

## Metoda Hückla

Uproszczona wersja metody orbitali molekularnych (MO) w przybliżeniu liniowej kombinacji orbitali atomowych (LCAO) stosowana do opisu struktury elektronowej cząsteczek  $\pi$ -elektronowych.

Drastyczne przybliżenia:

- separowalność elektronów  $\sigma$  i  $\pi$
- zaniedbanie oddziaływania między elektronami  $\pi$

Postać hamiltonianu:

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^n \hat{H}_{ef}(i) \quad (1)$$

gdzie  $n$  - liczba elektronów  $\pi$ ,  $\hat{H}_{ef}(i)$  - efektywny hamiltonian dla  $i$ -tego elektronu  
 $\hat{H}_{ef}(i)$  - efektywny hamiltonian dla  $i$ -tego elektronu uwzględnia energię kinetyczną  $i$ -tego elektronu oraz energię jego oddziaływania z jądrami i z elektronami  $\sigma$ .

Postać potencjału odpowiadającego takiemu oddziaływaniu trudno określić.

**W metodzie Hückla nie korzysta się z jawnej postaci operatora  $\hat{H}_{ef}(i)$ .**

Można uznać, że  $\hat{H}_{ef}(i)$  zawiera nawet oddziaływanie z pozostałymi elektronami  $\pi$  - (skoro i tak nie korzysta się z jawnej postaci operatora :-).

Funkcja własna hamiltonianu  $\hat{H}_\pi$ :

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \psi_i(1)\psi_j(2) \dots \psi_l(n) \quad (2)$$

Operator  $\hat{H}_\pi$  nie zawiera operatorów dwuelektronowych, więc jest wszystko jedno, czy funkcja falowa ma postać iloczynu orbitali czy antysymetryzowanego iloczynu orbitali (wyznacznika zbudowanego z orbitali)

Energia całkowita:  $E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_l$ ,

gdzie  $\varepsilon_i$  i  $\psi_i(1)$  to rozwiązania równania:

$$\hat{H}_{ef}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1) \quad (3)$$

Szukamy przybliżonych rozwiązań  $\psi_i$  w postaci:

$$\psi_i = \sum_{p=1}^m c_{ip}\chi_p, \quad i = 1, \dots, m \quad (4)$$

gdzie  $\chi_p$  - orbital  $2p_z$  atomu  $p$ -tego węgla,  $p$  numeruje atomy węgla, tworzące sprzężony układ wiązań podwójnych, a  $c_{ip}$  oznaczają nieznanne (poszukiwane) współczynniki rozwinięcia (liczby).

Na przykład, dla etenu (etylenu): jedno wiązanie podwójne - 2 elektrony  $\pi$ , 2 atomy węgla:

$$\psi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{12}\chi_2 \quad (5)$$

$$\psi_2 = c_{21}\chi_1 + c_{22}\chi_2 \quad (6)$$

$c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{21}$ ,  $c_{22}$  nieznane liczby, które trzeba znaleźć metodą wariacyjną. Metoda wariacyjna, w której poszukiwane są nieznane współczynniki **liniowe** (jak tu  $c_{ip}$ ) nazywana jest **metodą Ritza**.

Współczynniki  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{21}$ ,  $c_{22}$  znajduje się jako rozwiązania jednorodnego układu równań, zwanego układem równań wiekowych albo sekularnych (wyprowadzenie było w notatkach do wykładu VII):

$$c_{k1}(H_{11} - \varepsilon) + c_{k2}(H_{12} - \varepsilon S_{12}) = 0 \quad (7)$$

$$c_{k1}(H_{21} - \varepsilon S_{21}) + c_{k2}(H_{22} - \varepsilon) = 0 \quad (8)$$

gdzie założono, że orbitale  $\chi_i$ , czyli orbitale  $2p_z$  atomów węgla, są znormalizowane,  $S_{pq}$  - całka nakrywania,  $H_{pp}$  - tzw. całka kulombowska,  $H_{pq}$  - tzw. całka rezonansowa

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \hat{H}_{ef} \chi_q d\tau \quad (9)$$

Warunek istnienia nietrywialnych rozwiązań układu równań sekularnych:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} - \varepsilon S_{12} \\ H_{21} - \varepsilon S_{21} & H_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (10)$$

Wartości  $\varepsilon$  znajdowane są jako pierwiastki równania charakterystycznego wyznacznika sekularnego (dla etenu równania kwadratowego).

Dodatkowe założenia:

- $S_{pq} = 0$  dla  $p \neq q$
- $H_{pp} = \alpha$  dla każdego  $p$ , niezależnie od położenia danego atomu węgla w cząsteczce
- $H_{pq} = \beta$ , gdy wskaźniki  $p$  i  $q$  odnoszą się do sąsiadujących ze sobą atomów węgla
- $H_{pq} = 0$ , gdy wskaźniki  $p$  i  $q$  odnoszą się do atomów, które ze sobą nie sąsiadują

Wartości całek kulombowskich i rezonansowych **nie są obliczane**.

Przyjmuje się takie wartości parametrów  $\alpha$  i  $\beta$ , żeby uzyskać zgodność z **danymi eksperymentalnymi**, zatem metoda Hückla należy do **metod półempirycznych**.

Metody chemii kwantowej, w których nie korzysta się z żadnych danych doświadczalnych, tylko wychodząc z pewnych założeń, konsekwentnie wykonuje się obliczenia - **metody ab initio**

Warunek istnienia nietrywialnych rozwiązań układu równań sekularnych dla **etenu** przybiera postać:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

Dzieląc obie strony układu równań sekularnych przez  $\beta$  i podstawiając  $\frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} = x$  można warunek ten zapisać w postaci:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$

Dla **butadienu** ( $n=4$ ) taki warunek ma postać:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (13)$$

Dla **etenu** znajdujemy  $x$  jako pierwiastki równania:  $x^2 - 1 = 0$ , czyli otrzymujemy:  $\varepsilon_1 = \alpha + \beta$  i  $\varepsilon_2 = \alpha - \beta$ .

Wstawiając  $\varepsilon_1$  do układu równań sekularnych i uwzględniając warunek, że szukany orbital molekularny ma być znormalizowany otrzymamy:  $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)$ , natomiast wstawiając do układu równań sekularnych  $\varepsilon_2$  otrzymamy:  $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)$ ,

Dla **butadienu** otrzymujemy energie orbitalne:  $\varepsilon_1 = \alpha + 1,618\beta$ ,  $\varepsilon_2 = \alpha + 0,618\beta$ ,  $\varepsilon_3 = \alpha - 0,618\beta$  i  $\varepsilon_4 = \alpha - 1,618\beta$  oraz orbitale molekularne:

$$\psi_1 = 0,372\chi_1 + 0,602\chi_2 + 0,602\chi_3 + 0,372\chi_4$$

$$\psi_2 = 0,602\chi_1 + 0,372\chi_2 - 0,372\chi_3 - 0,602\chi_4$$

$$\psi_3 = 0,602\chi_1 - 0,372\chi_2 - 0,372\chi_3 + 0,602\chi_4$$

$$\psi_4 = 0,372\chi_1 - 0,602\chi_2 + 0,602\chi_3 - 0,372\chi_4$$

Dla etenu w stanie podstawowym  $\psi_1$  jest zajęтым orbitalem o najwyższej energii (na orbitalach  $\pi$  trzeba rozmieścić 2 elektrony).

Dla butadienu najwyższym orbitalem zajęтым w stanie podstawowym jest  $\psi_2$  (na orbitalach  $\pi$  trzeba rozmieścić 4 elektrony.)

Informację dotyczącą postaci tych orbitali można wykorzystać w jakościowej teorii orbitali molekularnych.

## Jakościowa teoria orbitali molekularnych

Jakościowe rozważania dotyczące orbitali molekularnych pozwalają nawet na przewidywanie przebiegu niektórych reakcji chemicznych. Dwa główne podejścia:

- **“frontier orbitals”** - orbitale graniczne, czyli najwyższy (tzn. mający największą (najmniej ujemną) energię) zajęty orbital molekularny (HOMO - **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) i najniższy (mający najmniejszą wartość energii) niezajęty orbital molekularny (LUMO - **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) - analiza zmian tych orbitali w czasie zrywania wiązań i tworzenia się nowych i zależności tych zmian od ścieżki reakcji
- rozważania dotyczące **symetrii** orbitali molekularnych substratów i produktów

**Kenichi Fukui (“frontier orbitals”)**

**Roald Hoffmann (zachowanie symetrii orbitali)**

**prace Hoffmanna wspólnie z Robertem Woodwardem**

**nagroda Nobla z chemii 1981**

**Reguły stosowane w rozważaniach jakościowej teorii orbitali molekularnych  
- w koncepcji orbitali granicznych**

- wzrost nakrywania między orbitalami atomowymi (AO) prowadzi do obniżenia energii MO; zmniejszenie nakrywania między AO do podwyższenia tej energii
- wpływ zmiany stopnia nakrywania między orbitalami na zmianę energii orbitalnych jest bardziej istotny dla MO o wyższej energii (jest to zgodne z faktem, że wpływ destabilizujący nakrywania AO prowadzącego do efektu antywiążącego jest większy niż wpływ stabilizujący nakrywania AO prowadzącego do efektu wiążącego)
- suma zmian energii jednoelektronowych, towarzyszących względnej zmianie położenia atomów, znajdujących się w odległości długości wiązania lub większej, odpowiada w przybliżeniu zmianie energii całkowitej cząsteczki

## Typ reakcji - reakcje elektrocyliczne

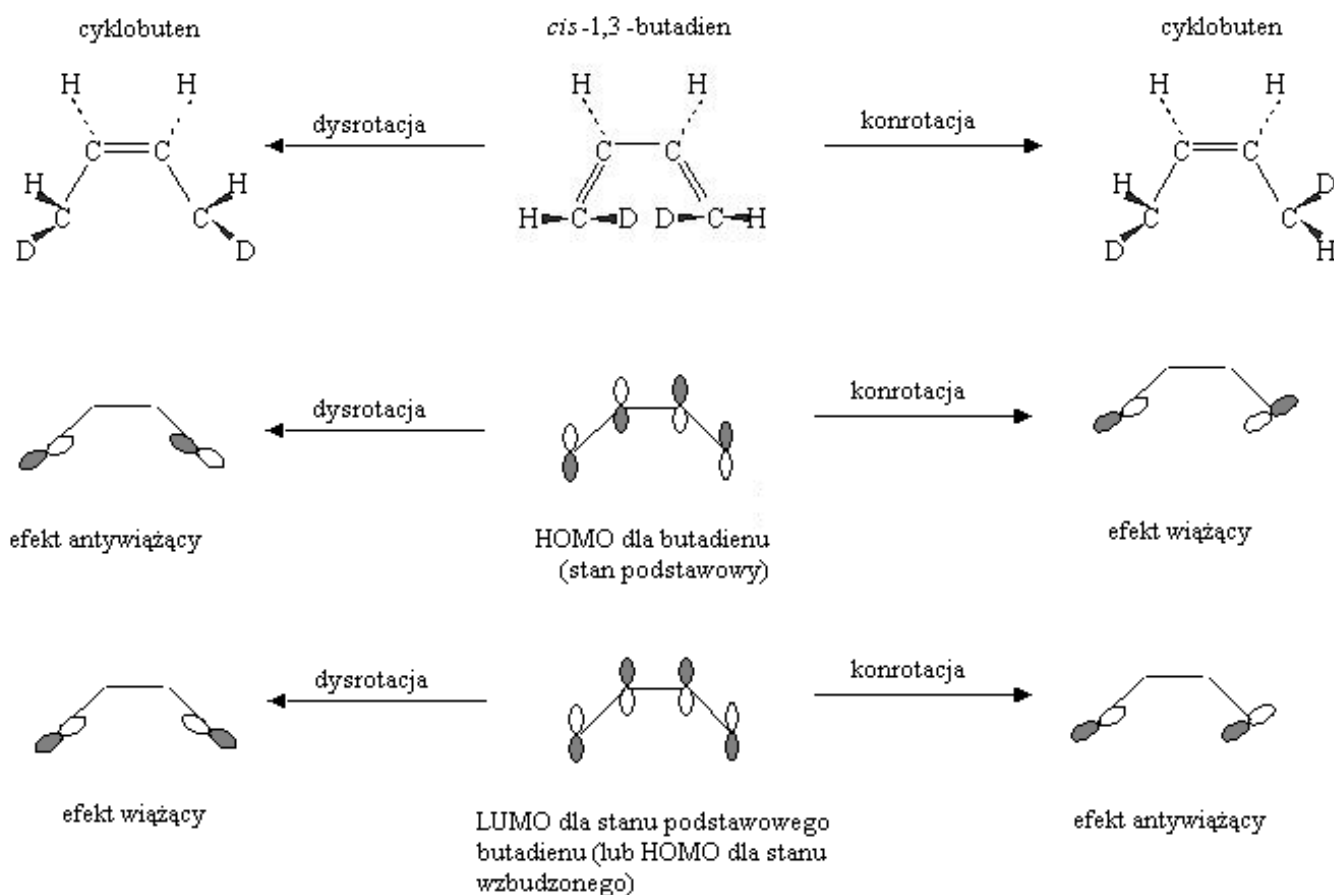
Jednocząsteczkowa cyklizacja otwartej cząsteczki, zawierającej sprzężony układ wiązań podwójnych - na przykład cyklizacja *cis*-1,3-butadienu do cyklobutenu

Wiele reakcji elektrocyklicznych wykazuje **stereospecyficzność** (prawie w 100% powstaje tylko jeden z możliwych produktów reakcji)

Próba wyjaśnienia przyczyny tego zjawiska w ramach jakościowej teorii MO

Rozpatrując mechanizm cząsteczkowy reakcji zakłada się, że procesy zachodzą **synchronicznie** (obroty pewnych grup atomów czy powstawanie wiązań - jednocześnie, a nie kolejno)

Rozważanie, w jaki sposób nakrywają się scentrowane na skrajnych atomach węgla orbitale atomowe tworzące HOMO (a jak te tworzące LUMO) *cis*-1,3-butadienu przy powstawaniu wiązania  $\sigma$  (Rys. 1) pozwalają przewidzieć mechanizm reakcji cyklizacji.



Rys.1

Na rysunku zaciemnienie konturu orbitalu odpowiada znakowi minus (brak zaciemnienia - znakowi plus).

Dla *cis*-1,3-butadienu cyklizacja

**termiczna** (reaguje butadien w stanie podstawowym) na drodze **konrotacji**

**fotocchemiczna** (reaguje butadien w stanie wzbudzonym) na drodze **dysrotacji**

Proste uogólnienie dla większych cząsteczek.

Dla polienów postać ogólna rozwiązań:

$$\varepsilon_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi k}{n+1} \quad (14)$$

$$\psi_k(1) = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sum_{p=1}^n \sin\left(\frac{\pi kp}{n+1}\right) \chi_p(1) \quad (15)$$

gdzie  $k=1,2,\dots$ , a  $n$  oznacza liczbę atomów węgla w polenie.

Heksatrien: 6 elektronów  $\pi$ , co oznacza, że HOMO ma o jeden węzeł więcej niż dla butadienu, czyli relacja między znakami współczynników, przez które mnożone są AO końcowych atomów węgla, jest w HOMO cząsteczki z  $2n$  elektronami  $\pi$  taka jak w LUMO cząsteczki z  $2n - 2$  elektronami  $\pi$ .

Efekty **odwrotne** niż dla butadienu: dysrotacja dla cyklizacji termicznej, a konrotacja dla reakcji fotocchemicznej

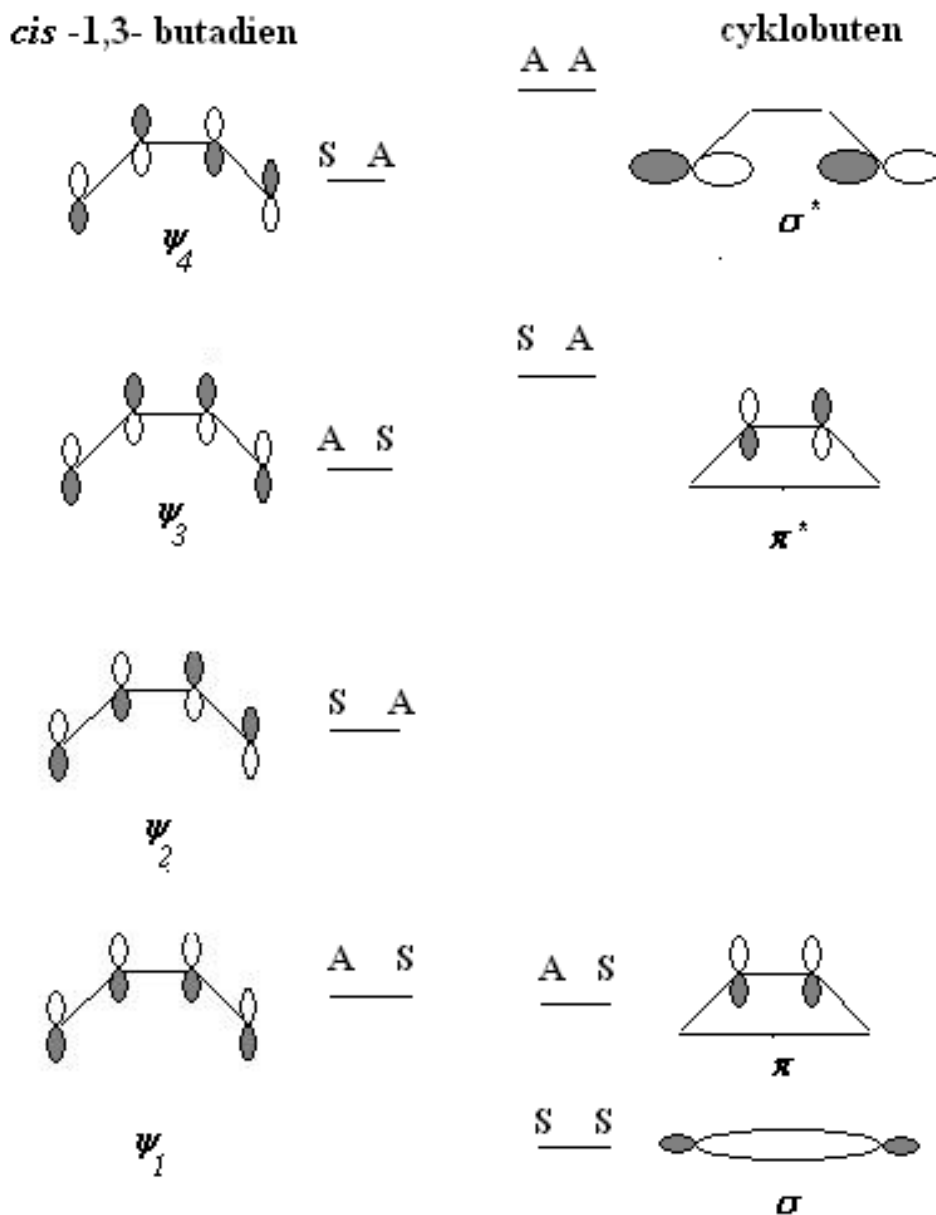
Do takich samych wniosków prowadzą rozważania oparte na sformułowanej przez R. Woodwarda i R. Hoffmanna zasadzie **zachowania symetrii orbitalnej**:

**Jeśli w reagującym układzie zachowane są przez cały czas reakcji pewne elementy symetrii, przechodzące przez powstające lub zrywane wiązania, to zajęte przez elektrony orbitale nie mogą zmienić symetrii względem tych elementów.**

Jeśli dla różnych mechanizmów pewnej reakcji zachowane są inne elementy symetrii, to powyższa zasada pozwala ustalić mechanizm tej reakcji.

Przykład: dla reakcji cyklizacji *cis*-1,3-butadienu zachodzącej na drodze konrotacji zachowana jest oś symetrii ( $C_2$ ). Jest to oś, leżąca w płaszczyźnie wiązań C-C, prostopadła do pojedynczego wiązania i przechodząca przez jego środek. W cząsteczce cyklobutenu ta oś przechodzi przez środek wiązania podwójnego i równoległego do niego wiązania pojedynczego. Jeśli, natomiast, ta reakcja cyklizacji zachodzi na drodze dysrotacji, to zachowana jest płaszczyzna symetrii (prostopadła do płaszczyzny tworzonej przez wiązania C-C cząsteczki *cis*-1,3-butadienu i przechodząca przez środek pojedynczego wiązania).

Po ustaleniu symetrii orbitali butadienu i cyklobutenu względem tych elementów symetrii (Rys.2) można na podstawie **diagramu korelacji** orbitali (Rys.3) przewidzieć mechanizm reakcji.

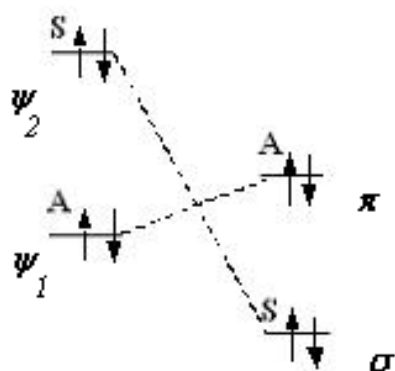
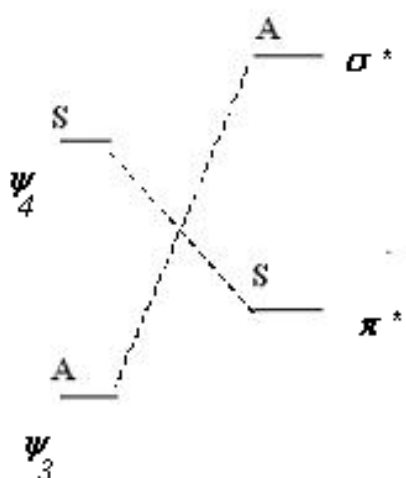


**Rys.2**

Na rysunku (Rys.2) kreski oznaczają poziomy energetyczne odpowiadające przedstawionym obok orbitalom molekularnym; symbol po lewej stronie nad każdą z kresk oznaczają, że dany orbital jest symetryczny (S) albo antysymetryczny (A) względem obrotów wokół osi  $C_2$ ; symbole po prawej stronie odnoszą się do odbicia w płaszczyźnie symetrii zachowanej w czasie reakcji zachodzącej na drodze dysrotacji.

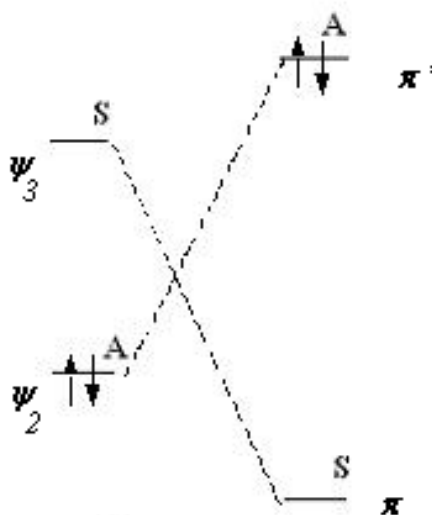
konrotacja - zachowana oś symetrii

dysrotacja - zachowana płaszczyzna symetrii



a

b



a'

b

**Rys.3 Orbitale molekularne: a - dla *cis*-1,3-butadienu, b - dla cyklobutenu**

W lewej części rysunku (Rys.3), odnoszącej się do cyklizacji w wyniku konrotacji, pozostawione zostały symbole, oznaczające symetrię orbitali względem zachowanej w tym procesie osi symetrii, natomiast w prawej części rysunku pozostawione zostały symbole, oznaczające symetrię orbitali względem odbicia w płaszczyźnie symetrii, zachowanej w czasie reakcji zachodzącej w wyniku dysrotacji. Z przedstawionego w prawej części rysunku (Rys.3) diagramu korelacji wynika, że termiczna cyklizacja w wyniku dysrotacji prowadziłyby do produktu w stanie wzbudzonym (podwójnie) - jest ona zatem wzbroniona. Dozwolona jest, natomiast, cyklizacja w wyniku konrotacji, która prowadzi do powstania produktu w stanie podstawowym.



Bardziej poprawne (choć trudniejsze) jest rozważanie **korelacji stanów** (albo konfiguracji) substratu i produktu reakcji. Dla **dysrotacji** stan podstawowy  $\pi_1^2\pi_2^2$  butadienu powinien być skorelowany ze stanem  $\sigma^2\pi^{*2}$ , ponieważ orbital  $\pi_1$  butadienu koreluje z  $\sigma$  butenu, a  $\pi_2$  butadienu z  $\pi^*$  butenu. Dla **konrotacji** stan wzbudzony  $\pi_1^2\pi_2\pi_3$  butadienu powinien być skorelowany ze stanem  $\sigma\pi^2\sigma^*$ , ponieważ orbital  $\pi_1$  butadienu koreluje z  $\pi$  butenu,  $\pi_2$  butadienu z  $\sigma$  butenu,  $\pi_3$  butadienu z  $\sigma^*$  butenu. W obu przypadkach prowadziłyby to jednak do przecięcia się linii łączących stany o jednakowej symetrii. Zasada **nieprzecinania się linii odpowiadających stanom o jednakowej symetrii** wyjaśnia, które mechanizmy reakcji są dozwolone, przewidując pojawienie się **bariery energetycznej** dla termicznej cyklizacji na drodze dysrotacji i fotochemicznej cyklizacji na drodze konrotacji.

### Reguły Woodwarda-Hoffmanna

termiczne reakcje elektrocykliczne cząsteczek z  $k$  elektronami  $\pi$  przebiegają na drodze dysrotacji dla  $k = 4q + 2$  i na drodze konrotacji dla  $k = 4q$  (gdzie  $q=0, 1, 2, \dots$ ), dla pierwszego stanu wzbudzonego zasady są odwrotne.

Wykorzystanie koncepcji orbitali granicznych lub reguły zachowania symetrii orbitalnych pozwala przewidzieć także, że termiczna reakcja cykloaddycji przebiegająca w sposób suprafacjalny, jest dozwolona dla związków, w których liczba elektronów zajmujących orbitale typu  $\pi$  wynosi  $4q + 2$ , jak dla butadienu i etenu (tu sumaryczna liczba elektronów, zajmujących orbitale  $\pi$ , wynosi 6). Reakcja taka jest natomiast wzbroniona, jeśli liczba elektronów, zajmujących orbitale typu  $\pi$ , wynosi  $4q$ , np. dla dwóch cząsteczek etenu (W. Kołos, J. Sadlej, "Atom i cząsteczka", str. 405).

Więcej przykładów:

R. Jackson "Mechanizmy reakcji organicznych", PWN 2007;

W.Kołos, J. Sadlej "Atom i cząsteczka", WNT 2007.

## Metoda Hückla - ciąg dalszy

Energie orbitalne uzyskane w ramach metody Hückla dla benzenu:

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \quad (16)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha + \beta \quad (17)$$

$$\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \alpha - \beta \quad (18)$$

$$\varepsilon_6 = \alpha - 2\beta \quad (19)$$

Znacznie większa stabilność benzenu niż heksatrienu, któremu odpowiada wyższa energia

### Wpływ delokalizacji elektronów.

Obliczenie metodą Hückla energii fikcyjnych cząsteczek ze zlokalizowanymi wiązaniami podwójnymi

Liczba elektronów  $\pi$  parzysta  $2n$  - energia fikcyjnej cząsteczki ze zlokalizowanymi wiązaniami podwójnymi równa energii  $n$  cząsteczek etenu.

Liczba elektronów  $\pi$  nieparzysta - dodatkowe elektrony przy tym atomie węgla, który nie jest związany z innymi wiązaniami podwójnymi.

$$E_{zlok} = 2n(\alpha + \beta) + m\alpha \quad (20)$$

gdzie  $m=1$  dla obojętnej cząsteczki,  $m=0$  dla kationu i  $m=2$  dla anionu

$$E_{del} = E_{\pi} - E_{zlok} \quad (21)$$

Węglowodór	$E_{del}[\beta]$	$E_{del}$ [kcal/mol]	$E_{del}^{exp}$ [kcal/mol]
Eten	0	0	0
Butadien	0,472		
Heksatrien	0,988		
Benzen	2,000	-32,0	-36,0
Naftalen	3,68	-58,9	-61,0
Antracen	5,31	-85,0	-83,7

$E_{del}^{exp}$  - "doświadczalna" energia delokalizacji uzyskana z doświadczalnych wartości energii wiązań pojedynczych i podwójnych przy założeniu addytywności energii wiązań.

## Wskaźniki reaktywności cząsteczek $\pi$ -elektronowych

### Statyczne:

Jeśli orbital  $\psi_k = \sum_{p=1}^m c_{kp} \chi_p$  opisuje jeden elektron, to prawdopodobieństwo znalezienia tego elektronu przy atomie  $r$  wynosi  $c_{kr}^2$ .

Prawdopodobieństwo znalezienia dowolnego elektronu przy atomie  $r$ :

$$q_r = \sum_k n_k c_{kr}^2 \quad (22)$$

gdzie  $n_k$  -liczba elektronów na orbitalu  $\psi_k$

$q_r$  - **ładunek elektronów**  $\pi$  przy atomie  $r$  wyrażony w jednostkach ładunku elektronowego.

Dla sąsiadujących atomów  $r$  i  $s$ :

takie same znaki  $c_{kr}$  i  $c_{ks}$  - wzmocnienie wiązania między atomami, kiedy elektron zajmuje orbital  $\psi_k$

przeciwnie znaki  $c_{kr}$  i  $c_{ks}$  - osłabienie wiązania między atomami, kiedy elektron zajmuje orbital  $\psi_k$

### Rząd wiązania pochodzący od elektronów $\pi$

$$p_{rs} = \sum_k n_k c_{kr} c_{ks} \quad (23)$$

**Całkowity rząd wiązania**  $P_{rs} = 1 + p_{rs}$

Dla butadienu  $P_{12}=P_{34}=1,894$ , a  $P_{23}=1,447$ .

Im większa suma rzędów wiązań łączących dany atom z sąsiadującymi, tym silniej związany jest ten atom w cząsteczce i tym mniejszą powinien wykazywać reaktywność.

**Wolna walencyjność** - miara niewykorzystanych zdolności tworzenia wiązań przez atom  $r$  (miara reaktywności):

$$F_r = F_{max} - \sum_s P_{rs} \quad (24)$$

gdzie  $F_{max} = 3 + \sqrt{3}$  i oznacza największą możliwą wolną walencyjność trygonalnie zhybrydowanego węgla

## Dynamiczny wskaźnik reaktywności

Powstanie **kompleksu aktywnego** - zmiana struktury elektronowej cząsteczki.

Jeden z atomów wyłączony z układu sprzężonych wiązań podwójnych z powodu utworzenia czwartego wiązania z podstawnikiem - strata energii (miara **energii aktywacji** dla danego mechanizmu reakcji zwana **energią lokalizacji**)

**Energia lokalizacji** dla położenia  $r$  w układzie zawierającym  $n$  elektronów  $\pi$

$$L_r = E_r - E + m\alpha \quad (25)$$

$E$  - energia elektronów  $\pi$  całej cząsteczki  $\pi$ -elektronowej;

$E_r$  - energia elektronów  $\pi$  "resztkowej" cząsteczki otrzymanej przez wyłączenie atomu w położeniu  $r$  z układu sprzężonych wiązań podwójnych;

$m=0$  dla reakcji nukleofilowej,  $m = 1$  dla rodnikowej i  $m = 2$  dla elektrofilowej.

W "resztkowej" cząsteczce liczba elektronów  $\pi$  wynosi  $n$  dla reakcji nukleofilowej (indeks  $L_r^-$ ),  $n - 1$  dla rodnikowej ( $L_r$ ) i  $n - 2$  dla elektrofilowej ( $L_r^+$ );

Na przykład dla benzenu  $E_r$  - energia elektronów  $\pi$  w łańcuchu pięciu atomów węgla: 4 elektrony dla podstawnika elektrofilowego, 5 dla rodnikowego, 6 - dla nukleofilowego.

Dla ustalenia miejsca ataku w reakcji podstawienia elektrofilowego przydatna jest też wartość współczynnika, znajdującego się w HOMO atakowanej cząsteczki przy orbitalu atomowym scentrowanym na atomie węgla w danej pozycji (HOMO  $c_r^2$ ). Im większy ten współczynnik, tym bardziej prawdopodobny jest atak elektrofilowy, bo prawdopodobieństwo znalezienia elektronu najslabiej związanego z cząsteczką (opisywanego przez HOMO) jest duże w pobliżu tego atomu.

Analogicznie do ustalenia miejsca ataku w reakcji podstawienia nukleofilowego przydatna jest wartość współczynnika znajdującego się w LUMO atakowanej cząsteczki przy orbitalu atomowym scentrowanym na atomie węgla w danej pozycji (LUMO  $c_r^2$ ).

Indeksy reaktywności (statyczne i dynamiczne) mogą być wykorzystywane do określenia prawdopodobnego przebiegu reakcji.