

C9930, Obyčejná Hückelova metoda: Cvičení

Cvičení 1. Distribuce náboje v 3-methylidencykloprop-1-enu, též zvaném methylenicyklopropen nebo triafulven →

Zadání (pro *Doplňující info* viz snímek 2)

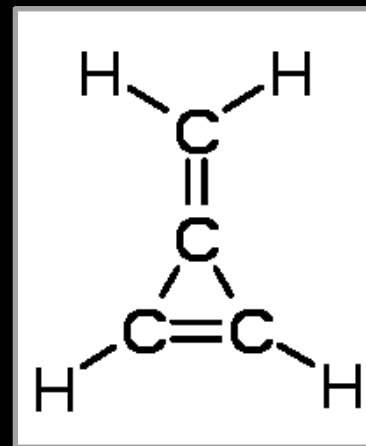
Na základě výsledků výpočtu HMO

na následujícím snímku vypočtete/odvodte

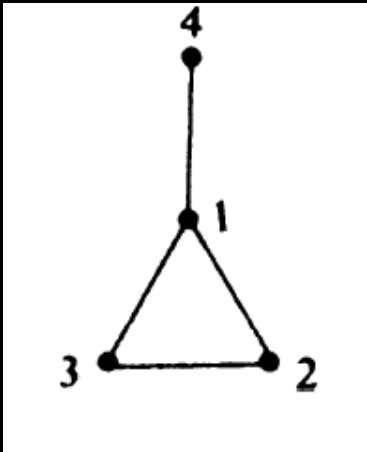
a. nábojové hustoty q_i na všech atomech a

b. π -vazebné řády, p_{ij} , pro všechny nejbližší sousední atomy.

c. Triafulven je stabilizován elektronakceptorními skupinami vázanými na uhlíky s nejvyšší elektronovou hustotou. Které to jsou?



Doplňující info ke Cvičení 1



a.+c. nábojové hustoty q_i : Viz prezenční přednáška 23. 3. Shrnutí v Lowe 8.8 po vztah (8-47).

b. π -vazebné řády, p_{ij} : Samostudium Lowe str. 258-259. Jde o pochopení vztahu (8-48).

| n | x | c_1 | c_2 | c_3 | c_4 |
|-----|---------|--------|---------|---------|---------|
| 2 | -2.1701 | 0.6116 | 0.5227 | 0.5227 | 0.2818 |
| 2 | -0.3111 | 0.2536 | -0.3682 | -0.3682 | 0.8152 |
| 0 | 1.0000 | 0.0000 | 0.7071 | -0.7071 | 0.0000 |
| 0 | 1.4812 | 0.7494 | -0.3020 | -0.3020 | -0.5059 |

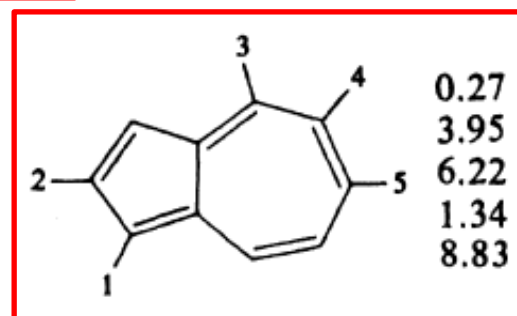
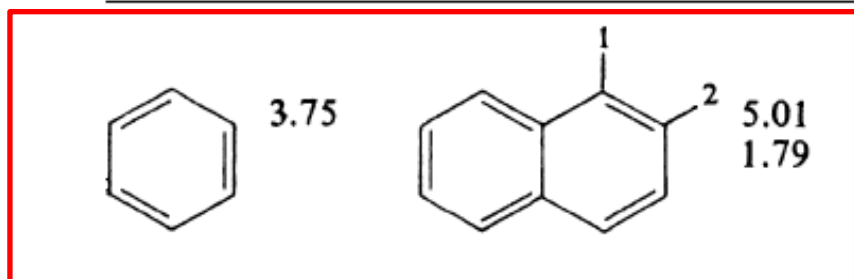
Kontrola řešení Cvičení 1: Appendix 6, str. 608

Cvičení 2. π -elektronové hustoty a EPR hyperjemné štěpící konstanty

(výběr z Lowe 8.13)

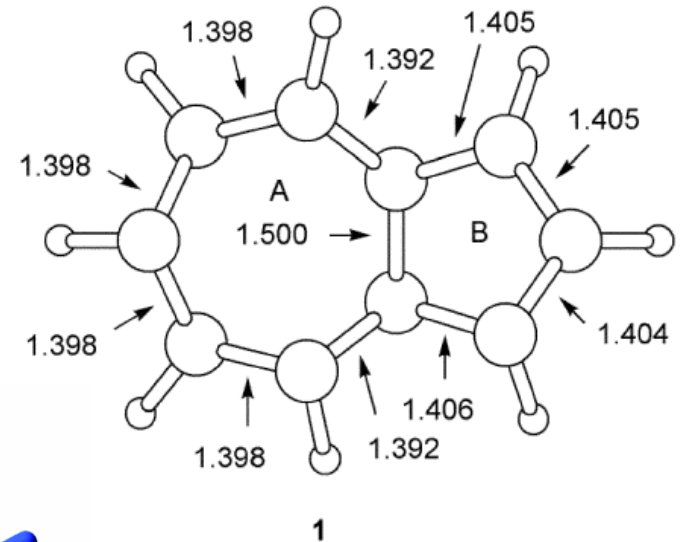
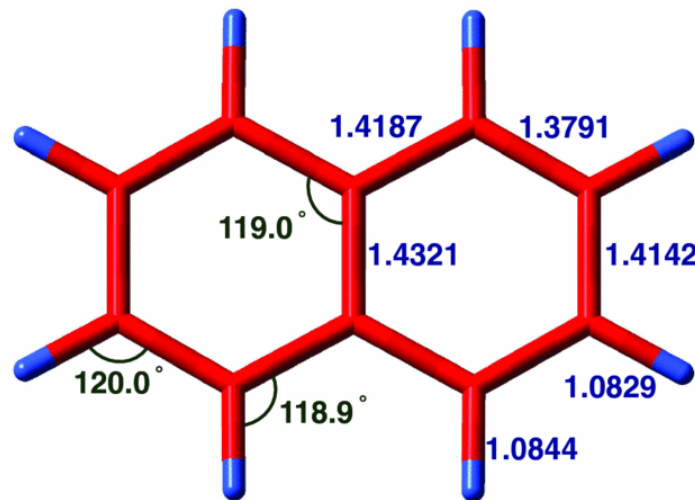
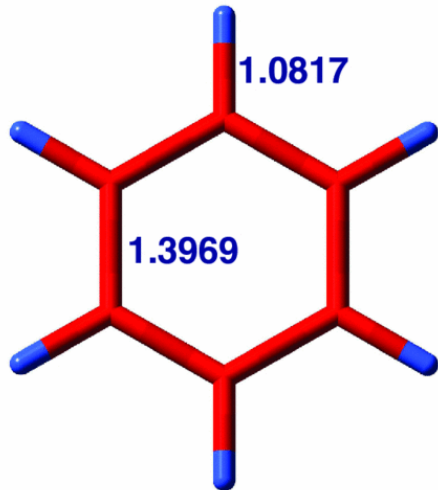
8-13. ESR coupling constants are shown in Table P8-13 for six hydrocarbon anion radicals. Use HMO tabulations in **Appendix 6** to obtain π -electron MO coefficients for these systems. Construct a plot of coupling constant a_{H_μ} versus $c_{\mu i}^2$, where i is the MO containing the unpaired electron (a_{H_μ} values are in gauss). The numbered positions in Table P8-13 refer to hydrogen atoms.

TABLE P8-13 ►



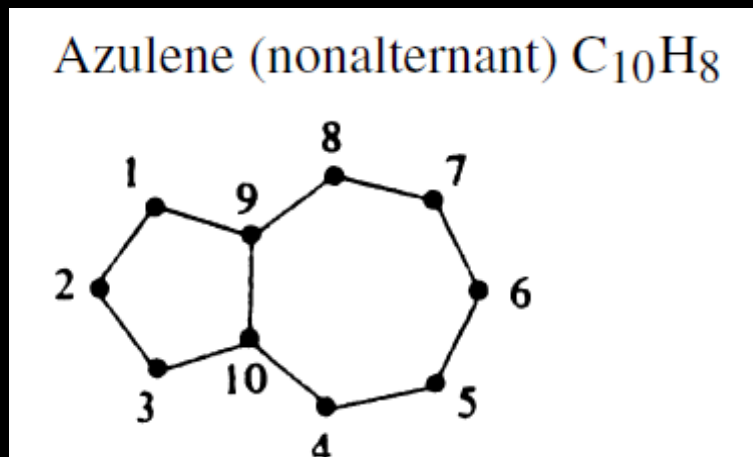
Cvičení 3. Vztah mezi π -vazebným řádem a vazebnou délkou

Pro molekuly z předchozího snímku vypočtete π -vazebné řády, p_{ij} , a sestavte graf závislosti experimentálně určených vazebných délek na π -vazebném řádu. Z něj usudte, jak velký musí být přibližně rozdíl v HMO π -vazebném řádu, aby z něj šlo odhadnout, která vazba bude delší. Experimentální vazebné délky jsou dány níže:



Cvičení 4. Vliv počtu elektronů na vazebnou délku z HMO koeficientů

Na základě HMO koeficientů molekuly azulenu

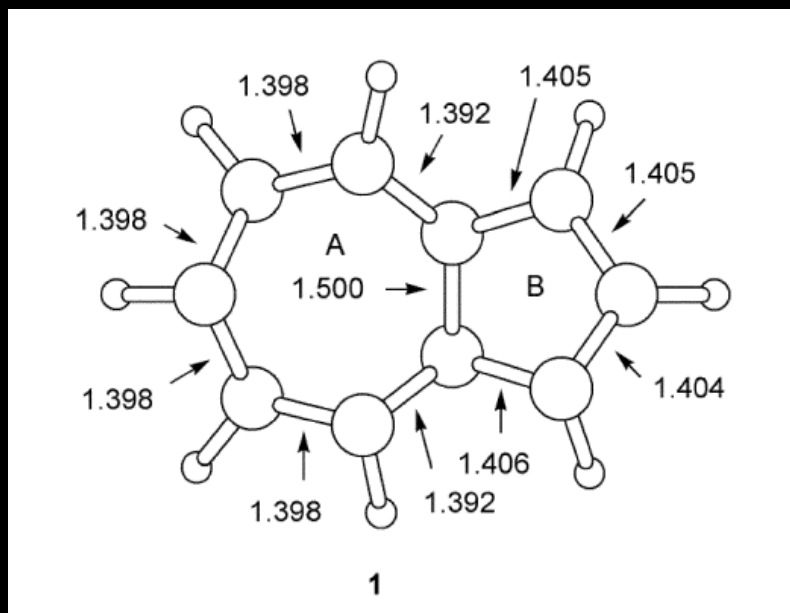


předpovězte, jaký vliv bude mít na vazebné délky ionizace molekuly do 2. stupně:

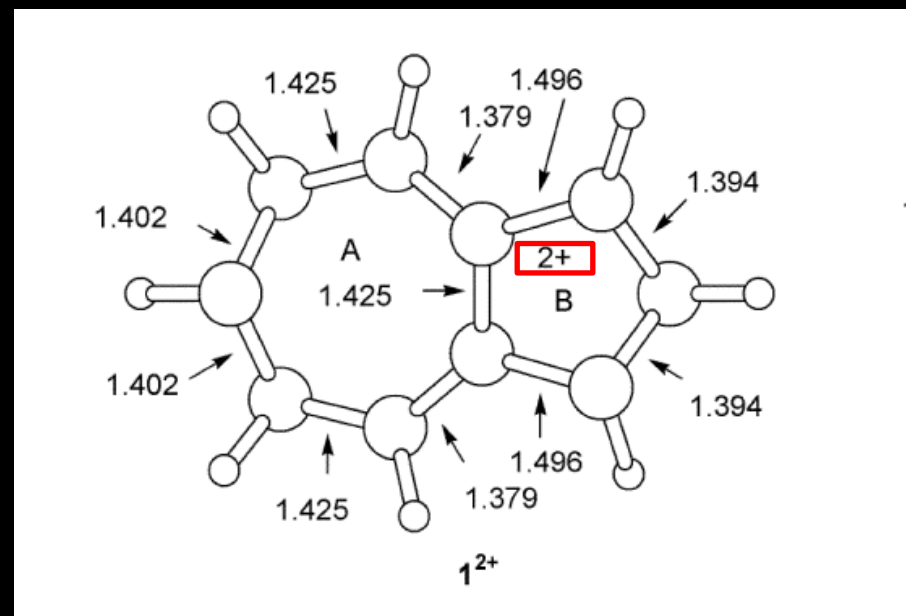
- U kterých vazeb očekáváte při vzniku iontu s nábojem 2+ (z neutrální molekuly) největší prodloužení?
- U kterých vazeb očekáváte při vzniku iontu s nábojem 2+ (z neutrální molekuly) největší zkrácení?
- U kterých očekáváte minimální změnu?

Všechny odpovědi zdůvodněte a porovnejte s experimentálními daty na následujícím snímku.

Azulen (neutrální)



Dikation azulenu



A theoretical (DFT, GIAO-NMR, NICS) study of the carbocations and oxidation dications from azulenes, homoazulene, benzazulenes, benzohomoazulenes, and the isomeric azulenoazulenes †

Org. Biomol. Chem., 2003, 1, 3078–3093

Takao Okazaki^{a,b} and Kenneth K. Laali^{*b}

^a Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan

^b Department of Chemistry, Kent State University, Kent, OH 44242, USA