали на $\approx 1 \text{ \AA}$.

Поэтому рекомендуется считать NICS(1).

Чтобы ещё больше избавиться от влияния σ -остова, берут только zz -компоненту тензора, получая $\text{NICS}(1)_{zz}$
($\text{NICS}(0)_{zz}$ имеет меньше смысла)

		NICS(0)	NICS(1)	HOMA*
		-8.03	-10.20	0.98
		-8.55	-10.71	0.80
	A	-7.50	-9.80	0.63
	B	-11.47	-13.06	0.76
	A	-8.53	-10.71	0.88
	B	-5.72	-8.40	0.40
	A	-11.27	-13.03	0.92
	B	-3.88	-6.22	0.61
	A	-5.69	-8.24	0.81
	B	8.00	2.96	0.13

C1=CC=CC=C1S1

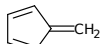
NICS(1)

NICS(1_{zz})HOMA3.37

—0.86

1.78

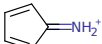
—2.38

0.98

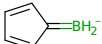
—2.38

—4.15

—0.28

16.489.0332.13

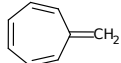
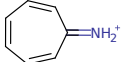
—0.83



—7.56

—8.02

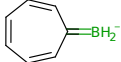
—25.40

0.4810.606.0020.250.31

—2.83

—5.95

—15.00

0.8044.1434.10101.750.02

