

Möbius-Hückelova teorija

Petranović, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:550169>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Ivan Petranović

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

MÖBIUS-HÜCKELOVA TEORIJA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Tomica Hrenar

Zagreb, 2020.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

5. srpnja 2020.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

25. rujna 2020.

Mentor rada: prof. dr. sc. Tomica Hrenar

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Varijacijske metode i varijacijski teorem	1
1.2. Hückelova metoda.....	2
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	5
2.1. Möbius-Hückelova teorija	5
2.1.1. Hückelovi sustavi	5
2.1.2. Möbiusovi sustavi.....	7
2.2. Primjeri Möbiusovih i Hückelovih sustava.....	9
2.2.1. Trismetilenmetan.....	9
2.2.2. Ciklopropan	10
2.2.3. Baren.....	11
2.2.4. Alen	11
2.2.5. Spiroaromatski sustavi.....	12
2.3. Primjena Möbius-Hückelove teorije na predviđanje ishoda reakcija.....	12
2.3.1. Općenito	12
2.3.2. Cikloadicija.....	12
2.3.3. Elektrocikličko zatvaranje prstenova.....	13
2.3.4. Konverzija između konformacija proširenih porfirina.....	14
2.4. Granice Möbius-Hückelove teorije.....	14
2.4.1. Sustavi s neparnim brojem elektrona.....	14
2.4.2. Izvor stabilnosti Möbiusovih sustava.....	15
2.4.3. Iznimke	15
2.4.4. Slične metode	15

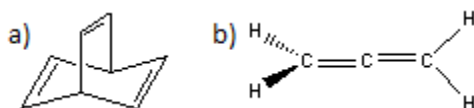
2.4.5. *Naprednije metode*15

§ 3. LITERATURNI IZVORI..... **XVI**

§ Sažetak

Hückelova metoda je jedna od najjednostavnijih kvantno-kemijskih metoda za predviđanje energijskih razina konjugiranih sustava. Iako nije prikladna za točno određivanje energijskih razina, dovoljno je jednostavna da se često koristi kao model za poučavanje. Möbius-Hückelova teorija proširuje koncept na sve cikličke sustave s parnim brojem elektrona. Teorija razlikuje dvije vrste sustava: Hückelove i Möbiusove. Hückelovi sustavi imaju paran broj promjena predznaka u cikličkom sustavu orbitala (najčešće 0), a Möbiusovi imaju neparan broj. Zbog načina punjenja orbitala, Hückelovi sustavi su preferirani kada u sustavu ima $4N+2$ elektrona, a Möbiusovi kada ima $4N$ elektrona.

Nakon opisa Möbius-Hückelove teorije slijedi niz konkretnih primjera primjene, prvo na modeliranju konkretnih molekula počevši od jednostavnijih sustava: trismetilenmetanskog radikala te ciklopropana, a zatim barelen i alen koji su nešto kompleksniji (Slika 1). Opise molekula slijede primjeri korištenja Möbius-Hückelove teorije na strukturama prijelaznih stanja organokemijskih reakcija. Kratko se razmatra dimerizacija etena, a onda se prelazi na predviđanje stereospecifičnosti elektrocikličke reakcije ciklizacije konjugiranih poliena. Möbius-Hückelova teorija se može koristiti i za nešto kompleksnije sustave, primjerice reakcije alkinā s cikloheksa-1,4-dienom. Na kraju je kratka diskusija o granicama teorije i nepostojanju iznimaka.



Slika 1. a) Struktura barelena. b) Struktura alena.

§ 1. UVOD

1.1. Varijacijske metode i varijacijski teorem

Jedan od glavnih problema kvantne kemije je nemogućnost (izuzev vrlo jednostavnih modela) analitičkog rješenja Schrödingerove jednadžbe. Zbog toga su tijekom godina razvijene mnoge metode kako bi se Schrödingerova jednadžba mogla riješiti numerički. Veliki skup tih metoda čine perturbacijske metode. Te se metode zasnivaju na svođenju problema na sličan, jednostavniji problem čije je rješenje poznato te uvođenjem korekcija za neidealnost. U slučaju da ne postoji niti jedan rješivi sustav koji je blizu problema, potrebno je koristiti varijacijske metode.

Te se metode zasnivaju na varijacijskom teoremu, koji kaže da bilo koja valna funkcija koja zadovoljava granične uvijete sustava i ima sva svojstva koja joj pripisuju postulati kvantne mehanike ne može odgovarati energiji sustava manjoj od one osnovnog stanja tog sustava:

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = E_\phi \geq E_0 = \frac{\int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau}$$

Gdje je \hat{H} hamiltonijan, ϕ neka probna valna funkcija, E_ϕ energija koja joj odgovara, a E_0 najniža moguća energija u sustavu te ψ_0 stvarno rješenje Schrödingerove jednadžbe. Metodi se pristupa tako da se pokuša pogoditi rješenje Schrödingerove jednadžbe te se parametri tog probnog rješenja variraju kako bi se minimizirala energija sustava.

Veliki problem varijacijskog teorema je to što čak i kada se uvede korekcija koja minimizira probnu funkciju, nije moguće znati koliko je to rješenje blizu najmanje moguće energije sustava.

Tom problemu se pristupa tako da se probna valna funkcija zapiše kao linearna kombinacija jednostavnih, osnovnih funkcija:

$$\phi = \sum_n c_n \phi_n$$

Što se veći broj osnovnih funkcija uzme, energija probne valne funkcije će biti niža te će, ako je skup dobro izabran, u limesu težiti u stvarnu vrijednost.

Također se definiraju integrali:

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$$

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$$

Raspisivanjem gore navedenih jednadžbi dobiva se matricni oblik Schrödingerove jednadžbe:

$$\mathbf{H}c = E\mathbf{S}c$$

gdje se $\mathbf{H} = (H_{ij})$ naziva matricom hamiltonovog operatora, $\mathbf{S} = (S_{ij})$, matricom preklapanja, a c je vektor koji sadrži koeficijente c_n . U rješavanju te jednadžbe, koristi se veličina koja naziva sekularna determinanta:

$$|\mathbf{H} - E\mathbf{S}|$$

Jednadžba:

$$|\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0$$

generira polinom čija su rješenja energijske razine u molekuli.

Zainteresirani čitatelj može potpuni izvod pronaći u osnovnim udžbenicima fizikalne kemije.¹

1.2. Hückelova metoda

Varijacijske su metode, pogotovo one korištene danas, komputacijski vrlo zahtjevne, često do mjere da nije moguće manualno demonstrirati niti najjednostavnije primjere.

Zbog toga se pri poučavanju kvantne kemije kao prva metoda koristi Hückelova teorija. Ta se teorija primjenjuje na organske molekule s konjugiranim i aromatskim sustavima te ju je 1933. razvio Erich Hückel.²

U većini jednostavnih konjugiranih i aromatskih sustava svi atomi koji su dio tog sustava leže u istoj ravnini te se iznad i ispod te ravnine nalazi sustav π -elektrona koji nastaje slabim preklapanjem nehibridiziranih p-orbitala.

S obzirom da je preklapanje orbitala u π -vezi slabo u usporedbi sa σ -vezom, ono se može zanemariti, te se uzima:

$$S_{ij} = \delta_{ij}$$

gdje je δ_{ij} Kroneckerova delta.

Nadalje, za elemente matrice Hamiltonovog operatora, pretpostavlja se da orbitale svakog pojedinog atoma utječu samo na orbitale atoma s kojima je taj atom vezan te da utjecaj ne ovisi o broju C-C veza koje taj atom tvori:

$$H_{ij} = \begin{cases} \alpha, i = j \\ \beta, \text{ susjedni atomi} \\ 0, \text{ inače} \end{cases}$$

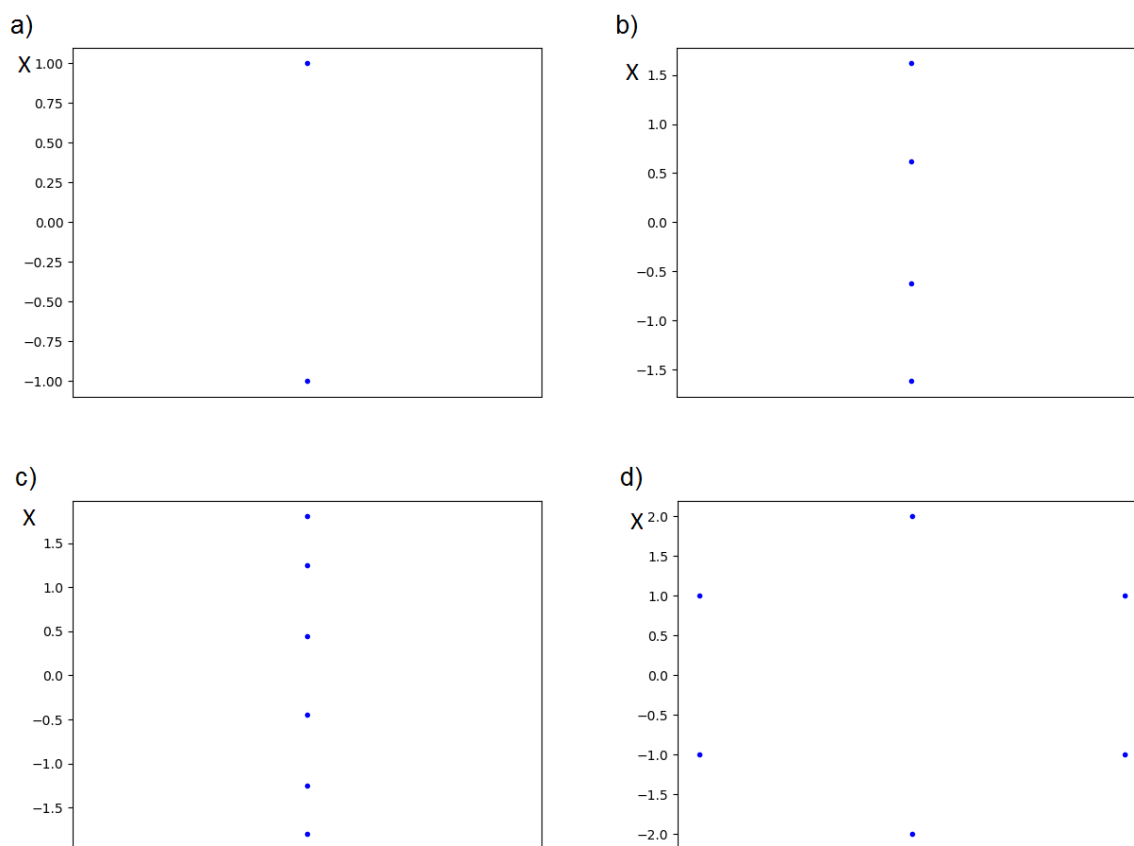
Time se, primjerice za eten, sekularna determinanta svodi na:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Evaluiranjem determinante dobije se polinom čija su rješenja:

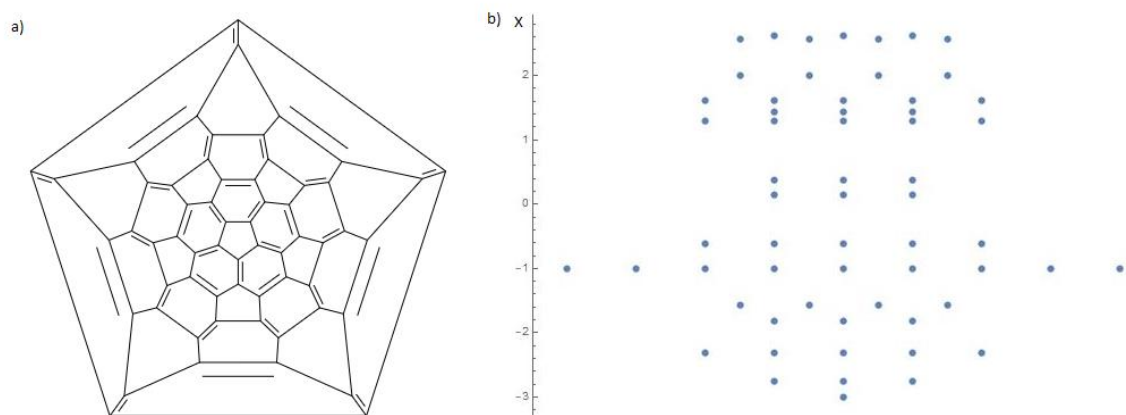
$$E = \alpha \pm \beta$$

Slika 2 pokazuje raspored energijskih razina za neke jednostavne molekule.



Slika 2. Energijske razine za a) eten, b) buta-1,3-dien c) heksa-1,3,5-trien i d) benzen izračunate pomoću Hückelove metode izražene u jedinicama parametra β . Slika je napravljena pomoću programa u programskom jeziku *Python* te potom obrađena.³

Hückelova se metoda također može upotrijebiti za proučavanje matematičkih i simetrijskih svojstava velikih konjugiranih sustava kao što je fuleren (Slika 3).⁴



Slika 3. a) Jedna od rezonantnih struktura fulerena-C₆₀. b) Energijske razine fulerena-C₆₀ određene Hückelovom metodom izražene u jedinicama parametra β .

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Möbius-Hückelova teorija

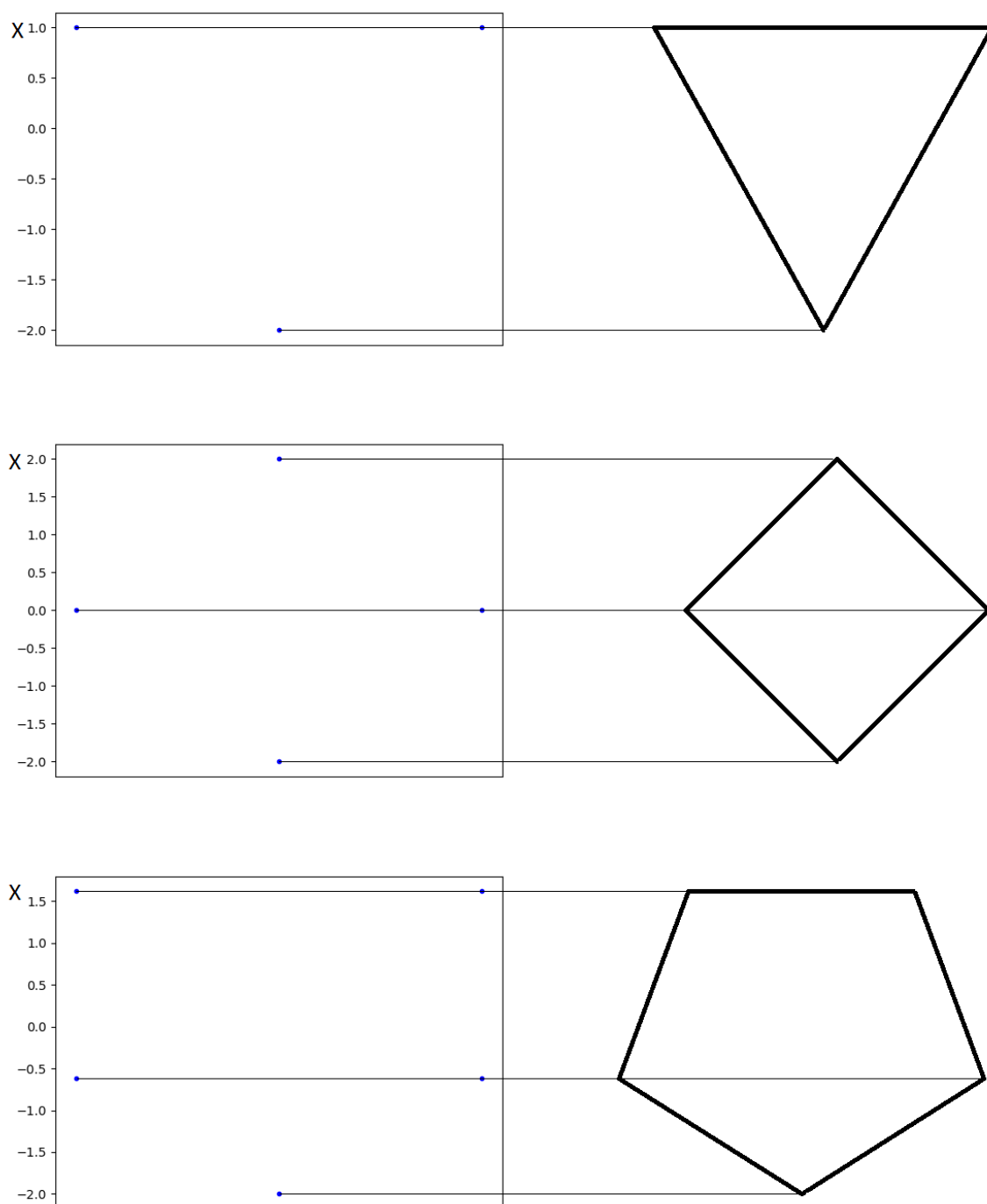
2.1.1. Hückelovi sustavi

Hückelovi sustavi su ciklički konjugirani spojevi s $4N+2$ elektrona. Provođenjem Hückelovog računa nad takvim sustavima vidimo da su oni stabilizirani time što imaju HOMO posve popunjene te je razlika HOMO-LUMO velika. S druge strane, sustavi s $4N$ elektrona imaju polupopunjene degenerirane orbitale koje narušavaju stabilnost slabljenjem simetrije u skladu s Jahn-Tellerovim teoremom: Nelinearni višeatomski sustav u prostorno degeneriranom elektronskom stanju će narušavanjem svoje simetrije nastojati razdvojiti degenerirane energijske razine. Narušavanjem planarne strukture gubi se efekt konjugacije te se zato smanjuje stabilnost molekule.

Kako bi se izbjeglo provođenje Hückelovog računa za monocikličke konjugirane sustave, osmišljena je mnemonika gdje se za sustav s N atoma unutar jedinične kružnice upiše pravilni N -terokut okrenut vrhom prema dolje te se njegova ordinata očita kao koeficijent uz parametar β (Slika 4).

Poznavanjem trigonometrije može se analitički odrediti vrijednosti tih energija u odnosu na parametre α i β kao:

$$E_n = \alpha + \beta \cos \frac{2n\pi}{N}$$



Slika 4. Mnemonika za određivanje energijskih razina u Hückelovom konjugiranom sustavu. Iz ovih je svih podataka izvedeno Hückelovo pravilo za aromatske spojeve: Ciklička planarna konjugirana molekula s N ugljikovih atoma u jednom prstenu je aromatska ako konjugirani sustav sadrži $4N + 2$ elektrona. Sustavi s $4N$ elektrona nazivaju se anti-aromatskim. Energije

su izražene u jedinicama parametra β . Slika je napravljena pomoću programa u programskom jeziku *Python* te potom obrađena.³

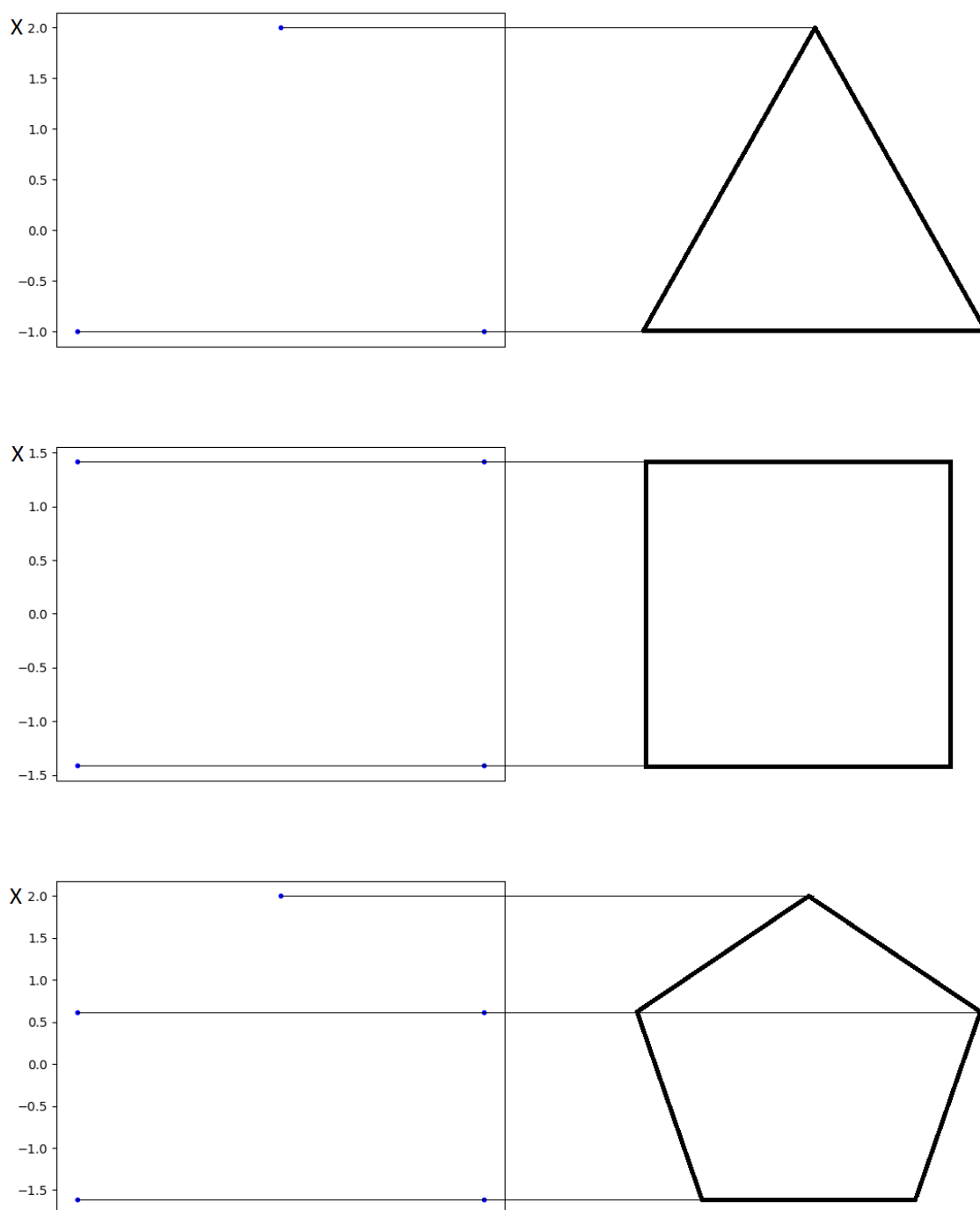
2.1.2. Möbiusovi sustavi

Za razliku od Hückelovih, Möbiusovi sustavi imaju neparan broj promjena predznaka u monocikličkom sustavu molekularnih orbitala. Takav π -sustav nalikuje Möbiusovoj vrpci, odakle mu i ime. Vrijednosti sekularne determinante za N-atomsku cikličku molekulu s Möbiusovom aromatičnošću izgleda jednako onoj za Hückelovu, osim što je jednom paru vrijednosti koji odgovaraju jednoj od veza u sustavu zamjenjen predznak.

Posljedica te promjene predznaka je da će energijske razine izgledati slično kao kod Hückelovog sustava, ali će ovaj put mnogokut u mnemonici biti okrenut bridom prema dolje (Slika 5).⁵

Trigonometrijskim se računom može pokazati:

$$E_n = \alpha + \beta \cos \frac{(2n + 1)\pi}{N}$$



Slika 5. Mnemonika za određivanje energijskih razina u Möbiusovom konjugiranom sustavu. Zbog torzije među atomima ugljika, cikličke molekule s ovakvim sustavom su najčešće nešto veće. Jedan primjer je *trans*-C₉H₉⁺ kation. Energije su izražene u jedinicama parametra β . Slika je napravljena pomoću programa u programskom jeziku *Python* te potom obrađena.³

Monociklički Möbiusovi π -sustavi imaju prirodnu simetriju grupe C_2 . Raniji model je tu pojavu pripisao iskrivljenost π -sustava⁶, međutim alternativna analiza je pokazala da se ta pojava može pripisati smanjenju torzije σ -sustava.⁷

Ukoliko možemo odrediti posjeduje li neka molekula Hückelov ili Möbiusov sustav, možemo predvidjeti u kakve će reakcije ulaziti te kakve će produkte preferirati.

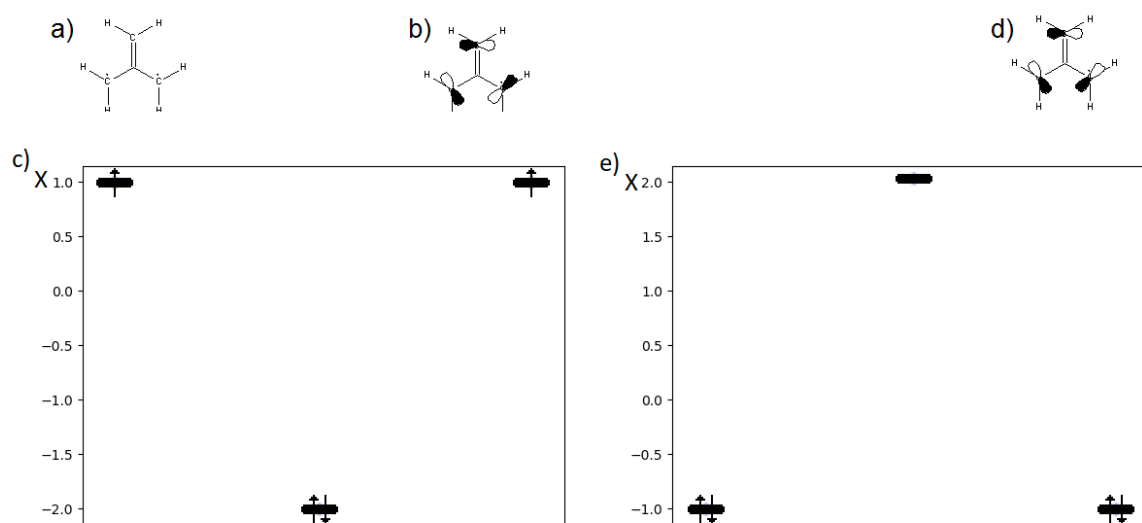
2.2. Primjeri Möbiusovih i Hückelovih sustava

2.2.1. Trismetilenmetan

Jedan jednostavan primjer Möbiusovog sustava je jedna je od konfiguracija trismetilenmetanskog radikala (Slika 6a). Riječ je o planarnom spoju s dva nesparena elektrona. Može se pripraviti fotolizom pri niskim temperaturama nekih cikličkih spojeva visoke steričke napetosti kao što je 4-metilen- Δ_1 -pirazolin.⁸

Elektronske orbitale terminalnih atoma trismetilenmetana tvore π -sustav. Taj π -sustav teoretski može imati dvije elektronske konfiguracije ovisno o tome kako su π -orbitale orijentirane relativno jedna prema drugoj. U prvoj konfiguraciji se predznak orbitala u sustavu uopće ne mijenja (Slika 6b). Takav sustav podliježe Hückelovom pravilu te bi se po njemu s 4 elektrona bio anti-aromatski i bio nestabilan zbog polupopunjenih degeneriranih orbitala (Slika 6c). Iz toga slijedi da je takva konfiguracija manje vjerojatna.

Međutim, uvođenjem jedne promjene predznaka nastaje Möbiusov sustav (Slika 6d). Sada se četiri elektrona smještaju u par degeneriranih orbitala potpuno ih popunivši (Slika 6e). Takav je sustav dakle stabilan te se trismetilenmetanski radikal može svrstati u Möbiusove spojeve.⁹



Slika 6. a) Strukturna formula trismetilenmetanskog radikala b) Konfiguracija π -sustava trimetilmetanskog radikala bez promjena predznaka orbitala u prstenu. c) Energijske razine π -sustava iz b) izražene u jedinicama parametra β . Polupopunjene degenerirane orbitale čine spoj nestabilnim te je takva konfiguracija π -sustava manje vjerojatna. d) Konfiguracija π -sustava trimetilmetanskog radikala s promjenom predznaka orbitala u prstenu. e) Energijske razine π -sustava iz d) izražene u jedinicama parametra β . Sve orbitale su potpuno popunjene što čini ovu konfiguraciju više vjerojatnom. Slika je napravljena pomoću programa u programskom jeziku *Python* te potom obrađena.³

2.2.2. Ciklopropan

Još jedan spoj čiji je opis pokušao Möbius-Hückelovom teorijom je ciklopropan. Opis se temelji na Walshovom modelu ciklopropana.¹⁰ U tom su modelu atomi ugljika u ciklopropanu sp^2 hibridizirani, dok nehibridizirane p-orbitale leže u ravnini prstena (Slika 7).



Slika 7. Walshov model elektronskih orbitala u ciklopropanu.

Uz pretpostavku da se mogu opisati zasebno, sustav sp^2 -orbitala se može opisati Hückelovim modelom, a sustav p-orbitala koji leži izvan prstena opisan je Möbiusovim modelom te izgleda slično kao onaj trismetilenmetanskog radikala. Preklapanjem tih dvaju modela dobivaju se energijske razine u spoju.⁹

Walshov model je danas izložen kritikama zbog toga što loše predstavlja osnovno stanje ciklobutana, te je napušten u korist modela savinute veze.¹¹

2.2.3. Barelen

Sljedeći konkretan primjer je biciklički alken barelen (Slika 1a). Taj se spoj može opisati tako što se skup veznih π -orbitala svakog mosta u molekuli tretira kao Möbiusov sustav. Također se istom tretmanu podvrgnu i protuvezne π^* -orbitale. Time se dobiju dva odvojena Möbiusova sustava za svaki skup orbitala. Preklapanjem istih se dobije kompletan sustav molekularnih orbitala.

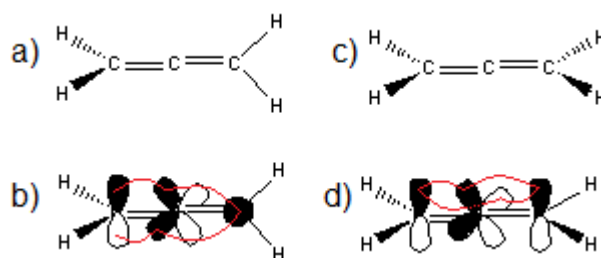
Zanimljivo je što se isti dijagram može dobiti i tako da se umjesto barelena promatra sustav triju izoliranih etilena. Tako je barelen jedan od rijetkih primjera gdje dolazi do delokalizacije elektrona, ali ne dolazi do stabilizacije delokalizacijom. Iz toga se može zaključiti da barelen nije aromatski spoj.⁹

2.2.4. Alen

Idući je primjer alen čiji se sustav dvaju susjednih dvostrukih veza također može razmatrati ovom teorijom. Uobičajeni model pretpostavlja da su π -sustavi dvostrukih veza alena u međusobno okomitim ravninama bez značajnog preklapanja.

Umjesto toga se može razmatrati alternativni model gdje slobodne p-orbitale središnjeg atoma definiramo kao zakrenute za 45° tako da budu između orijentacija p-orbitala krajnjih atoma. Time se dobije helikalni sustav četiri orbitale koji se može opisati Möbiusovom teorijom (Slike 8a i 8b).

Alternativno, uvođenjem zaokreta za 90° na jednom od terminalnih ugljikovih atoma dobiva se planarna molekula. Njene p-orbitale tvore 2 sustava koja se mogu opisati Hückelovom teorijom (Slike 8c i 8d).



Slika 8. a) Uobičajena struktura alena. b) Elektronska konfiguracija alena s crveno naznačenim sustavom p-orbitala. Taj se sustav može razmatrati Möbiusovom teorijom.

c) Struktura alena s uvedenim zakretom za 90° . d) Elektronska konfiguracija alena sa zakretom s crveno naznačenim sustavom p-orbitala može se opisati Hückelovom teorijom.

Uz pretpostavku da se mogu opisati zasebno, sustav sp^2 -orbitala se može opisati Hückelovim modelom, a sustav p-orbitala koji leži izvan prstena opisan je Möbiusovim modelom te izgleda slično kao onaj tismetilenmetanskog radikala. Preklapanjem tih dvaju modela dobivaju se energijske razine u spoju.⁹

Slična se metoda može upotrijebiti za opis kumulena.

2.2.5. Spiroaromatski sustavi

Ugljikovi atomi u aromatskim spojevima mogu maksimalno imati 3 druga atoma koordinirana na sebi. Međutim, ukoliko se ugljik zamijeni fosforom, moguće je postojanje aromatskih sustava s višom koordinacijom. Takvi spojevi također mogu pokazivati aromatičnost nalik Hückelovom sustavu.¹³

Takvi spirokonjugirani spojevi mogu posjedovati i Möbiusove sustave koji pridonose aromatičnosti. Postoji mogućnost da neki spirokonjugirani spojevi imaju kvadratnu geometriju na spiro-atomu.¹⁴

2.3. Primjena Möbius-Hückelove teorije na predviđanje ishoda reakcija

2.3.1. Općenito

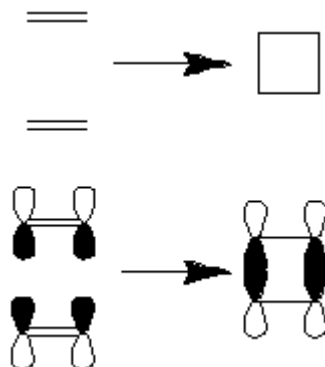
Za predviđanje ishoda reakcije potrebno je odrediti samo odgovara li broj elektrona Möbiusovom ($4N$) ili Hückelovom ($4N+2$) modelu. Alternativno, može se razmatrati preklapanje orbitala duž reakcijske koordinate. Ako se u nekom trenutku duž te koordinate preklapaju vezna i protuvezna orbitala, takva reakcija se smatra nemogućom (bar u osnovnom stanju).

2.3.2. Cikloadicija

Najjednostavniji primjer reakcije na koju se može primijeniti Möbius-Hückelova teorija je cikloadicija dvaju molekula etena pri čemu nastaje ciklobutan. Nekoliko reakcijskih modela opisuje tu reakciju. Najjednostavniji reakcijski mehanizam je direktna adicija gdje molekule etena počinju paralelno jedna drugoj (Slika 9).

Prilikom reakcije dolazi do preklapanja odgovarajućih p-orbitala te nastaje međustanje elektronske konfiguracije poput one ciklobutadiena. Distribucija molekularnih orbitala se u tom trenutku može direktno dobiti iz mnemonika. Hoće li sustav biti opisan Hückelovim ili Möbiusovim modelom ovisi o orijentaciji elektronskih orbitala.

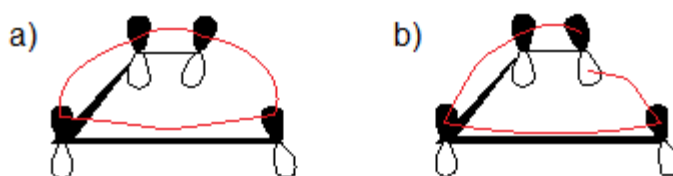
Za slučaj ovog mehanizma nastajanja ciklobutana, može se izračunati energije Möbiusovog sustava i ekvivalentnog Hückelovog sustava te ih usporediti. Time se dobije koji je mehanizam preferiran.⁹



Slika 9. Nastajanje ciklobutana iz dvije molekule etena.

2.3.3. Elektrocikličko zatvaranje prstenova

Reakciju kojom iz buta-1,3-diena nastaje ciklobuten može se opisati dvama mehanizmima. Mehanizmi su slični u tome što je prijelazno stanje približno kvadratne geometrije no razlikuju se u načinu preklapanja orbitala. U disrotarnom se mehanizmu terminalni ugljikovi atomi rotiraju u suprotnim smjerovima te se preklapaju dijelovi orbitala terminalnih ugljikovih atoma iznad ravnine prstena (slika 10a). Takvo se prijelazno stanje može opisati Hückelovom metodom. U drugom, konrotarnom mehanizmu se terminalni atomi rotiraju u istom smjeru te se preklapa jedna orbitala iznad ravnine prstena s drugom koja je ispod te ravnine (slika 10b). Takvo prijelazno stanje opisuje Möbiusova teorija.



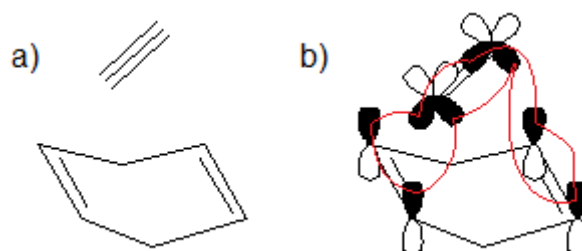
Slika 10. a) Hückelov sustav koji nastaje u međukoraku ciklizacije buta-1,3-diena disrotarnim mehanizmom. b) Möbiusov sustav koji nastaje u međukoraku ciklizacije buta-1,3-diena konrotarnim mehanizmom.

Međutim, s obzirom da u reakciji sudjeluje $4N$ elektrona, preferirat će se mehanizam s prijelaznim stanjem opisanim Möbiusovom teorijom.

Slično tome, u reakciji zatvaranja hekza-1,3,5-triena sudjeluje $4N+2$ elektrona te će zato Hückelov mehanizam biti preferiran. Takva razlika u mehanizmu zatvaranja prstenova dovodi

do razlike u izomerima produkata koji nastaju pri zatvaranju supstituiranih derivata konjugiranih poliena.

Jedna vrsta poprilično kompleksnih reakcija kod kojih se jednostavno može primijeniti Möbius-Hückelova teorija je reakcija derivata cikloheksa-1,4-diena s alkinima. Ispravnim odabirom orijentacija molekularnih orbitala može se opisati Hückelov sustav (slika 11) od osam elektrona što čini reakciju fotokemijski dozvoljenom.⁹



Slika 11. a) Strukture cikloheksa-1,4-diena i etina. b) Hückelov sustav koji nastaje pri reakciji cikloheksa-1,4-diena i etina.

2.3.4. Konverzija između konformacija proširenih porfirina

Porfirini su spojevi koji se sastoje od četiri pirolne jedinice povezane metenskim mostovima. Porfirini i srodni spojevi često grade proteinske kofaktore gdje su koordinirani na metalne katione.¹⁴

Prošireni porfirini su spojevi koji su nalik porfirinu, no sadrže više od četiri pirolne podjedinice. Zanimljivi su zato što posjeduju nekoliko konformacija s različitim konfiguracijama π -sustavā. Te konformacije imaju različite topologije. Stabilnost Hückelovih i Möbiusovih konformera ovisi o skupu mnoštva faktora uključujući vodikove veze, steričke efekte, napetosti prstenova, preklapanje π -orbitala. Proučavanje mehanizma petvorbe među tim konformerima može koristiti u razvoju molekularnih sklopki.¹⁵

2.4. Granice Möbius-Hückelove teorije

2.4.1. Sustavi s neparnim brojem elektrona

Möbius-Hückelova teorija ne opisuje sustave s neparnim brojem elektrona, ali izgleda da se takvi sustavi ponašaju slično ekvivalentnim sustavima s jednim elektronom više. To predviđanje proizlazi iz pretpostavke da su reakcije kojima nastaje produkt s jednim nesparenim protuveznim elektronom manje nepevoljne samo u stupnju, a ne u dozvoljenosti ili energijskim svojstvima od onih s dva protuvezna elektrona.⁹

2.4.2. Izvor stabilnosti Möbiusovih sustava

Iako je plus-minus preklapanje energetski nepovoljno, protuvezne interakcije koje pri tom nastaju su vrlo slabe. Möbiusov sustav sadrži po dvije energijske razine počevši od najniže, takav sustav lako može prihvatiti $4N$ elektrona. S druge strane Hückelov sustav ima jedno najniže stanje, a sva sljedeća su sparena te zato pri prihvaćanju $4N$ elektrona, najviše popunjene orbitale budu par polupopunjenih degeneriranih orbitala što sustav čini nestabilnim.⁹

2.4.3. Iznimke

Iznimki nema. Gdje god je redistribucija elektrona u cikličkom sustavu glavni dio mehanizma reakcije, Möbius-Hückelova teorija se uvijek može primijeniti.⁹

2.4.4. Slične metode

Metoda koju su razvili Woodward i Hoffmann¹⁶, slična je Möbius-Hückelovoj teoriji jer se bazira na sličnom principu, osim što zapisuje promjene predznaka na drugačiji način. Jedna od prednosti Möbius-Hückelove metode je što pruža objašnjenje za geometrijsku preferenciju.⁹

2.4.5. Naprednije metode

U slučaju da Hückelova metoda nije dovoljno precizna za opis sustava koji se razmatra, može se pristupiti naprednijim metodama. Jedna od njih je proširena Hückelova metoda koju je razradio Hoffmann u kojoj se uz π -orbitale također razmatraju i σ -orbitale.¹⁷ Metoda dobro određuje molekulske orbitale, ali slabo predviđa molekulsku geometriju.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry: Thermodynamics, Structure, and Change*, Tenth Edition, W. H. Freeman and Company, New York, 2018, str. 427–429
2. J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 4579–4582
3. I. Petranović, *huckel.py*, 2020.
4. N. Trinajstić, M. Radić, D. J. Klein, *Croat. Chem. Acta* **68** (1995) 241–267
5. H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 1564–1565
6. G. Binsch, E. Heilbronner, J.N. Murrell, *Mol. Phys.* **11** (1966) 305–320
7. P. W. Fowler, L. W. Jenneskens, *Chem. Phys. Lett* **427** (2006) 221–224
8. P. Dowd, *Acc. Chem. Res.* **5** (1972) 242–248
9. H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **5** (1971) 272–280
10. A. D. W. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **45** (1949) 179–190
11. K. B. Wiberg, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 229–234
12. Z. X. Wang, P. von R. Schleyer, *Helv. Chim. Acta* **84** (2001) 1578–1600
13. H. S. Rzepa, K. R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (2002), 1499–1501
14. J. C. Araujo Chaves et al., *Free-Base and Metal Complexes of 5,10,15,20-Tetrakis(N-Methyl Pyridinium L)Porphyrin: Catalytic and Therapeutic Properties, Phthalocyanines and Some Current Applications*, Edited by Yusuf Yilmaz, Rijeka, 2017, str. 2
15. T. Woller et al., *J. Phys. Chem. A* **124** (2020), 2380–2397
16. R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 781–853
17. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39** (1963), 1397–1412