

Делокализация и ароматичность

Иван Федягин

ВХК РАН

Стандартный метод Хюкеля — метод полуэмпирического определения энергии π -систем; в самой простой формулировке состоящих только из атомов одного типа (C).

Настолько прост, что расчёты можно проводить на листке бумаги, показывая, как работает квантовая химия

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

Общая формулировка с формулой и интегралами

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:

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

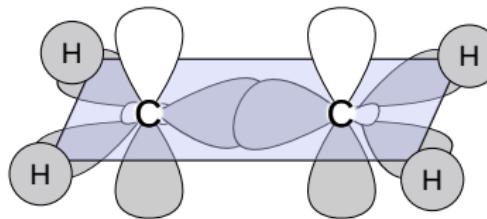
В методе Хартри-Фока $\hat{H} = \hat{f}(\mathbf{r}_1)$.

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.

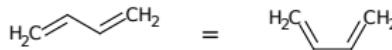
σ -связи: σ -МО, не меняющие знак относительно плоскости

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).



Разделение π орбиталей и σ остова

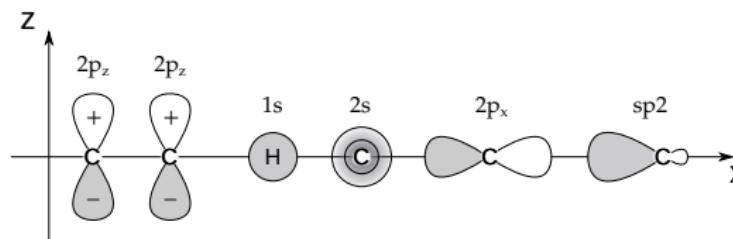
Почему метод Хюкеля приемлемо (полуколичественно) работает?

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

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

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

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



А поскольку \hat{H} не меняет симметрию орбиталей, то и

$$\int \varphi(\mathbf{r})_{p_z} \hat{H} \varphi(\mathbf{r})_s d\mathbf{r} = 0$$

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:

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

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

Нижняя часть выражения:

$$\begin{aligned} \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \sum_{\mu=1}^N c_{\mu}^2 \int \tilde{\varphi}_{\mu}^* \tilde{\varphi}_{\mu} d\mathbf{r} + 2 \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu>\mu}^N c_{\mu} c_{\nu} \int \tilde{\varphi}_{\mu}^* \tilde{\varphi}_{\nu} d\mathbf{r} = \\ &= \sum_{\mu=1}^N c_{\mu}^2 S_{\mu\mu} + 2 \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu>\mu}^N c_{\mu} c_{\nu} S_{\mu\nu} \end{aligned}$$

Где $S_{\mu\nu}$ — интеграл перекрывания.

В приближении метода Хюкеля считается, что $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ и

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

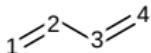
$$\varepsilon_i = \frac{\int \left(\sum_{\mu} c_{i\mu} \tilde{\varphi}_{\mu}^* \right) \hat{H} \left(\sum_{\nu} c_{i\nu} \tilde{\varphi}_{\nu} \right) d\mathbf{r}}{\int \left(\sum_{\mu} c_{i\mu} \tilde{\varphi}_{\mu}^* \right) \left(\sum_{\nu} c_{i\nu} \tilde{\varphi}_{\nu} \right) d\mathbf{r}}$$

Верхняя часть выражения:

$$\begin{aligned} \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \sum_{\mu=1}^N c_{\mu}^2 \int \tilde{\varphi}_{\mu}^* \hat{H} \tilde{\varphi}_{\mu} d\mathbf{r} + 2 \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu>\mu}^N c_{\mu} c_{\nu} \int \tilde{\varphi}_{\mu}^* \hat{H} \tilde{\varphi}_{\nu} d\mathbf{r} = \\ &= \sum_{\mu=1}^N c_{\mu}^2 H_{\mu\mu} + 2 \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu>\mu}^N c_{\mu} c_{\nu} H_{\mu\nu} \end{aligned}$$

В приближении метода Хюкеля считается, что

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \alpha, & \text{при } \mu = \nu \text{ т. н. кулоновский или остоятельный интеграл} \\ \beta, & \text{при } \mu \neq \nu \text{ и связанных атомах; т. н. резонансный интеграл} \\ 0, & \text{при } \mu \neq \nu \text{ и не связанных атомах} \end{cases}$$



Смыл интегралов α и β в методе Хюкеля

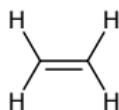
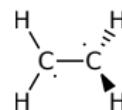
$$\alpha = H_{\mu\mu} = \int \tilde{\varphi}_{\mu}^* \hat{H} \tilde{\varphi}_{\mu} \, d\mathbf{r}$$

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

$$\beta = H_{\mu\nu} = \int \tilde{\varphi}_{\mu}^* \hat{H} \tilde{\varphi}_{\nu} \, d\mathbf{r}$$

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}

Вернёмся пока к обозначению через S и H . В общем виде,

$$\varepsilon = \frac{\sum_{\mu=1}^N c_\mu^2 H_{\mu\mu} + 2 \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu > \mu} c_\mu c_\nu H_{\mu\nu}}{\sum_{\mu=1}^N c_\mu^2}$$

Перемножив и расписав,

$$\left(c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_N^2\right) \varepsilon = \left(c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + \dots + c_N^2 H_{NN}\right) + 2 \left(c_1 c_2 H_{12} + c_1 c_3 H_{13} + \dots + c_{N-1} c_N H_{N,N-1}\right)$$

В особой точке (в т. ч. в требуемом минимуме) производная от $\varepsilon(\mathbf{C})$ по всем коэффициентам $\{c_i\}$ равна 0. Например, частная производная по c_1 :

$$2c_1 \varepsilon + \left(c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_N^2\right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} = 2c_1 H_{11} + 2(c_2 H_{12} + c_3 H_{13} + \dots + c_N H_{1N})$$

Откуда

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} = \frac{2(c_1(H_{11} - \varepsilon) + c_2 H_{12} + c_3 H_{13} + \dots + c_N H_{1N})}{\left(c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_N^2\right)}$$

Но знаменатель всегда $> 0!$

$$c_1(H_{11} - \varepsilon) + c_2H_{12} + c_3H_{13} + \dots + c_NH_{1N} = 0$$

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

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

В матричном виде

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

Это однородное уравнение, которое имеет нетривиальные решения при

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

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

Осталось вернуться к обозначениям $H_{\mu\mu} = \alpha$; и $H_{\mu\nu} = \beta$. Причём β только для связанных атомов. Для линейных полиенов, например, только коэффициенты со смежными индексами:

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

Всё! Расписываем детерминант, решаем получаемое уравнение: получаем набор $\{\varepsilon\}$; подставляем в уравнение и решаем относительно $\{c_i\}$

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



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

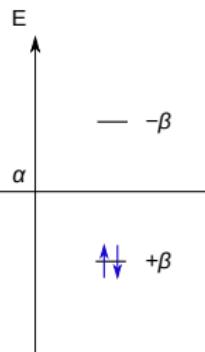
$$x = \frac{\varepsilon - \alpha}{\beta}$$

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

$$x^2 - 1 = 0$$

$$x = \pm 1$$

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



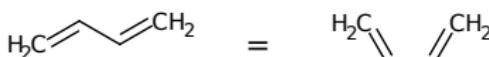
$$E = 2\alpha + 2\beta$$

Делокализация и ароматичность

oooooooooooo●oooooooooooooooooooooooooooo

Метод Хюкеля

1,3-бутадиен



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

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

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

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

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

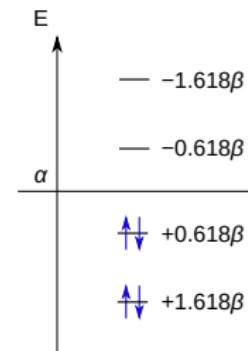
1,3-бутадиен: уровни энергии

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

$$x^2 = \left[\frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \right] = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}$$

$$x = \{\pm 0.618, \pm 1.618\}$$

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



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

1,3-бутадиен: молекулярные орбитали

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Набор коэффициентов для МО 1,3-бутадиена

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

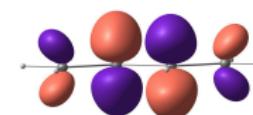
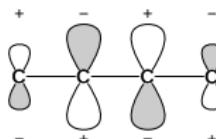
Делокализация и ароматичность



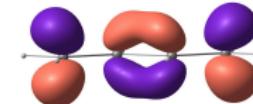
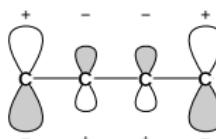
Метод Хюкеля

Вид МО 1,3-бутадиена

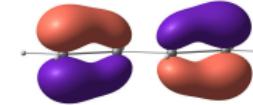
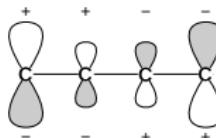
$$\varphi_4: E = \alpha - 1.618\beta$$



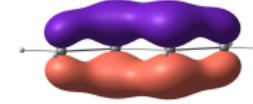
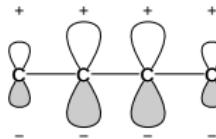
$$\varphi_3: E = \alpha - 0.618\beta$$



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



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

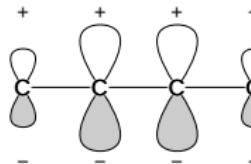


МО из расчёта методом PBE0/6-311**; контуры 0.08 а.е.

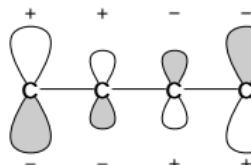
Длины связей в 1,3-бутадиене

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

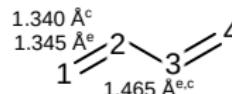
- σ -связи C – C дают примерно одинаковый вклад
- 2 e на орбитали с энергией $\alpha + 1.618\beta$: связывающая для всех связей CC



- 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:

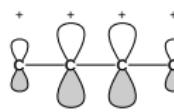


e: экспериментальное значение, c: расчёты методом SAC-Cl

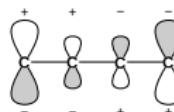
Длины связей в 1,3-бутадиене: возбуждённое состояние

А что, если один из электронов перенести на HOMO?

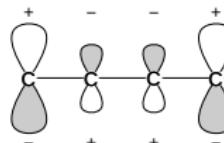
- 2 е на орбитали с энергией $\alpha + 1.618\beta$: связывающая для всех связей CC



- 1 е 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 е 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:



e: экспериментальное значение, c: расчёты методом SAC-Cl

Метод Хюкеля для 1,3,5-гексатриена и бензола

1,3,5-гексатриен

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

Бензол

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

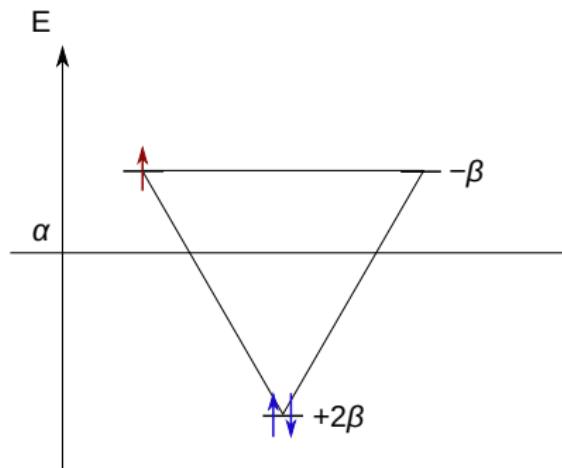
$$x^6 - 4x^4 + 3x^2 = 0 \Rightarrow$$

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

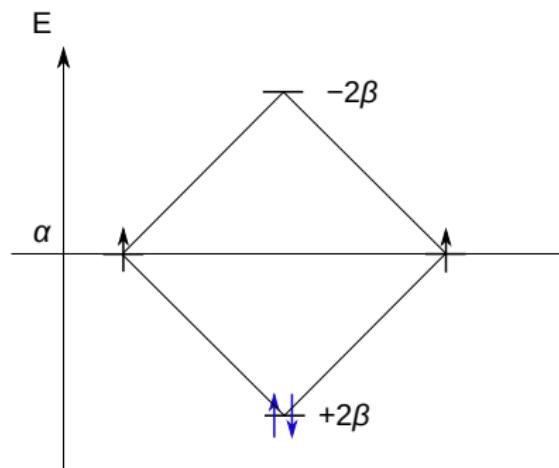
$$x = \{\pm 0.445; \pm 1.247; \pm 1.802\}$$

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

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

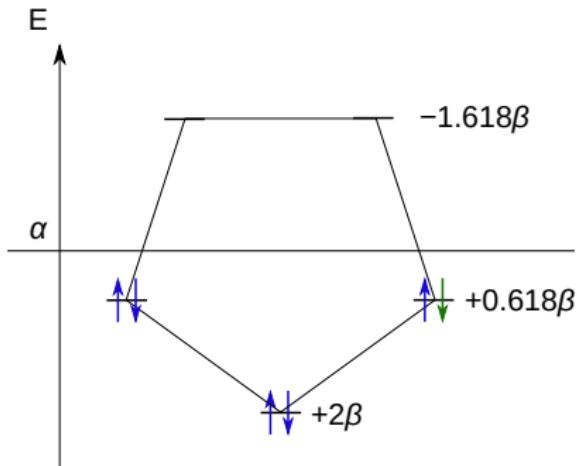
Диаграмма Фроста для $n=3$ 

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

Диаграмма Фроста для $n=4$ 

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

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

Диаграмма Фроста для $n=5$ 

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

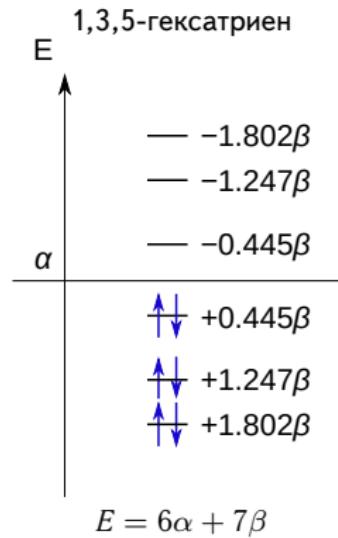
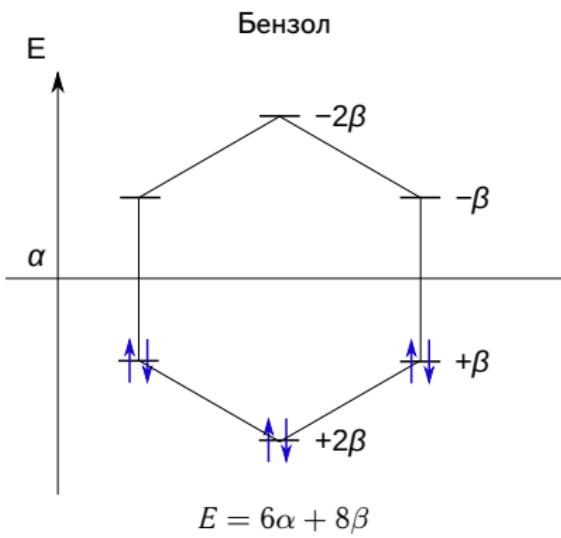
Диаграмма Фроста для $n=6$ 

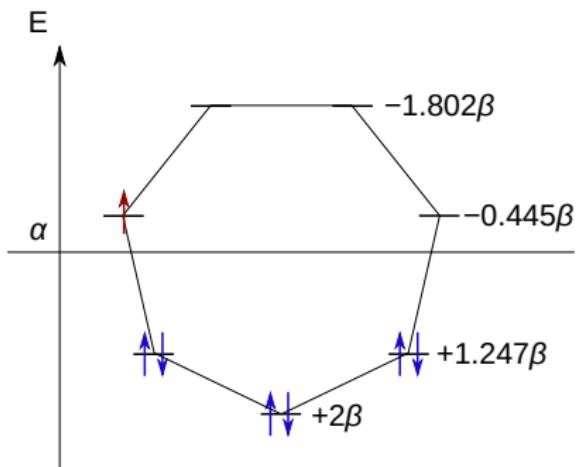
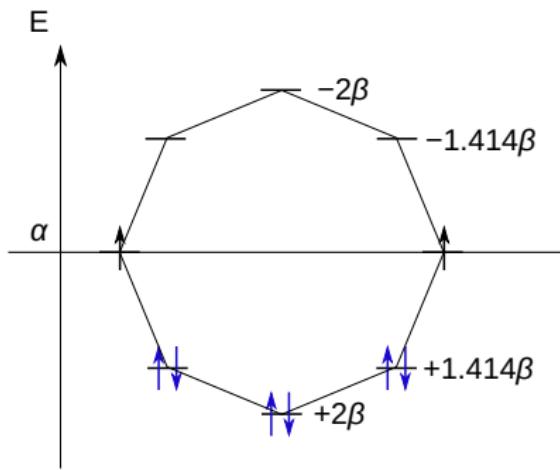
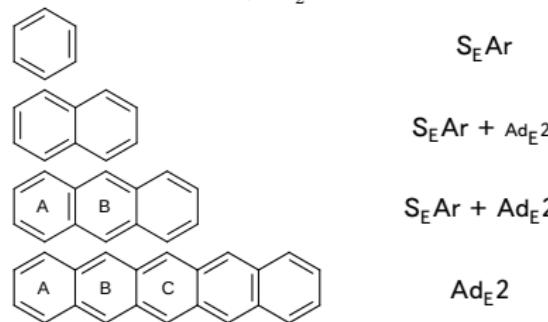
Диаграмма Фроста для $n=7$ 

Диаграмма Фроста для $n=8$ Углы в плоской структуре: $180 \cdot (n - 2)/n = 135^\circ$

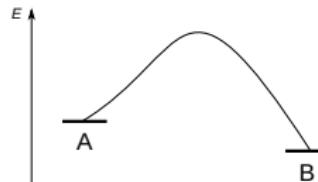
Реакционная способность

0. Реакционная способность: не очень хороший критерий

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



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





Правило Хюкеля

1. Правило Хюкеля

$4n + 2$ электронов — система ароматичная

$4n$ электронов — система антиароматичная

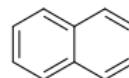
Работает только для моноциклических систем (и поликлинических, имеющих только одну общую связь):



6 e: A



6 e: A



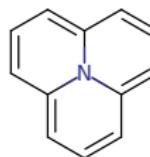
10 e: A



14 e: A

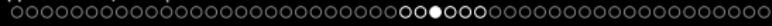


16 e: A



14 e: anti-A

Делокализация и ароматичность



Критерии автоматичности

Энергетические критерии ароматичности

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

Как оценить выгодность количественно?

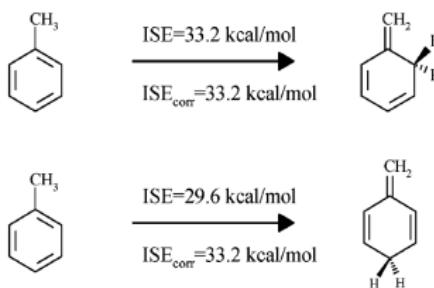
Например, с помощью изодесмических реакций!

Энергия стабилизации из изомеризации

Посчитать изомеры ароматических соединений (структуре 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

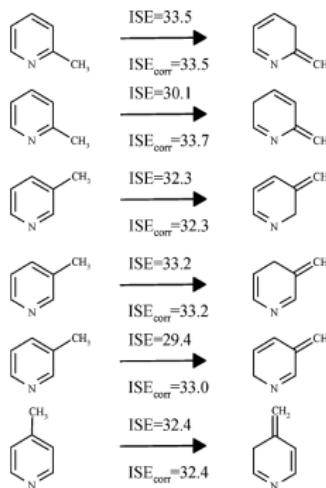
Кросс-сопряжение приводит к другой энергии, т. к. не образуется общей делокализованной системы



Критерии атоматичности

ISE для пиридина

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 расчитаны

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:

1	 + 6 CH_4	\longrightarrow	3 $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ + 3 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	66.9
2	 + 3 $\text{CH}_3\text{-CH}_3$	\longrightarrow	 + 3 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	55.3
3	 + 2 	\longrightarrow	3 	37.5
4	 + 	\longrightarrow	 + 	36.5
5		\longrightarrow		33.2
6		\longrightarrow		28.3
7	 + 	\longrightarrow	$n\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ + $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	32.2
8	 +  + 2 $\text{CH}_3\text{-CH}_2$	\longrightarrow	 +  + $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ + 	28.9
9	 + 3 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	\longrightarrow		23.2
10	 + 3 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	\longrightarrow		33.6
11	 + 3 	\longrightarrow	3  + 	32.4
12	 +  + 	\longrightarrow	3 	28.7
13	 +  + 2 	\longrightarrow	 + 3 	28.6
14	 + 3 	\longrightarrow	3 	19.3
15	 + 2 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	\longrightarrow	 + 	18.4



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 :

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

Примеры индексов Бёрда

Для простых циклов всё «логично»:



$$I_6 = 100$$



$$I_6 = 86$$



$$I_6 = 74$$



$$I_6 = 67$$



$$I_5 = 59$$

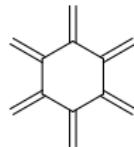


$$I_5 = 43$$



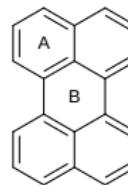
$$I_5 = 66$$

Но как быть со сложными?



$$I_6 = 100$$

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



$$\begin{aligned} \text{A: } I_6 &= 79 \\ \text{B: } I_6 &= 83 \end{aligned}$$

или



HOMA — “Harmonic oscillator model of aromaticity”

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

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

- 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

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

HOMA = 1 для полностью делокализованной системы

Для C – C:

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

Делокализация и ароматичность

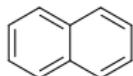


Геометрические критерии ароматичности

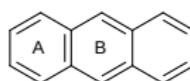
HOMA для некоторых соединений



$\text{HOMA} = 0.98$
 $R_{\text{CC}} = 1.397 \text{ \AA}$



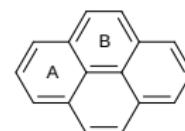
$\text{HOMA} = 0.80$



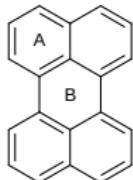
$\text{HOMA}_A = 0.63$
 $\text{HOMA}_B = 0.76$



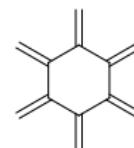
$\text{HOMA}_A = 0.88$
 $\text{HOMA}_B = 0.4$



$\text{HOMA}_A = 0.92$
 $\text{HOMA}_B = 0.61$



$\text{HOMA}_A = 0.81$
 $\text{HOMA}_B = 0.13$



$\text{HOMA} = -2.41$
 $R_{\text{CC}} = 1.503 \text{ \AA}$



HOMA для гетероциклов

$$\text{HOMA} = 1 - \left[\alpha(\text{CC}) \sum_{i=1}^{n_{\text{CC}}} (R_{opt}(\text{CC}) - R_i)^2 + \alpha(\text{CX}) \sum_{i=1}^{n_{\text{CX}}} (R_{opt}(\text{CX}) - R_i)^2 + \right. \\ \left. + \alpha(\text{CY}) \sum_{i=1}^{n_{\text{CY}}} (R_{opt}(\text{CY}) - R_i)^2 + \alpha(\text{XY}) \sum_{i=1}^{n_{\text{XY}}} (R_{opt}(\text{XY}) - R_i)^2 \right] \frac{1}{n_{\text{CC}} + n_{\text{CX}} + n_{\text{CY}} + n_{\text{XY}}} \quad (6)$$

Связь	$R_{opt}, \text{\AA}$	α
CC	1.338	257.7
CN	1.334	93.5
CO	1.265	157.4
CP	1.698	118.9

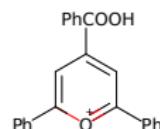
Связь	$R_{opt}, \text{\AA}$	α
CS	1.677	94.1
NN	1.309	130.3
NO	1.248	57.2



HOMA = 0.998
 $I_6 = 86$



HOMA = 0.92
 $I_6 = 74$



HOMA = 0.58
 $I_6 = 53$



HOMA = 0.89
 $I_5 = 59$



HOMA = 0.029
 $I_5 = 43$



HOMA = 0.65
 $I_5 = 66$

Делокализация и ароматичность

○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○●○○○○○○○○○○○

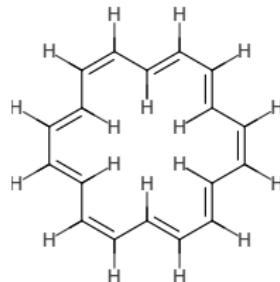
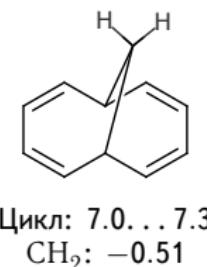
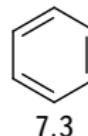
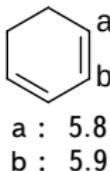
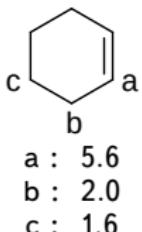
Магнитные критерии ароматичности

Магнитные критерии ароматичности

Ароматичность и делокализация проявляются в спектрах ЯМР!

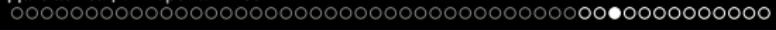


Химические сдвиги H зависят от делокализации:



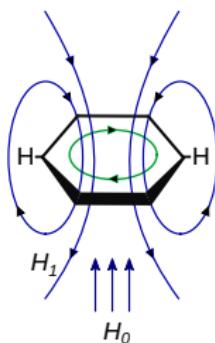
Снаружи: 9.0
Внутри: -3.0

Делокализация и ароматичность



Магнитные критерии ароматичности

Причина проявления ароматичности в ЯМР-спектрах



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

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

Делокализация и ароматичность



Магнитные критерии ароматичности

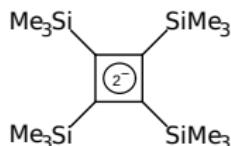
Химический сдвиг Li в π -солях с анионами



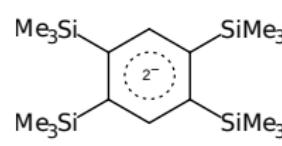
Li^+



Li^+



Li^+



Li^+



Li^+



Li^+

$$\delta^7\text{Li} = -8.4 \text{ to } -8.7$$

$$\delta^6\text{Li} = -5.1$$

$$\delta^7\text{Li} = 10.7$$

Экспериментальные значения воспроизводятся расчётами.

Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS)

- 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

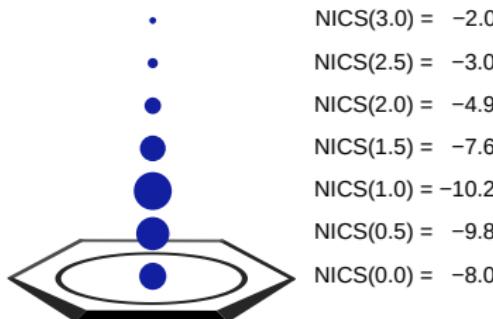
#p PBE1PBE/aug-cc-pVTZ nmr INT(grid=ultrafine)

NICS(0) and NICS(1) for benzene

O 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
```

NICS: положение фиктивных атомов

Где считать?



Исторически, NICS считался в геометрическом центре цикла: NICS(0).

Но на экранирование в центре влияет σ -остов.

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

Поэтому рекомендуется считать NICS(1).

Делокализация и ароматичность

ooooooooooooooooooooooooooooo●oooooo

Магнитные критерии ароматичности

NICS: что получается

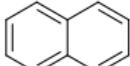
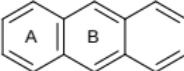
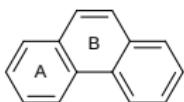
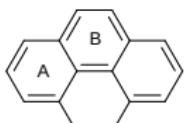
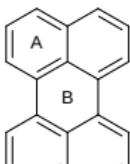
Химический сдвиг = минус занчение изотропного компонента тензора экранирования; для расчёта реальных химсдвигов из него вычиталось бы значения для стандарта, посчитанное тем же методом.

```
SCF GIAO Magnetic shielding tensor (ppm):
 1 C   Isotropic =    54.0170  Anisotropy =  187.8532
   XX=    41.5639    YY=     0.0000    ZX=     0.0000
   XY=     0.0000    YY=   -58.7654    ZY=     0.0000
   XZ=     0.0000    YZ=     0.0000    ZZ=   179.2525
 Eigenvalues:   -58.7654     41.5639   179.2525

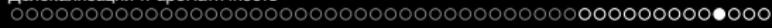
...
13 Bq   Isotropic =    7.9663  Anisotropy =   12.0592
   XX=    3.9407    YY=     0.0000    ZX=     0.0000
   XY=     0.0000    YY=   3.9523    ZY=     0.0000
   XZ=     0.0000    YZ=     0.0000    ZZ=   16.0057
 Eigenvalues:   3.9407    3.9523   16.0057
14 Bq   Isotropic =    9.9798  Anisotropy =   30.1620
   XX=   -0.0784    YY=     0.0000    ZX=     0.0000
   XY=     0.0000    YY=   -0.0700    ZY=     0.0000
   XZ=     0.0000    YZ=     0.0000    ZZ=   30.0878
 Eigenvalues:  -0.0784   -0.0700   30.0878
```

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: примеры значений для углеводородов (B3LYP/6-311+G**)

		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

Делокализация и ароматичность



Магнитные критерии ароматичности

NICS: примеры значений для гетероциклов (B3LYP/6-311+G**)

	NICS(0)	NICS(1)	HOMA *
	−8.03	−10.20	0.98
	−6.82	−10.17	1.00
	−12.57	−9.55	0.81
	−13.62	−10.09	0.89
	−11.88	−9.38	0.03
	−12.87	−10.24	0.65

NICS: примеры значений для других соединений (B3LYP/6-311+G**)

	NICS(0)	NICS(1)	NICS(1_{zz})	HOMA
	3.37	-0.86	1.78	-2.38
	0.98	-2.38	-4.15	-0.28
	16.48	9.03	32.13	-0.83
	-7.56	-8.02	-25.40	0.48
	10.60	6.00	20.25	0.31
	-2.83	-5.95	-15.00	0.80
	44.14	34.10	101.75	0.02

Делокализация и ароматичность

○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○●○

Магнитные критерии ароматичности

Делокализация и ароматичность

○○●

Магнитные критерии ароматичности