

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum  
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

---

Jan Lasovský; Eduard Ružička; Vilém Šimánek

Jednoduché metody kvantové chemie a jejich aplikace na látky fenoxazinového typu

*Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica*, Vol. 11 (1971), No. 1, 367--373

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119954>

**Terms of use:**

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1971

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

**JEDNODUCHÉ METODY KVANTOVÉ CHEMIE  
A JEJICH APLIKACE NA LÁTKY FENOXAZINOVÉHO TYPU**

JAN LASOVSKÝ, EDUARD RUŽIČKA, VILÉM ŠIMÁNEK

(Došlo 8. 8. 1969)

V posledních letech se stále intenzivněji projevuje snaha chemiků postavit bohatý experimentální materiál organické chemie na exaktní základ. Jednu z možných cest představuje kvantová chemie.

Úkolem této práce bylo provést výběr isoelektronických modelů vhodných pro studium těchto látek a na základě jednoduchých metod kvantové chemie provést u těchto modelů výpočet elektronových hustot.

Protože úplné řešení Schrödingerovy rovnice (1) není prakticky možné, je nutné zavést zjednodušení, z nichž některá jsou obsahem Hückelovy teorie molekulárních orbitů (HMO) [1, 2].

$$\hat{H}\chi = E\chi, \quad (1)$$

kde  $\hat{H}$  ..... Hamiltonův operátor,

$E$  ..... vlastní hodnoty,

$\chi$  ..... vlastní funkce.

Protože základy této teorie jsou popsány v řadě monografií, omezíme se zde jen na formulaci základních a pro práci nezbytných výrazů [1, 2, 3].

Celková vlnová funkce  $\chi$  je vyjádřena jako součin vlnových funkcí pro  $\sigma$  a  $\pi$  elektrony (2).

$$\chi = \Phi_\sigma \Phi_\pi. \quad (2)$$

Dále se předpokládá, že  $\Phi_\sigma$  se redukuje na součin dvoucentrických molekulárních orbitů a  $\Phi_\pi$  je realizováno součinem molekulárních orbitů  $\psi_j$ , z nichž každý je vyjádřen jako lineární kombinace  $2p_z$  orbitů (3).

$$\psi_j = \sum_r c_{j,r} \phi_r. \quad (3)$$

kde  $j$  ..... představuje sčítací index molekulárních orbitů,

$r$  ..... sčítací index atomů.

Pomocí variačního principu je možné najít takový soubor koeficientů  $c_{j,r}$ , který dává nejlepší hodnoty energií molekulárních orbitů.

Symbole  $H_{rr}$ ,  $H_{rs}$  a  $S_{rs}$ , nazývané coulombické, rezonanční (vazebné) a překryvové integrály jsou definovány rovnicemi (4) a (5):

$$H_{rs} = \int \varphi_r H \varphi_s d\tau. \quad (4)$$

$$S_{rs} = \int \varphi_r \varphi_s d\tau. \quad (5)$$

Aproximace, které vlastně tvoří metodu LCAO (HMO) jsou pak následující. Coulombické integrály  $H_{rr}(r = s)$  jsou označovány symbolem  $\alpha$  a předpokládá se, že jsou stejné pro všechny atomy (pokud jde o látku složenou jen z atomů uhlíku). Rezananční integrály  $H_{rs}$  bývají označovány symbolem  $\beta$  a rovněž se předpokládá, že jsou stejné pro všechny vazby mezi uhlíky, pokud zmíněné uhlíky tvoří vazbu. Pro jiné kombinace dvojic atomů se předpokládá nulová hodnota rezonančního integrálu. V dalším postupu je ovšem možné provést  $\alpha$  a  $\beta$  variaci, čímž se respektuje různá povaha a vazebné rozdíly jednotlivých atomů. Překryvové integrály nebyly v mnoha výpočtech uvažovány vůbec [1]. Skutečnost ukazuje, že to není tak hrubé přiblížení jak se na první pohled zdá [1].

Zavedením takto definovaných integrálů dostáváme systém rovnic. Soustava má netriviální řešení pouze v tom případě, kdy odpovídající sekulární determinant se rovná nule. Rozvinutím determinantu pak dostáváme charakteristický polynom a jeho řešením  $n$  kořenů  $m_j$  ( $j = 1, 2, 3, \dots, n$ ).

Energetické hladiny molekulárních orbitů jsou pak dány výrazem (6).

$$\varepsilon_j = \alpha + m_j \beta. \quad (6)$$

Dosazením hodnoty  $m_1$  do původního systému rovnic a za použití normalizační podmínky (7) dostáváme hodnoty rozvojových koeficientů prvního molekulárního orbitu  $c_{1,r}$ . Podobně se postupuje pro ostatní hodnoty  $m_j$ .

$$\sum_r c_{j,r}^2 = 1. \quad (7)$$

K vyjádření elektronové hustoty  $r$ -tého atomu je možné si představit, že se skládá z algebraického součtu elektronových hustot, které přináší danému atomu každý molekulární orbit (8).

$$g_r = \sum_j n_j c_{j,r}^2, \quad (8)$$

kde  $n_j$  ..... představuje počet elektronů na  $j$ -tém molekulárním orbitu.

Pomocí rozvojových koeficientů a počtu elektronů na jednotlivých molekulárních orbitech je vyjádřen i řád vazby (9):

$$p_{r,s} = \sum_j n_j c_{j,r} c_{j,s}. \quad (9)$$

## ISOELEKTRONICKÉ MODEL Y

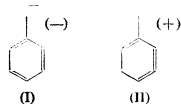
V několika případech, zvláště při interpretaci acidobazických rovnováh, bylo použito tzv. jednoduchých metod, při kterých není nutné rozvíjet sekulární determinant [1, 2, 4, 5, 6, 7]. Metoda je použitelná u alternujících uhlovdíků, to jest takových, kde můžeme atomy rozdělit na dvě skupiny, aktivní ( $n_a$ ) a neaktivní ( $n_n$ ) a to tak, že atom jedné skupiny se nachází jen v sousedství atomů skupiny druhé [1].

Energetické hladiny molekulárních orbitů jsou u těchto uhlovdíků symetricky rozloženy kolem hodnoty  $\alpha$ , což znamená, že kořeny polynomu  $m_j$  se vyskytují v párech s kladným a záporným znaménkem. Při lichém počtu atomů a tím i molekulárních orbitů většinou platí, že  $n_a = n_n + 1$  a zbývající molekulární orbit má nulovou hodnotu kořenu polynomu. Energie tohoto molekulárního orbitu je stejná jako energie  $2p$ -orbitu uhlíku.

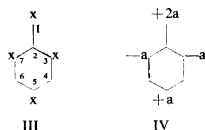
Pro lichý alternující uhlovdík můžeme velmi jednoduchým způsobem podle Longuet-Higginsse [1, 2, 4] najít rozvojové koeficienty tohoto ne vazebného molekulárního orbitu (NBMO – nonbonding molecular orbitals). Platí totiž, že součet rozvojových koeficientů NBMO aktivních atomů kolem jediného neaktivního atomu je roven nule. Nule jsou rovné i rozvojové koeficienty NBMO u neaktivních atomů. Použije-li se dále faktu, že radikál lichého alternujícího uhlovdíku má jednotkovou elektronovou hustotu ve všech polohách, pak prostým přičtením (v případě lichého alternujícího kationtu odečtením) čtverce rozvojového koeficientu NBMO ( $c_{\sigma,r}^2$ ) získáme elektronové hustoty aniontu lichého alternujícího uhlovdíku [1, 2, 4, 5, 6, 7].

Tuto jednoduchou metodu lze snadno i když s jistým omezením, rozšířit i na látky s heteroatomy. Vtip tohoto postupu spočívá v tom, že heteroatomy podle jejich povahy a podle vazebných poměrů nahradíme skupinami  $\overline{\text{CH}}_2^{(-)}$ ,  $-\text{CH}_2^{(+)}$ , nebo prostou skupinou  $=\text{CH}-$ , případně je z konjugace vyjmeme úplně [1, 2, 8, 6].

Triviálním příkladem použití této metody může být odhad změn elektronových hustot jednotlivých poloh benzenového jádra při přechodu k derivátům benzenu (např. anilin). Podle povahy substituentů můžeme formulovat dva druhy modelů (I, II.)



Oba modely se liší jen počtem  $\pi$  elektronů, což znamená, že rozdělení rozvojových koeficientů NBMO bude pro oba případy stejné. Ve schématu III jsou atomy uhlíku rozděleny na aktivní (ohvězdičkované) a neaktivní, ve schématu IV je pak provedeno rozdělení rozvojových koeficientů NBMO.



Číselné hodnoty NBMO určíme z normalizační podmínky (7):

$$4a^2 + a^2 + a^2 + a^2 = 1, \quad (10)$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{7}}.$$

NBMO je pak určen touto kombinací atomových orbitů:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{7}}(2\varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_5 + \varphi_7). \quad (11)$$

Rozdělení elektronových hustot obou modelů je uvedeno v tabulce I.

Tabulka I

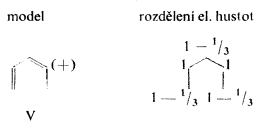
Výpočet elektronových hustot benzylového iontu

Poloha r	El. hustota aniontu	El. hustota kationtu
1	$1 \pm \frac{4}{7}$	$1 - \frac{4}{7}$
2	1	1
3 = 7	$1 \pm \frac{1}{7}$	$1 - \frac{1}{7}$
4 = 6	1	1
5	$1 \pm \frac{1}{7}$	$1 - \frac{1}{7}$

Je zřejmé, že použitý model v zásadě vysvětluje orientační vliv substituentů při elektrofilní substituci. Jednoduchá metoda však nedokáže rozlišit polohy *o*- a *p*-, které se v tomto přiblížení jeví jako rovnocenné.

Změny elektronových hustot při zavedení dusíku do aromatického cyklu můžeme přibližně odhadnout tím způsobem, že předpokládáme lokalizaci dvou  $\pi$  elektronů na atomu dusíku.

Distribuci elektronových hustot přibližně vystihneme pomocí modelu V.



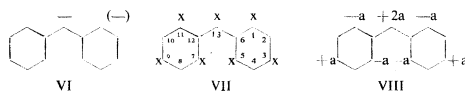
Jiným příkladem může být srovnání bazicity aminosubstituovaných azaheterocyklů [1, 4]. Aminoskupina zde byla nahrazena  $-\text{CH}_2^{(+)}$  skupinou a dusík v cyklu prostou skupinou  $=\text{CH}-$ . Bylo zjištěno, že elektronové hustoty isoelektronického modelu v místě, kde nastává protonizace, lineárně korelují s hodnotami příslušných ionizačních konstant [1, 2, 4, 5, 6, 7]. Z tohoto posledního případu je zřejmé, že jednoduché metody jsou použitelné i pro kvantitativní hodnocení.

#### VOLBA ISOELEKTRONICKÝCH MODELŮ U LÁTEK FENOXAZINOVÉHO TYPU

Doposud popsané a z literatury vybrané případy jsou příkladem použití jednoduché metody kvantové chemie pro deriváty, heteroanaloga a deriváty heteroanalog benzenoidních uhlovdíků. Volba isoelektronických modelů nemusí být vždy jednoznačná a je nutné někdy i na základě zkušeností rozhodnout, který z modelů, která distribuce elektronů je v nejlepším souladu se skutečností.

U fenoxazinu a podobných látek je nutné si uvědomit, že jejich vlastnosti budou ovlivňovány nearomatickým charakterem šestičlenného cyklu se dvěma heteroatomy, který obsahuje  $8\pi$  elektronů, tedy o dva více, než odpovídá Hückelově podmínce  $4n + 2$  [1, 9].

Abychom respektovali rozdílnou povahu heteroatomů v cyklu, použili jsme isoelektronického modelu VI, ve kterém je kyslík jako elektronegativní atom vyňat z konjugace a skupina  $-\text{NH}-$  nahrazena skupinou  $-\overline{\text{CH}}-^{(-)}$ . Schemata VII a VIII představují rozdělení atomů na aktivní a neaktivní a rozdělení rozvojových koeficientů NBMO.

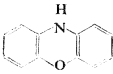
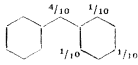
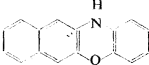
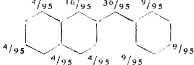
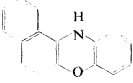
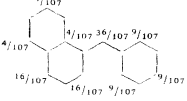
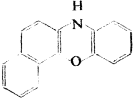
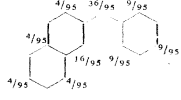
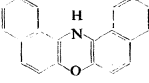
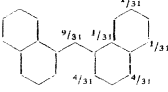
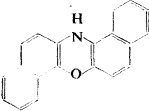
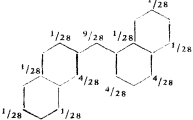
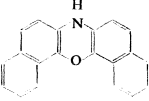
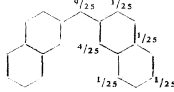


Normalizační podmínka má tvar (12) a NBMO je definován výrazem (13).

$$4a^2 + 6a^2 = 1, \quad a = \frac{1}{\sqrt{10}} \quad (12)$$

Tabulka II

Výpočet rozvojových koeficientů NBMO

látká	$c_{0,r}^2$
	
	
	
	
	
	
	

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{10}} (2\varphi_{13} + \varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_5 + \varphi_7 + \varphi_9 + \varphi_{11}). \quad (13)$$

V tabulce II jsou uvedeny výsledky výpočtů elektronových hustot na isoelektronických modelech pro některé kondensované látky fenoxazinového typu.

V tabulce nejsou přímo uvedeny elektronové hustoty, nýbrž jen hodnoty čtverců rozvojových koeficientů NBMO( $c_{0,r}$ ). Vlastní elektronové hustoty modelů jsou dány výrazem (14).

$$g_r = 1 + c_{0,r}^2, \quad (14)$$

#### LITERATURA

- [1] *Streitwieser A.*: Teória molekulových orbitov v organickej chémii. (slovenský preklad) Vydavateľstvo SAV, Bratislava, 1968.
- [2] *Zahradník R.*: Kvantová organická chemie. (skripta UK), Praha, 1963.
- [3] *Davtjan O. K.*: Kvantovaja chimija, Gosisdat „Vyššaja škola“, Moskva, 1962.
- [4] *Longuet Higgins H. C.*: J. Chem. Phys. **18**, 275 (1950).
- [5] *Mason S. F.*: J. Chem. Soc. **1958**, 674.
- [6] *Husch N. S.*: J. Chem. Soc. **1953**, 684.
- [7] *Elliott J., Mason S. F.*: J. Chem. Soc. **1959**, 2 353.
- [8] *Zahradník R., Čárský P.*: Sběrka úloh z aplikací kvantové chemie. (skripta UK), Praha, 1967.
- [9] *Hückel E.*: Z. Physik **70**, 204 (1931).

#### ZÁVĚR

Úkolem této práce bylo diskutovat možnosti použití tzv. jednoduchých metod kvantové chemie a na vhodných isoelektronických modelech provést výpočet elektronových hustot, které by mohly sloužit k vysvětlení některých charakteristických projevů látek fenoxazinového typu.

#### Резюме

#### ПРОСТЫЕ МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И ИХ АПЛИКАЦИЯ У СОЕДИНЕНИЙ ТИПА ФЕНОКСАЗИНА

Я. ЛАСОВСКИЙ, Е. РУЖИЧКА, В. ШИМАНЕК

В этой работе была исследована возможность применения простых методов квантовой химии у соединений типа феноксазина. На нечетных альтернантных углеводородах, которые являются моделями изученных соединений, были рассчитаны электронные плотности.