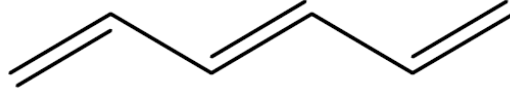


BÖLÜM 31

HÜCKEL MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİ

Genel olarak , poliatomik moleküllerin büyük çoğunluğunun, atom çiftleri arasında kurulan iki elektronlu bağların bir araya gelmesiyle oluştuğu düşünülür. CO gibi bir diatomik molekül için geliştirilen σ ve π , bağ ve antibağ orbitallerinin nitel anlamı, örneğin, asetondaki C=O bağı tanımlamada nitel bir başlangıç noktası oluşturma anlamını taşıyabilir. Bu nitel anlamın çok yararlı olduğu bir durum, konjuge sistemlerdir. Bir başka deyişle, örneğin, 1,3,5-hekzatrien benzeri bir Lewis yapısında çift/tek bağların yerinin belirli bir sırayla değiştiği moleküllerde kullanışlıdır:

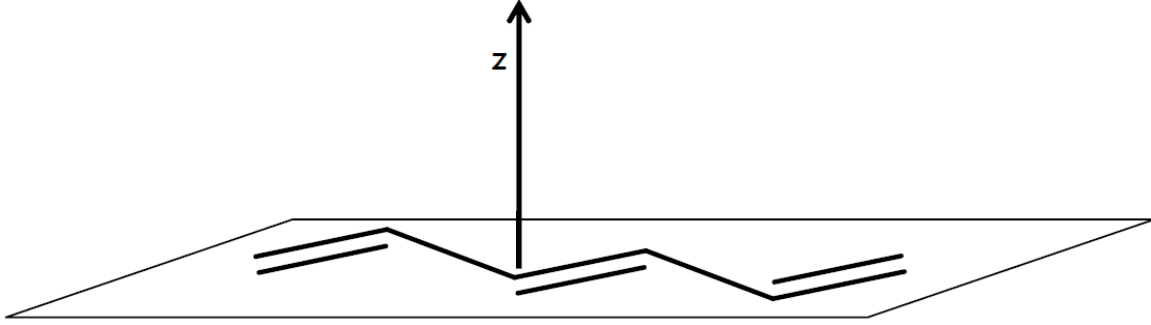


Bundan önceki derslerde görmüş olabilirsiniz belki, bu molekül için aşağıdaki gibi başka bir rezonans yapı çizmek de mümkündür:

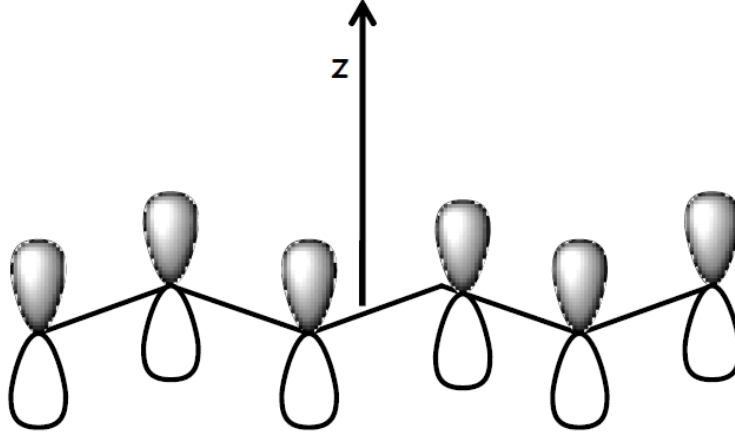


Bu şekilde, molekülün bağ derecelerinin 2/1/2/1... şeklinde değil de 1 ½ gibi olduğunu düşünmek daha doğrudur. **Bu davranış, MO teori'de, doğru olarak tahmin edilir ve bu tahmin, MO teorisinin kimyadaki tanımlayıcı bir özellik olarak ortaya koyduğu büyük başarılarından biridir.** Bu derste, konjuge sistemleri tanımlayan MO yaklaşımın basit bir şekilde nasıl kullanılacağını göreceğiz.

Konjuge moleküller, düzlemsel olmaya yatkındır, dolayısıyla bütün atomları $x-y$ düzlemine yerleştirebiliriz. Böylece molekül, z eksenine göre bir yansıma simetrisine sahiptir:



Diatomik moleküllerde, x ve y eksenine göre yansıma simetrisi vardı ve bu durum, yansımaya bağlı olarak tekli π_x ve π_y orbitalleri ile çift σ orbitallerine yol açmıştı. Aynı şekilde, düzlemsel konjuge sistemlerde orbitaller, yansımaya göre çift olabilen σ orbitallerine ve z eksenindeki yansımaya göre tek olan π_z orbitallerine ayrılır. Bu π_z orbitalleri, her karbon atomundaki p_z orbitallerinin doğrusal kombinasyonu ile oluşur:



Bu bileşiklerin kimyasını anlamaya çalışırken ortaya, π_z orbitallerine yoğunlaşır σ orbitallerini ihmal ettiğimiz anlamı çıkar. π_z orbitallerinin, daha kuvvetli bağ yapmış σ orbitalleriyle birlikte en yüksek dolu orbitaller olduğu sonucu çıkar. Böylece, rezonans yapılarıyla gösterdiğimiz gibi, bağ oluşumu ve kırılması, π bağı söz konusu ise, σ orbitallerinden daha kolay olacaktır. Sonuç olarak temelde, konjuge sistemlerin nitel MO teorisinde σ orbitallerinin varlığını göz ardı edip sadece π orbitalleriyle ilgileniyoruz. Bu yaklaşım, MO teoriye göre standard 5 adımda verilen Hückel teorisinin temel yaklaşımıdır:

- 1) **Atomik orbitallere bir temel tanımlama.** Sadece π_z orbitalleriyle ilgilendiğimizden MO'leri, p_z orbitallerinin doğrusal kombinasyonu şeklinde yazabiliriz. N tane karbon atomu olduğunu farz edersek her biri, p_z orbitaline katkıda bulunur ve μ . MO' i aşağıdaki gibi yazarız:

$$\pi^\mu = \sum_{i=1}^N c_i^\mu p_z^i$$

2) **Uygun matris gösterimlerinin hesaplanması.** Hückel bu adımda, nitel cevabı değiştirmeden matematiği basitleştirmek için bazı radikal yaklaşımlar yapmıştır. Farklı karbon atomları üzerinde p_z orbitalleri arasındaki integralleri içeren **H** ve **S** matrislerini hesaplamalıyız:

$$H_{ij} = \int p_z^i \hat{H} p_z^j d\tau \quad S_{ij} = \int p_z^i p_z^j d\tau$$

Yapılacak ilk yaklaşım **p_z orbitallerinin ortonormal** olduğudur. Bunun anlamı:

$$S_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \text{ dir.}$$

Eşdeğer olarak bunun anlamı, **S'** nin genelleştirilmiş özdeğer problemini normal bir özdeğer problemine indirgeyen bir matris tanımlamasıdır:

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{c}^\alpha = E_\alpha \mathbf{S} \cdot \mathbf{c}^\alpha \quad \Rightarrow \quad \mathbf{H} \cdot \mathbf{c}^\mu = E_\mu \mathbf{c}^\mu$$

Yapacağımız ikinci yaklaşım, bir **Hamiltonyen kendisinin en yakınında olmayan i, j atomlarını içeriyorsa, silinir.** Bu durum, p_z orbitalleri birbirinden uzak mesafede olduklarında çok az bir uzaysal örtüşme olacağından bu, integrantın her yerde sıfır olacağı anlamını taşır. Diyagonal terimler, bir karbon atomunun p_z orbitalinde bir elektronun ortalama enerjisini içerdiğinden diyagonal terimlerin ($i = j$) hepsi aynı olmalıdır.

$$H_{ii} = \int p_z^i \hat{H} p_z^i d\tau \equiv \alpha$$

Sadece bir karbondaki elektron enerjisini tanımladığından α , çoğunlukla yerinde enerji olarak tanımlanır. Ayrıca, iki en yakın komşu atomda matris elemanlarının sabit olduğu kabul edilir:

$$H_{ij} = \int p_z^i \hat{H} p_z^j d\tau \equiv \beta \quad i, j \text{ komşuları}$$

Bu son yaklaşım, bir molekülün her yerinde C-C bağ uzunluğu hemen hemen aynı olduğu sürece, iyidir. Önemli bir bağ uzunluğu değişimi varsa (örneğin; tek/çift/tek...) bu yaklaşım, β ' nın, C-C bağ mesafesine bağlı olmasını sağlayacak şekilde hafifletilebilir. Göreceğimiz gibi, β , çoklu rezonans yapılarından kaynaklanan elektron delokalizasyonu

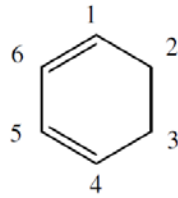
tanımlamayı sağlar ve rezonans integrali olarak adlandırılır. Burada α , β parametrelerinin “doğru” değerleri konusunda bir fikir ayrılığı olmakla beraber, $\alpha = -11.2$ eV ve $\beta = -0.7$ eV kabul etmek iyi bir fikirdir.

- 3) **Genelleştirilmiş özdeğer problemini çözme.** Bu aşama için, daima bir bilgisayara ihtiyacımız vardır. Ancak, matrisler çok basit olduğundan özdeğerleri ve özvektörleri kolaylıkla bulabiliriz.
- 4) **Orbitallerin bir çubuk diyagrama göre doldurulması.** Bu aşamada, N_{p_z} orbitallerinden N_{π} orbitallerini elde ettiğimizi belirtelim. Ayrıca, hesaba katmamız gereken toplam N elektron için her karbon atomundan bir serbest değerlik elektronu geldiğini düşünelim (molekülün nötr olduğunu kabul edelim). Spinler dikkate alındığında $N/2$ dolu moleküler orbital ve $N/2$ boş moleküler orbital olacaktır. Temel düzeyde, elbette en düşük enerjili orbitalleri kullanıyoruz.
- 5) **Enerjinin hesaplanması.** MO teoriye çok benzer bir yaklaşım olan Hückel, etkileşmeyen elektron enerjisi ifadesini kullanır:

$$E_{top} = \sum_{i=1}^N E_i$$

Burada E_i , üçüncü adımda tanımlanan MO özdeğerleridir.

Hückel teorisini pratikte nasıl uyguladığımızı göstermek için, örnek olarak benzenin enerjilerini hesaplayalım:



- 1) Her MO, 6 tane p_z orbitalinin doğrusal kombinasyonudur.

$$\psi^{\mu} = \sum_{i=1}^6 c_i^{\mu} p_z^i \quad \rightarrow \quad \mathbf{c}^{\mu} = \begin{pmatrix} c_1^{\mu} \\ c_2^{\mu} \\ c_3^{\mu} \\ c_4^{\mu} \\ c_5^{\mu} \\ c_6^{\mu} \end{pmatrix}$$

2) Hamiltonyenle hesap yapmak oldukça kolaydır. Bu bir, 6×6 matrisidir. İlk kural, her diyagonal elemanın, α olduğunu gösterir.

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & & & & & \\ & \alpha & & & & \\ & & \alpha & & & \\ & & & \alpha & & \\ & & & & \alpha & \\ & & & & & \alpha \end{pmatrix}$$

Sadece sıfırdan farklı diğer terimler, aralarında komşu olacaktır: 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-6 ve 6-1. Bütün bu elemanlar, β ' ya eşittir.

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & & & & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & & & \\ & \beta & \alpha & \beta & & \\ & & \beta & \alpha & \beta & \\ & & & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & & & & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

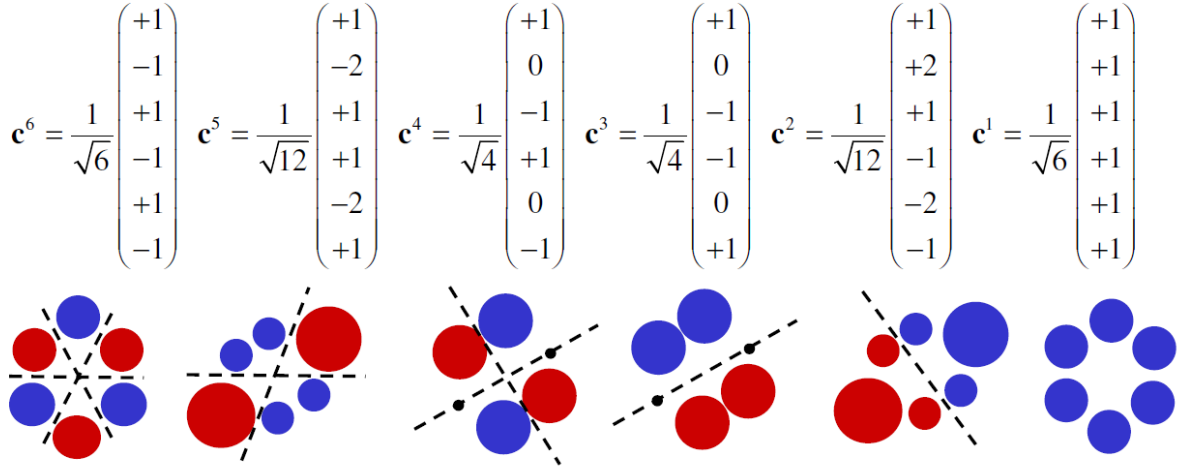
Kalan diğer bütün elemanlar, yakın olmayan komşuları içerir ve sıfırdır:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

3) \mathbf{H} ' nin özdeğerlerini bulmak, bilgisayarla çok kolaydır. 4 farklı enerji buluruz:

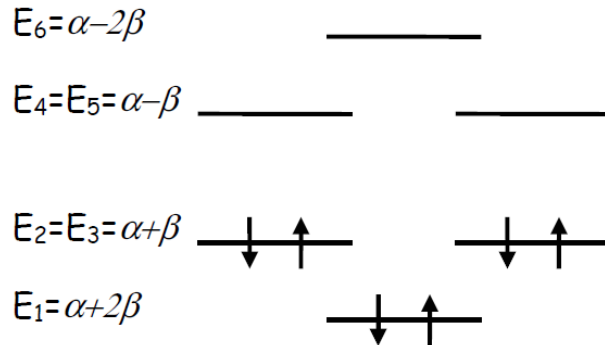
$$\begin{aligned} E_6 &= \alpha - 2\beta && \underline{\hspace{2cm}} \\ E_4 &= E_5 = \alpha - \beta && \underline{\hspace{2cm}} \quad \underline{\hspace{2cm}} \\ & && \dots\dots\dots \\ E_2 &= E_3 = \alpha + \beta && \underline{\hspace{2cm}} \quad \underline{\hspace{2cm}} \\ E_1 &= \alpha + 2\beta && \underline{\hspace{2cm}} \end{aligned}$$

En düşük ve en yüksek enerjiler, dejenere değildir. İkinci/üçüncü ve dördüncü/beşinci enerjiler birbiriyle dejenere dir. Az bir çabayla özvektörleri bulabiliriz. Bunlar:



Özvektörlerin altındaki şekillerde, MO' de özel p_z orbitalinin ağırlığına karşılık gelecek büyüklükte çizilen dairelerle, **pozitif (negatif)** loblar olarak tasarlanmış moleküler orbitalleri göstermektedir. Sonuç faz deseni, düğümü olmayan temel düzeyde gördüğümüz gibi, bir halka üzerindeki parçacığı anımsatır. Birinci ve ikinci uyarılmış düzeyler dejenere dir (sinüs ve kosinüs) ve bir düğüme sahiptir, üçüncü ve dördüncü uyarılmış düzeyler, iki düğümlü dejenere hâllerdir. Bir farklılıkla, benzendeki beşinci uyarılmış düzey, üç düğüme sahip tek düzey olup dejenere değildir.

4) Benzende 6 tane π elektronu vardır, dolayısıyla ilk üç MO' i doldururuz:



5) Benzenin Hückel enerjisi aşağıdaki gibi verilir:

$$E = 2E_1 + 2E_2 + 2E_3 = 6\alpha + 8\beta$$

İlginç bir durumla karşı karşıyayız. Bu, benzendeki bağlar konusunda bize ne söyler? Öncelikle, benzenin, üçlü bağ içeren herhangi bir sistemden daha kararlı olduğunu söyleyelim. Etilen için Hückel teorisini uygularsak, enerjisi

$$E_{C=C} = 2\alpha + 2\beta$$

olan tek bir etilen çift bağı elde ederiz. Sonuç olarak, benzen basitçe 3 tane çift bağa sahip olsaydı toplam enerjisinin, 2β kadar eksik, $E = 3E_{C=C} = 6\alpha + 6\beta$ olacağını tahmin ederdik. β 'nın negatif olduğunu tekrar hatırlatalım, sonuçta, **benzendeki π elektronları, üç tane çift bağın toplamından daha kararlıdır**. Bu duruma, aromatik kararlılık diyoruz ve Hückel teorisi, $4N + 2$ elektronu bulunan diğer halkasal konjuge sistemlerde de benzer kararlılığı verir. Bu enerjik kararlılık, kısmen, benzenin neden diğer doymamış hidrokarbonlar kadar reaktif olmadığını açıklar.

İncelememizde bir adım daha ileriye gidip bağ derecesine bakalım. Hückel teorisinde bağ derecesi

$$O_{ij} \equiv \sum_{\mu}^{dolu} c_i^{\mu} c_j^{\mu} \text{ şeklinde ifade edilir.}$$

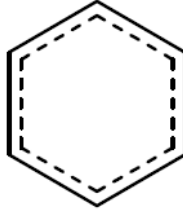
Bu tanımın verdiği fikir: μ moleküler orbitali, i. ve j. karbonlar arasında bir bağa sahipse o karbonlardaki MO katsayıları aynı işaretli olmak zorundadır (örneğin; $p_z^i + p_z^j$). i ve j arasındaki orbital, antibağ orbitaliyse katsayılar ters işaretli olmak zorundadır (örneğin; $p_z^i - p_z^j$). Toplanan rakamlardan her biri bu durumu yansıtır, çünkü

$$\begin{array}{ll} c_i^{\mu} c_j^{\mu} > 0 & c_i^{\mu}, c_j^{\mu} \text{ aynı işaretliyse} \\ c_i^{\mu} c_j^{\mu} < 0 & c_i^{\mu}, c_j^{\mu} \text{ ters işaretliyse} \end{array}$$

Bu formül, bağ orbitalleri için pozitif ve antibağ orbitalleri için negatif katkıyı gösterir. Dolu orbitallerin toplamı, toplam bağ derecesini bulmak için, özellikle karbonların ij çiftlerinde bütün dolu MO' lerinden sağlanan bağ ve antibağ katkılarının toplamıdır. Bu toplamda, iki kat dolmuş orbital iki kez görünür. Bu formülü, benzendeki 1-2 bağına uyguladığımızda aşağıdaki ifadeyi elde ederiz:

$$\begin{aligned}
O_{12} &\equiv 2c_1^{\mu=1}c_2^{\mu=1} + 2c_1^{\mu=2}c_2^{\mu=2} + 2c_1^{\mu=3}c_2^{\mu=3} \\
&= 2\left(\frac{+1}{\sqrt{6}}\right)\times\left(\frac{+1}{\sqrt{6}}\right) + 2\left(\frac{+1}{\sqrt{12}}\right)\times\left(\frac{+2}{\sqrt{12}}\right) + 2\left(\frac{+1}{\sqrt{4}}\right)\times\left(\frac{0}{\sqrt{4}}\right) \\
&= 2\frac{1}{6} + 2\frac{2}{12} = \frac{2}{3}
\end{aligned}$$

Böylece, C₁ ve C₂ karbonlarının, π bağıının 2/3' ünü paylaştıkları görünür [σ orbitallerini ihmal ettiğimizi, toplam bağ derecesinin, σ bağları dahil 1 2/3. olacağını hatırlayalım]. Benzendeki her C-C bağına aynı işlemi uyguladığımızda aynı sonuca ulaşırız: 6 tane eşdeğer π bağı vardır, her birinin bağ derecesi 2/3' tür. Bu sonuç bize, lise kimyasında bütün öğrendiğimiz bilgilerle, Lewis yapılarını büyük bir güvenle çizmemizi sağlar:



Her C-C π bağı için bağ derecesinin 2/3 yerine 1/2 olması beklenen bir durumdur. Karbon başına bir bağa, 1/6' lık fazla katkı, aromatik kararlılıktan gelmektedir: Molekül, izole üç π bağından 2β kadar daha kararlı olduğundan bu, altı karbon arasında eşit dağıtılan, sisteme yeni bir π bağına katılması demektir ki sonuçta bağ derecesi artar. Bu etki, deneysel olarak ta doğrulanabilir: Benzen, aromatik olmayan konjuge sistemlerdekenden biraz daha kısa C-C bağlarına sahip olduğundan karbonlar arasındaki bağ derecesinin daha yüksek olduğunu gösterir.

MO teoriiyi, sadece rezonans yapıları ve aromatik kararlılığı tanımlamak için kullanabiliriz. Ayrıca, geçiş metal bileşiklerinde kristal alan ve ligand alan hâllerini ve yönelme ile oluşan sp, sp² ve sp³ hibrit orbitallerini açıklamak için de kullanabiliriz. Bu sonuçlar, MO teorisinin sadece yararlı bir teori olduğu anlamına gelmez, aynı zamanda pratikte bu buluşlar, kimyacıların, moleküller hakkında düşünme yönteminin de bir parçası olacaktır.