

***Copyright* Stefan E. Boiadjev, PhD**  
**© 2018**

Орбита  $\neq$  Орбитала  $\neq$  Електронен облак

Орбита – реална траектория на частица

Орбитала – вълнова функция описваща състоянието на електрон

Електронен облак – част от пространството, в което се намира електронът с 95% вероятност (да приемем). От орбиталата може да се изчисли разпределението на електронната плътност.

Copyright  
PhD, DSC

Stefan F. Boiadjiev,  
© 2018

### 03. Метод на молекулните орбитали – водородна молекула, метан, етилен, ацетилен. Спрегнати системи – бута-1,3-диен, бензен. Ароматичност (правило на Хюкел).

В метода на валентните връзки, Полинг, магична дума – “**припокриване**” на АО, които запазват оригиналната си форма.

В метода на молекулните орбитали – “**смесване**” на атомни орбитали чрез алгебрична комбинация на АО. Тази математична операция дава **НОВИ** орбитали, които принадлежат на цялата молекула. Електроните НЕ СЕ описват по индивидуални връзки между атоми, а се намират под влияние на всички ядра в цялата молекула.

$$\psi_i = \sum_{j=1}^n c_{ij} \chi_j$$

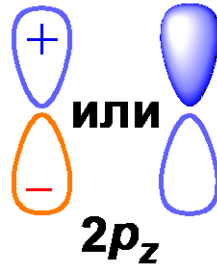
$\psi$  молекулна орбитала  
 $\chi$  атомна орбитала

Трудно?

Да – висша математика

Една АО може да се моделира с трептенето на струна (стояща вълна).

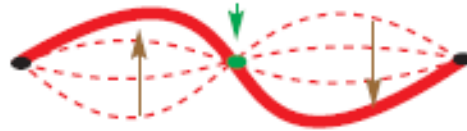
Фаза на орбиталата:



Промяна на фазата във възела



всички точки от струната се движат в една посока

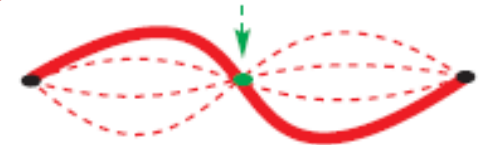


в двете части се движат в противоположни посоки

вибрираща струна



1 възел



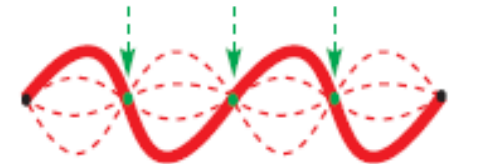
"първа хармонична"

2 възела



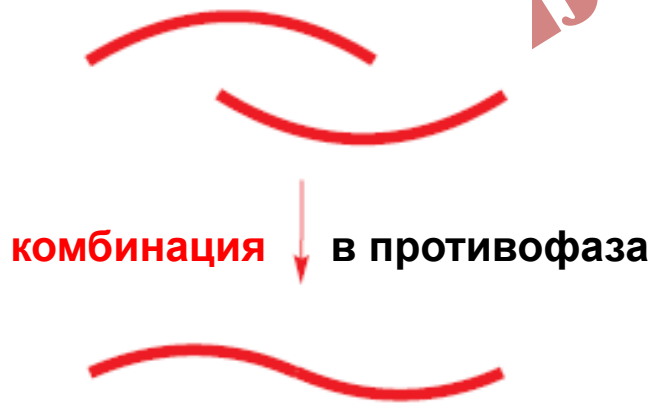
"втора хармонична"

3 възела



СОРУН  
PHD, DSC

Когато АО формират МО, те могат да се комбинират “конструктивно” (във фаза) или “деструктивно” (в противофаза).



Математично:

$$\Psi = c_a \psi_a + c_b \psi_b$$

$$\Psi^* = c_a \psi_a - c_b \psi_b$$

$\Psi$  е МО ;  $\psi$  е АО

Този подход за формиране на МО се нарича “**линейна комбинация на атомни орбитали**” – LCAO приближение.

Комбинирането се изразява графично:



Със знак (+) – във фаза; със знак (–) – в антифаза.

Новите орбитали принадлежат на *цялата* молекула – те са **молекулни орбитали**, не АО.

Правила:

- общият брой МО е равен на броя участващите АО;
- настаняването на електрони в МО става по същите принципи, валидни за АО (минимум енергия, Паули).

Молекулните орбитали са от три типа: свързващи, антисвързващи и несвързващи.

➤ **Свързващи МО:**

Свързващите взаимодействия между АО са конструктивни (във фаза) взаимодействия.

Свързващите МО имат по-ниска енергия от АО, които се комбинират и ги формират.

➤ **Антисвързващи МО:**

Антисвързващите взаимодействия между АО са деструктивни (в антифаза) и тези МО имат **възлова равнина**, където вълновата функция е нула между двете ядра (няма връзка между тях).

Антисвързващите МО са с по-висока енергия от АО, които се комбинират за да ги изградят.

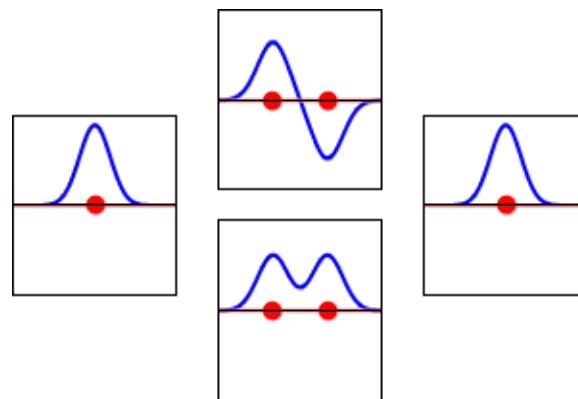
➤ **Несвързващи МО:**

Несвързващи МО са резултат от липса на взаимодействие между АО поради отсъствие на съвместима симетрия.

Несвързващите МО имат същата енергия както АО на един от атомите в молекулата.

## Молекула водород $H_2$

Участващите АО и получените от тях МО си представяме:



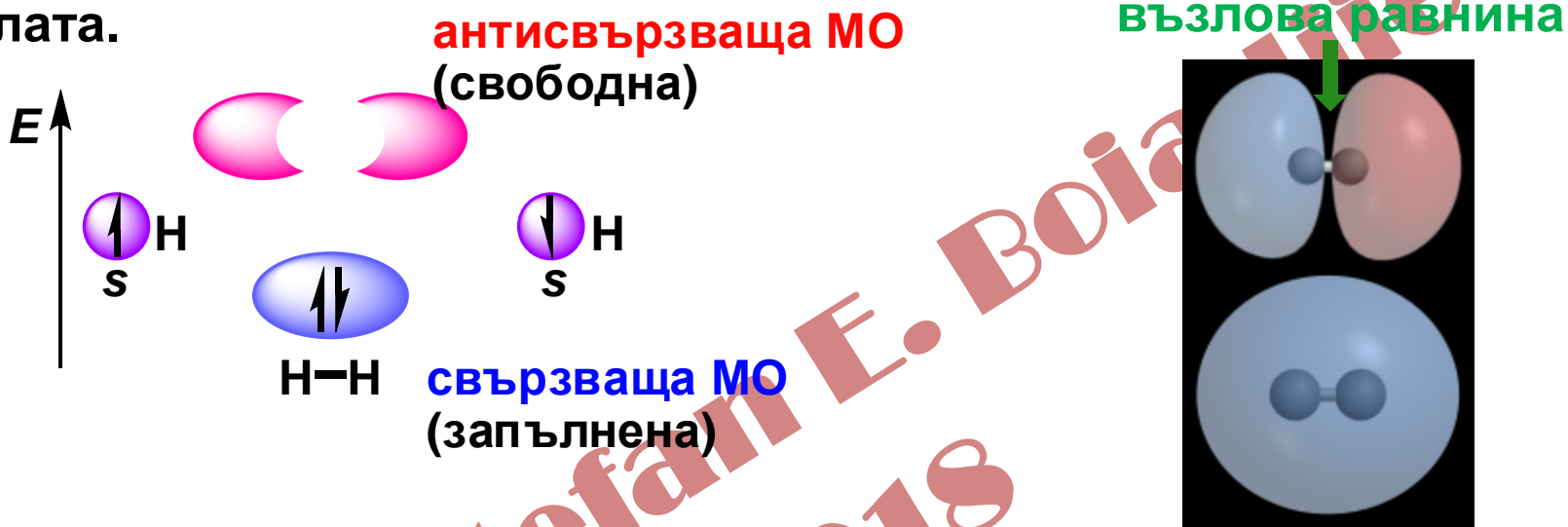
Реална част на  $\psi$  – синьо;

Имагинерна част на  $\psi$  – червено.

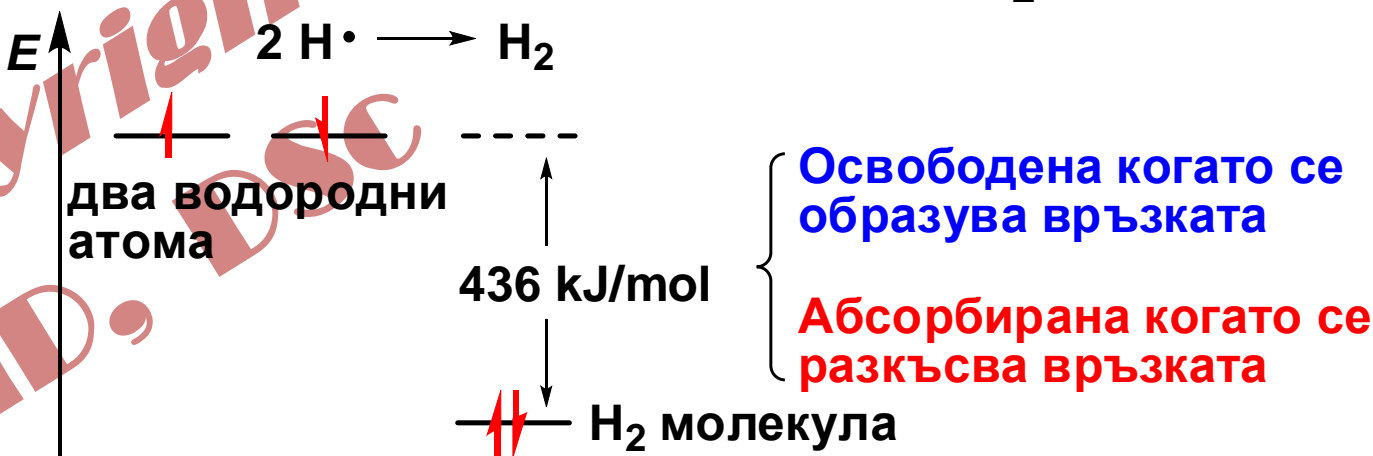
- Двата атома са еднакви и притежават вълнова функция  $\psi$ ;
- Сумиране на  $\psi$  (във фаза) дава свързваща орбитала МО;
- Изваждане на  $\psi$  (в антифаза) формира антисвързваща МО (две участващи АО формират две МО);
- Всяка АО допринася еднакво към МО, но това не винаги е така;
- **Свързващата МО е с по-ниска енергия; антисвързващата МО е с по-висока енергия;**
- Всеки един H атом има по един  $e^-$ ; индивидуалният им спин е без значение;
- Запълване на МО – и двата  $e^-$  заемат (с противоположен спин) по-ниско енергетичната МО;



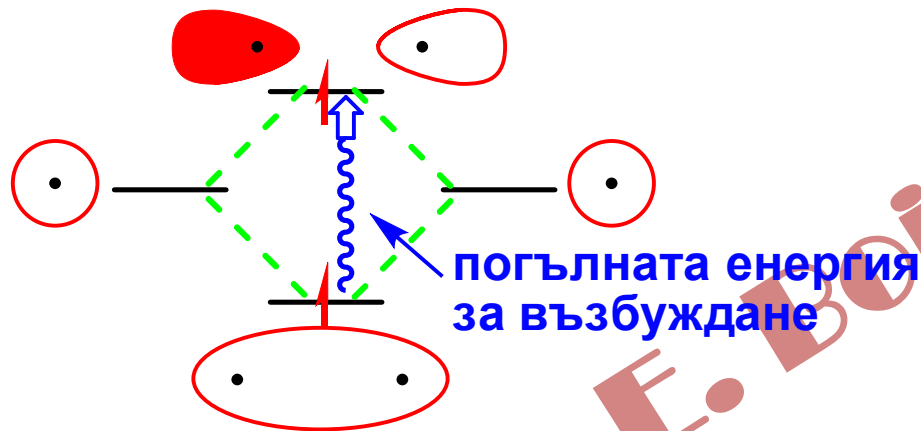
- Електронната плътност е най-голяма между двете ядра. Създава се химична връзка, с която двата е<sup>-</sup> “държат” молекулата.



- Тъй като тези два е<sup>-</sup> са с по-ниска енергия в МО отколкото в изходните АО, молекулата е по-стабилна от изолираните атоми. Отделя се енергия когато 2 H се свързват в H<sub>2</sub>.



## Разкъсване на връзка в $H_2$ .



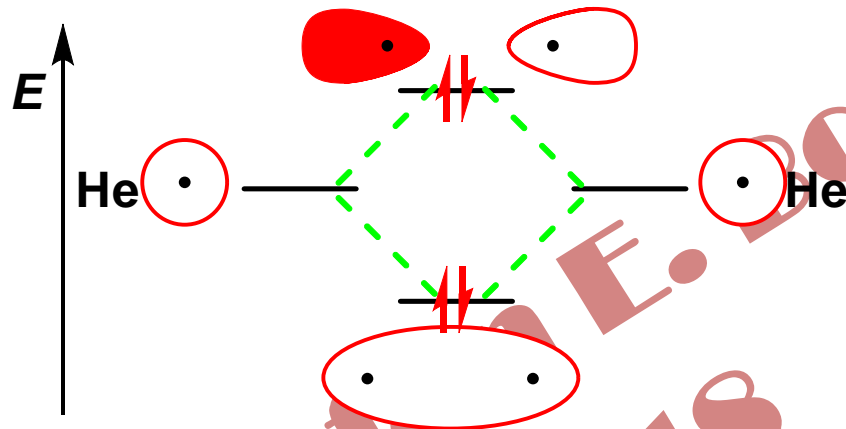
Електронът на антисвързващата МО анулира електрона на свързваща МО. Отсъства свързване, което задържа двата атома заедно. Те могат да се отдалечат, всеки със своя  $1s e^-$  на АО.

С други думи: преминаването на един електрон в  $H_2$  от свързваща към несвързваща МО разкъсва връзката. Това е трудно в  $H_2$  (изисква много енергия), но е лесно в  $Br_2$  – дори слънчева светлина разкъсва връзката до бромни атоми.

Най-малка "молекула" –  $H_2^+$ .

## Защо водородът е двуатомен, а хелият не е?

Опит за конструиране на  $\text{He}_2$  с енергетичната диаграма за  $\text{H}_2$ .



Има голяма разлика от  $\text{H}_2$ ! Всеки He атом притежава по два електрона. В този случай **и свързващата, и несвързващата MO са запълнени изцяло!** Свързването от ниско енергетичните електрони се компенсира от електроните на несвързващата MO. **Затова  $\text{He}_2$  не съществува.**

Възможен е йонът  $\text{He}_2^+$ .

Само ако има повече  $e^-$  в свързващи МО-ли отколкото  $e^-$  в несвързващи МО-ли, ще съществува химична връзка между два атома.

Дефинира се порядък на връзка:

$$\text{Порядък на връзка} = \frac{\text{брой електрони в свързващи МО} - \text{брой електрони в антисвързващи МО}}{2}$$

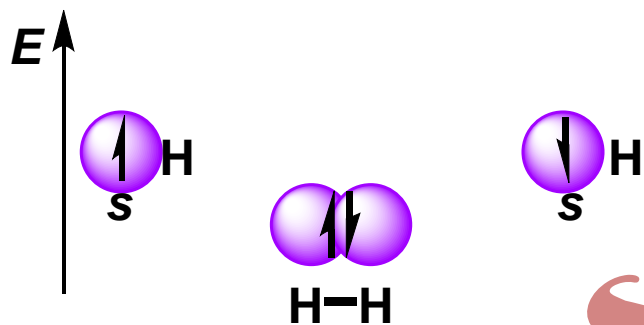
Сравнявайки  $H_2$  с хипотетична  $He_2$ :

$$\begin{array}{l} \text{порядък на връзка} \\ \text{в } H_2 \end{array} = \frac{2 - 0}{2} = 1 \quad \begin{array}{l} \text{проста} \\ \text{връзка} \end{array}$$

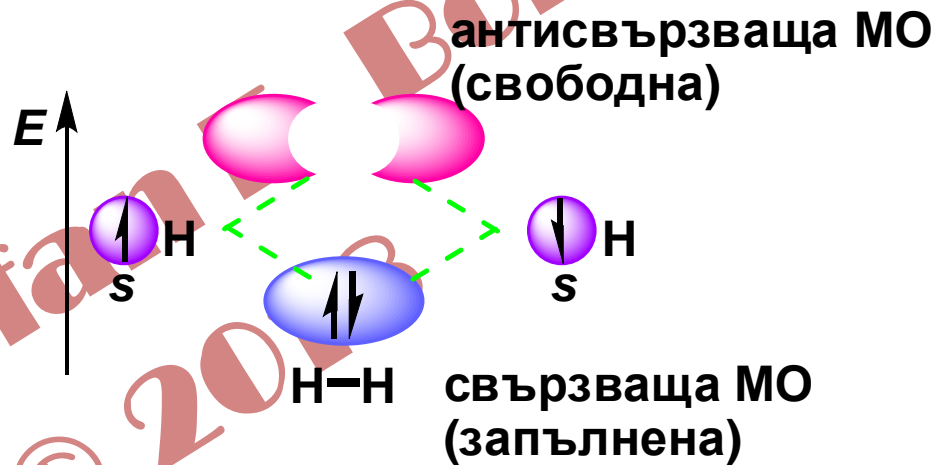
$$\begin{array}{l} \text{порядък на връзка} \\ \text{в } He_2 \end{array} = \frac{2 - 2}{2} = 0 \quad \begin{array}{l} \text{няма} \\ \text{връзка} \end{array}$$

Сравнение между описание на  $H_2$  молекула с метода на валентните връзки и с метода на молекулните орбитали.

**ВВ**



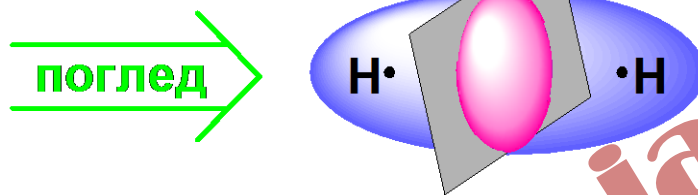
**МО**



Copyright  
PhD, DSC

Stefan Boiadjiev,  
© 2013

Описаните свързваща и несвързваща МО притежават аксиална (цилиндрична) симетрия.



Когато погледнем такава орбитала от страни, по междуядрената ос, орбиталата може да се завърти около тази ос на произволен ъгъл, като след това пак ще изглежда същата.

В пресечната равнина, перпендикулярна на междуядрената ос (на произволно разстояние от ядрата), се получава кръг.

Свързващи и антисвързващи орбитали с цилиндрична симетрия се наричат  $\sigma$  (сигма) орбитали.

Антисвързващите се бележат с  $\sigma^*$ .

Връзките, които се дължат на електрони в  $\sigma$  орбитали се наричат  $\sigma$  връзки.

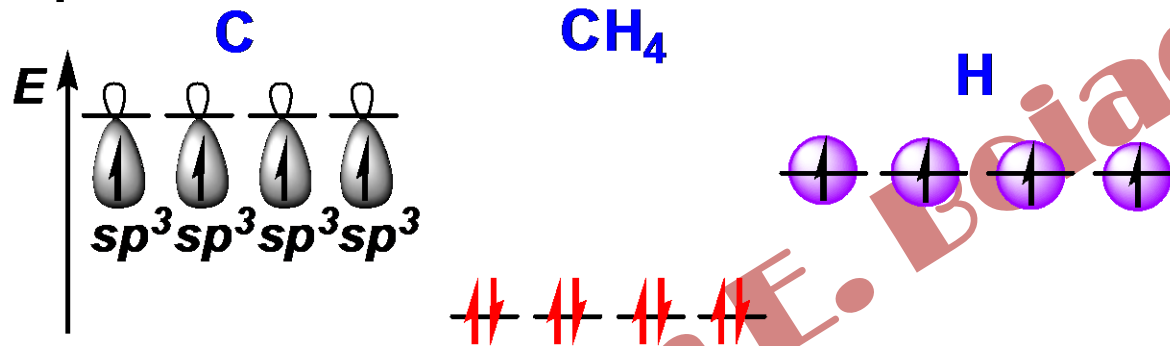
Комбиниране (челно) на  $2p$  АО също води до МО с цилиндрична симетрия – до  $\sigma$  и  $\sigma^*$  МО.



Комбинация на  $2p$  АО може да се реализира и при странично взаимодействие, което се разглежда в етилена.

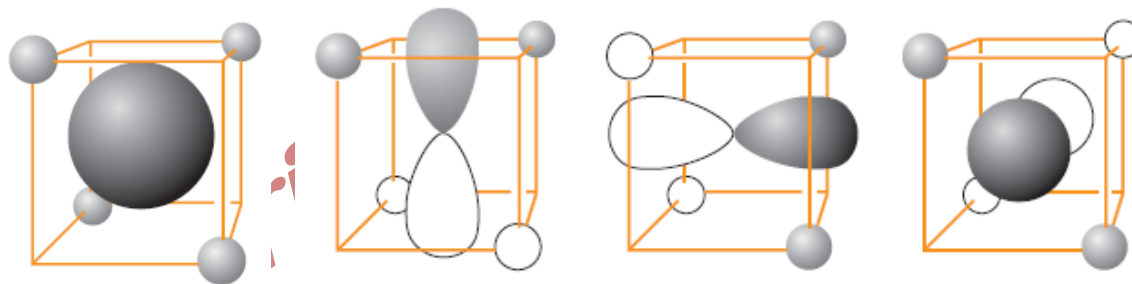
## Химични връзки в метан

С метода на валентните връзки е нагледно и вярно когато се приложи хибридизация.

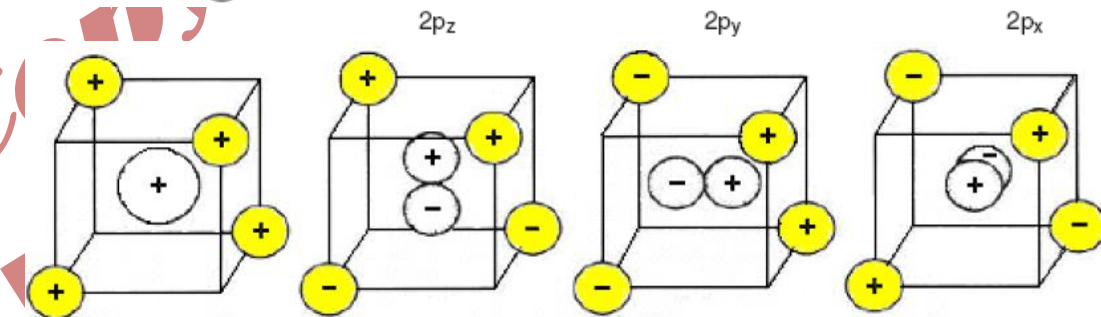


Не толкова ясен е резултатът от метода на молекулните орбитали.

Комбинациите на АО са:

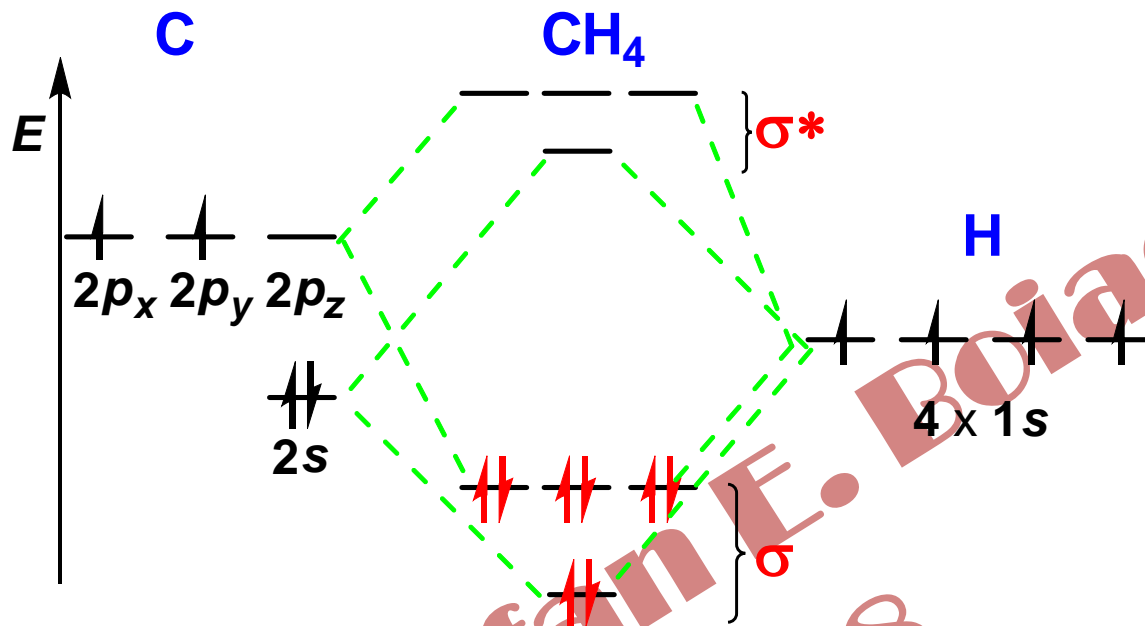


Първото взаимодействие е с различна енергия от останалите три.



(+) и (-) не са заряди, а знаци на  $\psi$ .





Метанът има 8 валентни електрона и съгласно принципа за минимум енергия и принципа на Паули, те заемат най-ниско енергетичните МО. Те са една  $\sigma$  с най-ниска енергия и три изродени  $\sigma$  с по-висока енергия. Тези 4 МО заедно с четирите незаети  $\sigma^*$  МО отговарят по брой на участващите 8 АО.

Изглежда, имаме проблем – 4-те заети **свързващи орбитали не са еднакви** (една идва от взаимодействие с C 2s орбитала и три от C 2p орбитали). Но ние знаем от експеримент, че **четирите C–H връзки в метана са еднакви**.

Всъщност – няма противоречие!

Подходът с МО ни показва, че в  $\text{CH}_4$  има една свързваща МО, различна от останалите три свързващи, но **електроните в тях се споделят от всички пет атома**. Нито един от водородните атоми не притежава повече или по-малко електронна плътност от другите – всичките H са еквивалентни. Методите, с които изучаваме структурата на метана НЕ НИ показват къде са връзките, а само къде се намират атомите в пространството. **Ние изписваме връзките, които съединяват атомите заедно.**

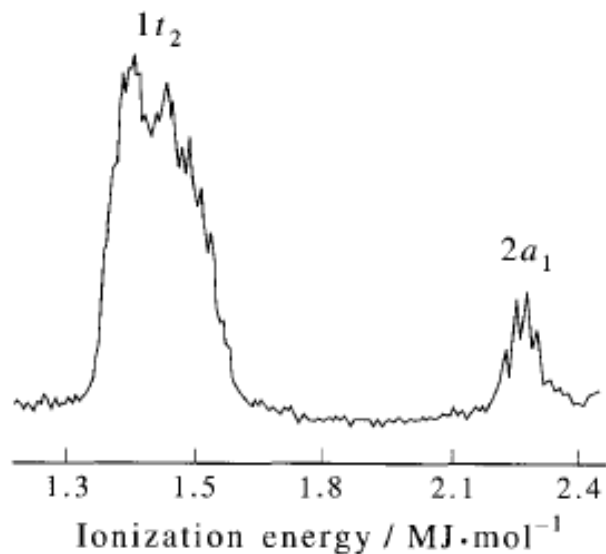
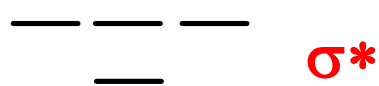
Несъмнено, **атомите в метана формират правилен тетраедър с C в центъра**, но **къде се намират електроните е изцяло друг въпрос**.



Тогава трябва ли да се откажем от идеята, че метанът има 4 връзки, свързващи C с 4 H с по 2 електрона?

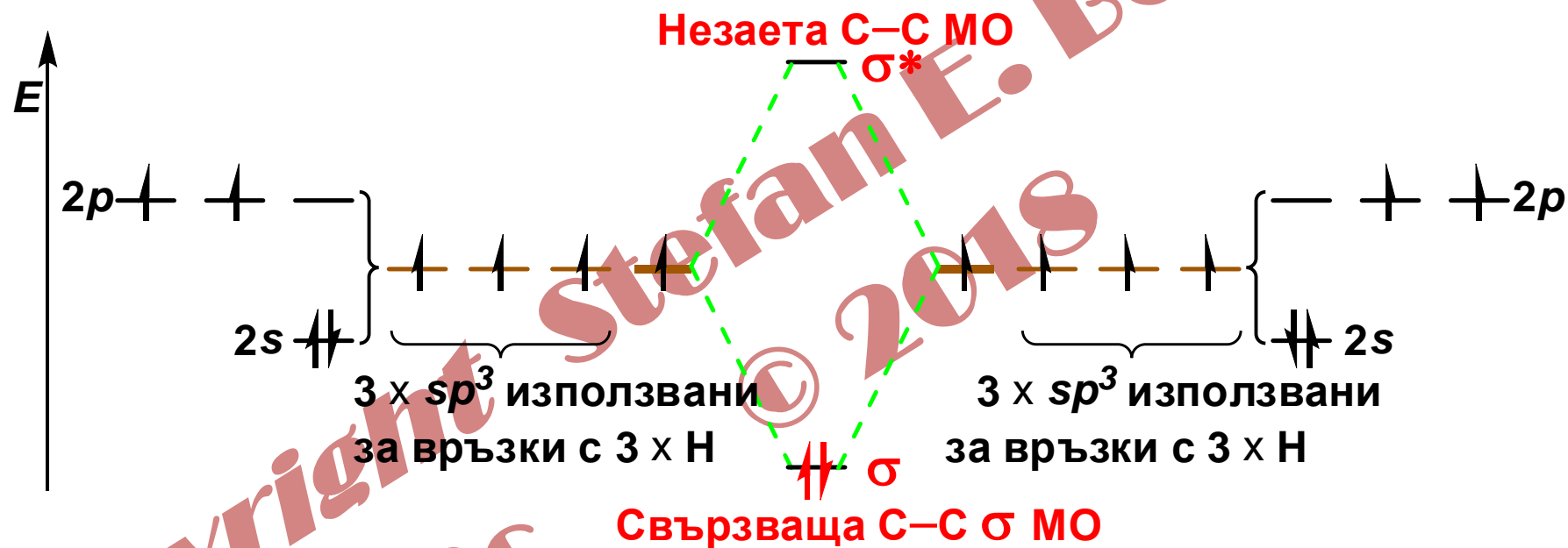
**Не можем да се откажем да пишем валентни черти**, всяка отговаряща на двойка електрони, защото дори за най-простото съединение или реакция ще ни е необходимо значително изчислително време за пълния комплект МО.

Молекулно-орбиталната картина на метана се потвърждава от йонизационния му спектър. В него се различават две йонизационни енергии – едната отговаря на отстраняване на електрон от МО с по-ниска енергия (за него е необходима по-голяма енергия,  $2a_1$ ), а другата за йонизация от по-високо енергетични МО (необходима е по-малко енергия,  $1t_2$ )



Пълното описание на по-големи молекули, като етана, с образуване на МО е твърде трудно за представяне. Затова правим крачка назад и използваме представите на метода на ВВ и **хибридизация**.

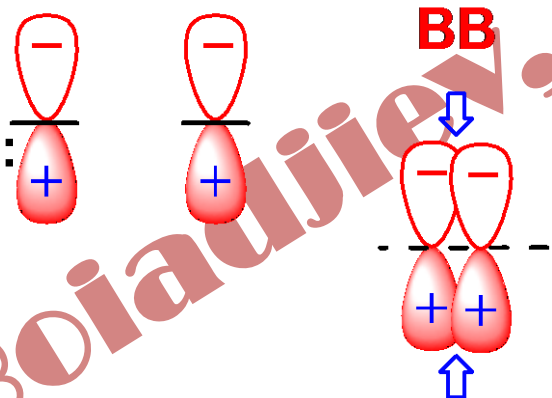
Етан:



Неточно и непълно МО описание, защото са игнорирани H АО.

# МО структура на етилен

Припокриване на “чисти”  $p$ -АО в метода на ВВ:  
Най-висока електронна плътност – от двете страни на междуядрената ос.

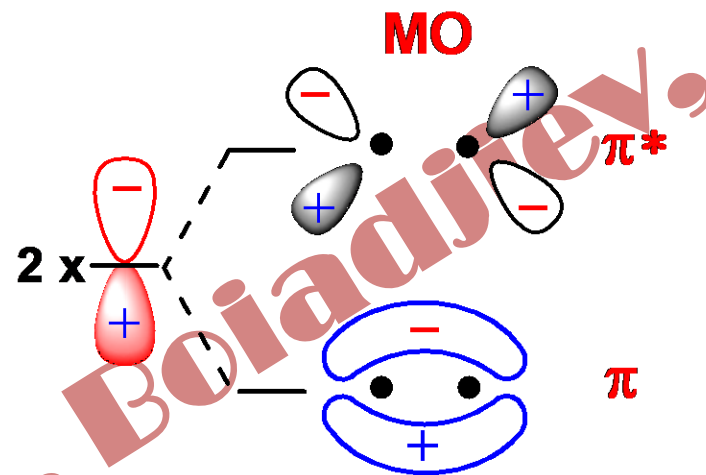


Алгебричното комбиниране на  $2p$  С АО формира **МО**, които нямат аксиална симетрия. Те се наричат  $\pi$  (пи) орбитали.

Антисвързващата се означава с  $\pi^*$ . Връзките, образувани след запълване на  $\pi$  орбитали с  $e^-$  са  $\pi$  връзки.



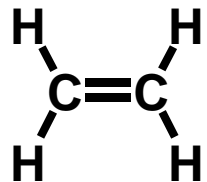
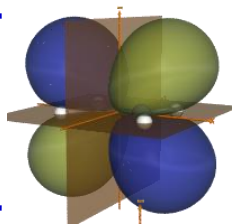
Електронната плътност в  $\pi$  връзките е най-голяма от двете страни на правата съединяваща двете ядра.



Пълното MO описание на етилена (само 6 атома) също не е прегледно.

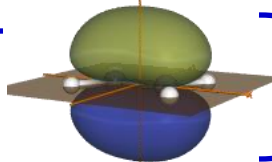
Само илюстративно е показана формата на изчислени  $\pi$  MO и тяхната енергия по произволна скала.

Антисвързваща МО

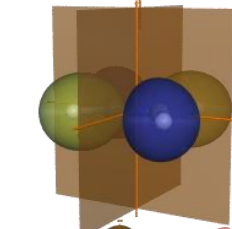


6 връзки  
12 e<sup>-</sup> на МО

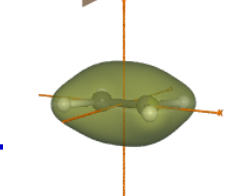
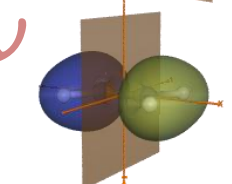
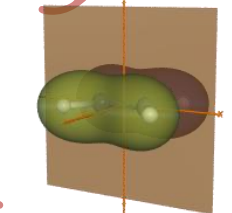
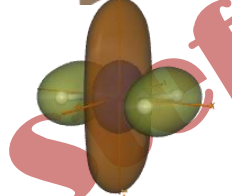
Свързващи МО



Образува  
π-връзка



Образуват  
σ-връзки



МО от вътрешните 1s  
на С за пропуснати

— π\* LUMO

— π НОМО

π скелет



σ скелет



## Гранични орбитали

**HOMO** – “highest occupied molecular orbital”

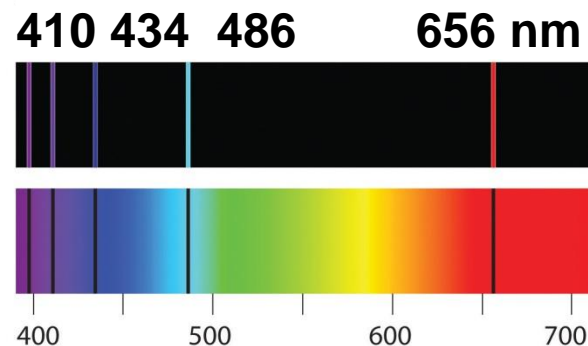
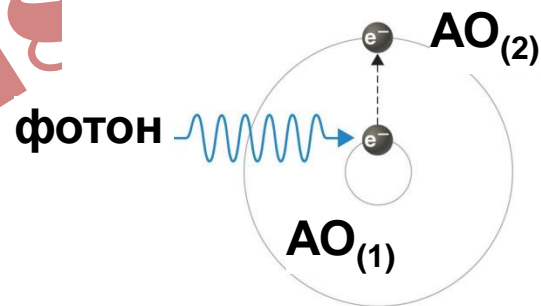
най-високата заета MO;

**LUMO** – “lowest unoccupied molecular orbital”

най-ниската свободна MO.

Те са много важни при оценка относителната реактивоспособност на частици и участват в някои важни реакции.

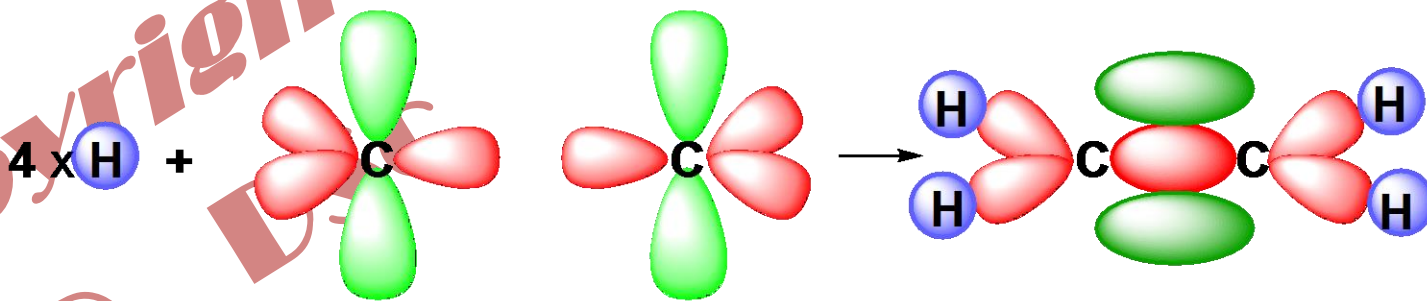
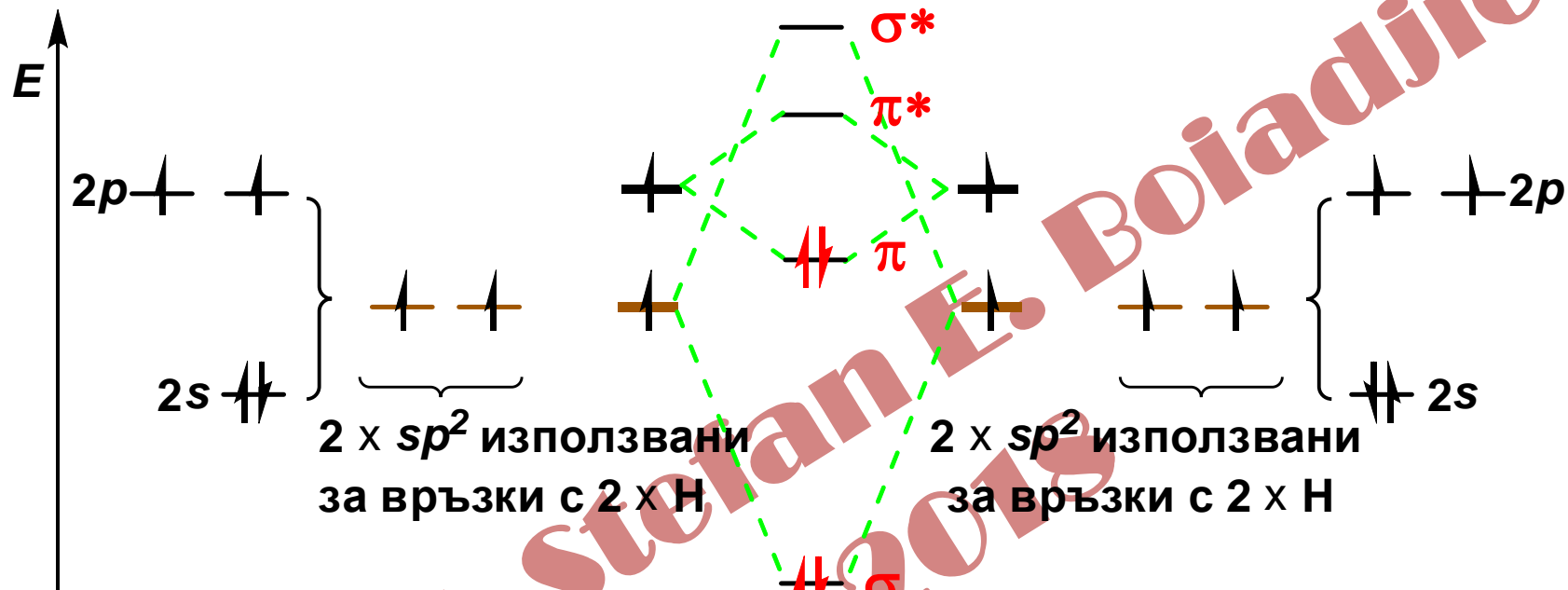
Високоенергетични, незаети орбитали не се разглеждат, обикновено, с метода на ВВ. Без тях не могат да се обяснят дори емисионни и абсорбционни спектри на прости молекули, напр. на  $H_2$ , както и фотофизиката и фотохимията на органични молекули.



Емисия от  $H_2$  (горе); абсорбция от  $H_2$  (долу)

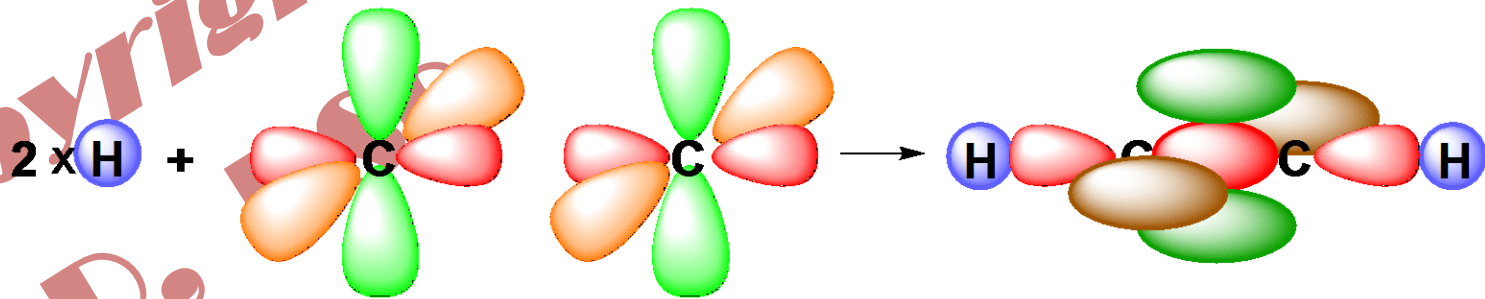
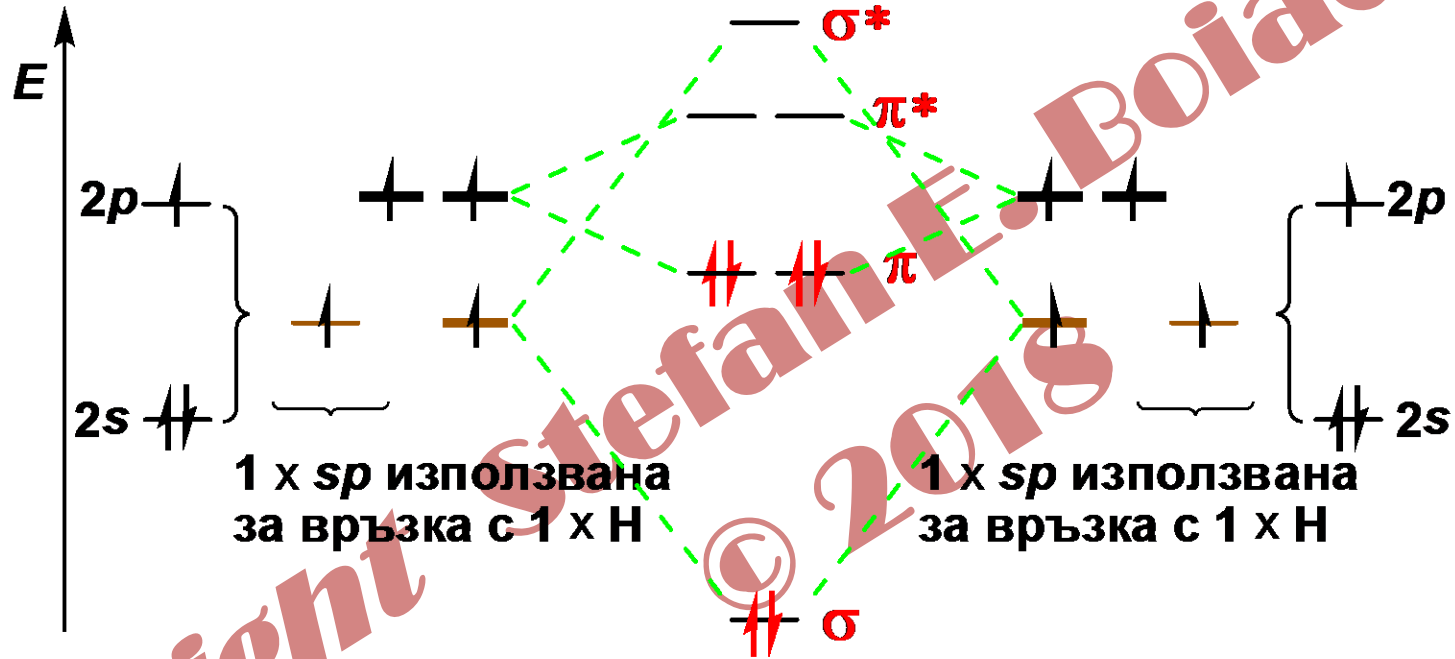


Опростено изваждане на енергетичните нива в етилен за част от МО като се пренебрегват C-H връзките.

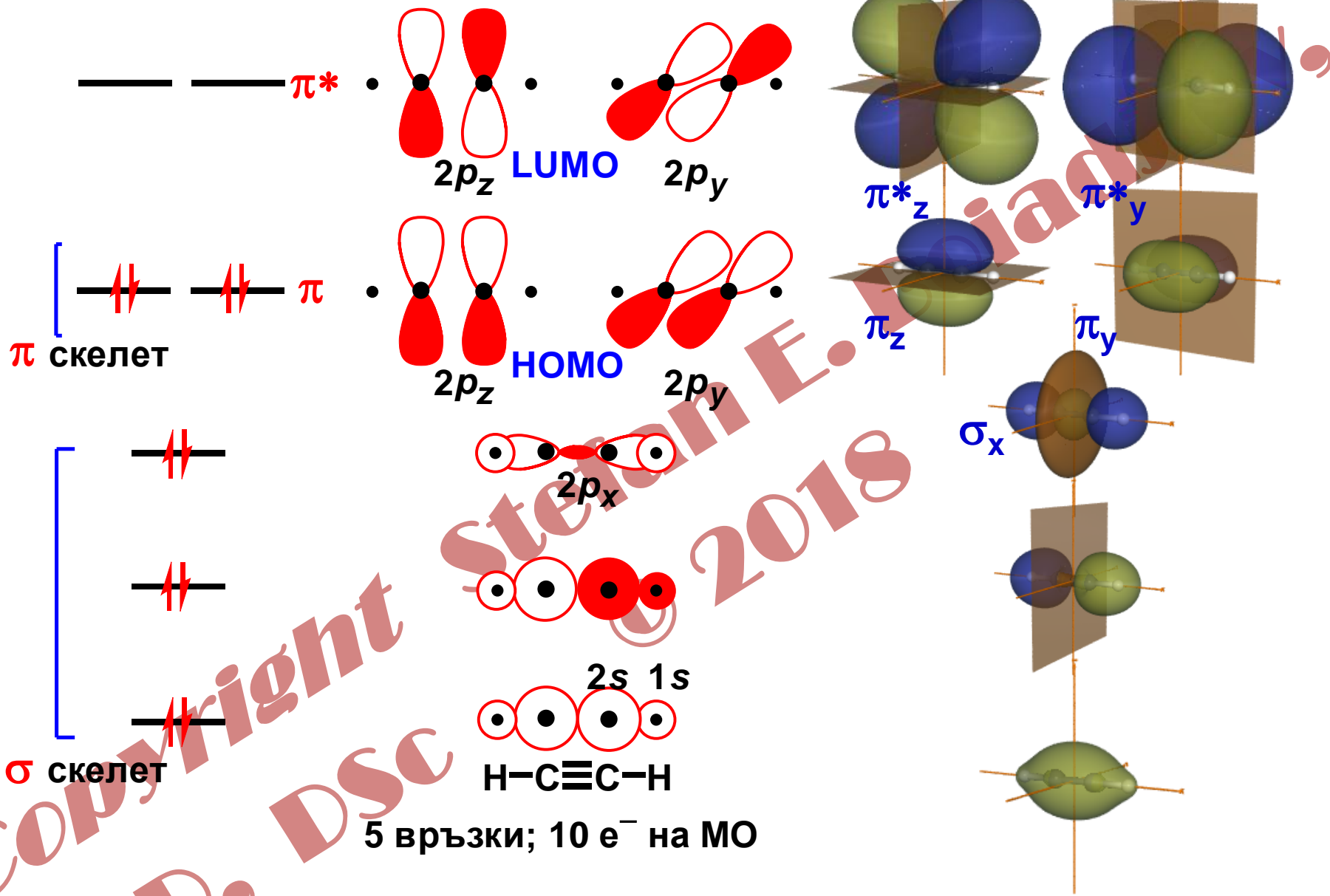


## МО описание на ацетилен

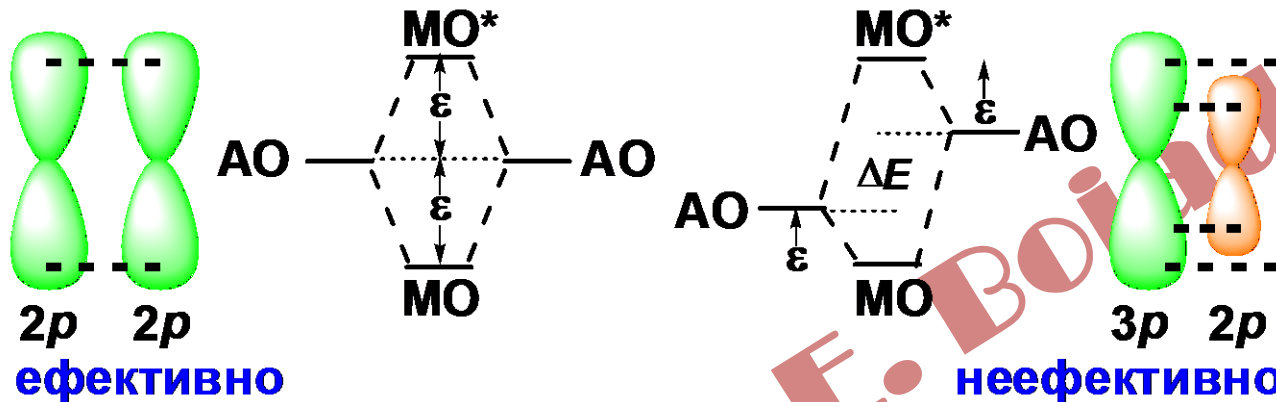
Следвайки вече описания подход, чрез хибридизация, го прилагаме към ацетилен:



Изкушавам се да покажа комбинирането на АО само за 4 атома:



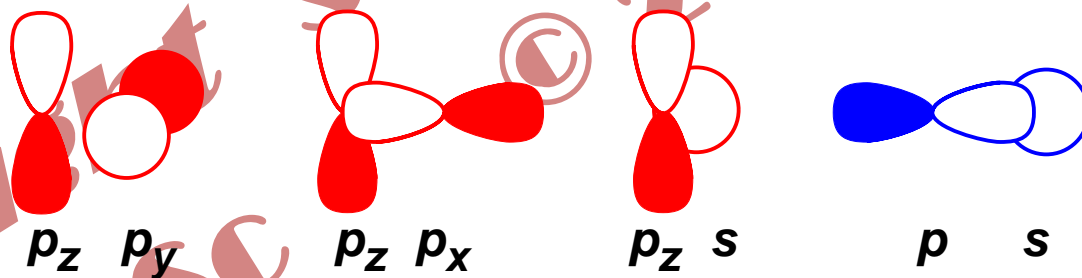
Най-ефективно е взаимодействието на АО с еднакви или близки енергии.



еднакво разцепване      различно разцепване

Когато  $\Delta E$  е голяма, приносът към МО е главно от едната АО.

АО с различна симетрия не взаимодействат.



**не се комбинират**

**комбинират се**

те са перпендикулярни

конструктивно  
се анулира от  
същото деструктивно

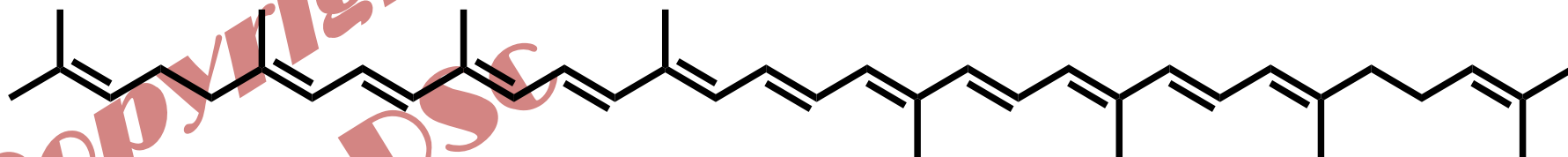
за  $\sigma$ -връзка

Взаимодействието на една АО с няколко други с различна енергия е адитивно (наслагващо се) – пример с метан.

Възможни са взаимодействия между МО.

Такова допълнително орбитално взаимодействие между повече от два свързани атома води до идеята за **делокализация** на орбиталите. Тя изменя електронното разпределение между свързаните атоми и в резултат се формират **делокализирани (многоцентрови, многоелектронни) връзки**.

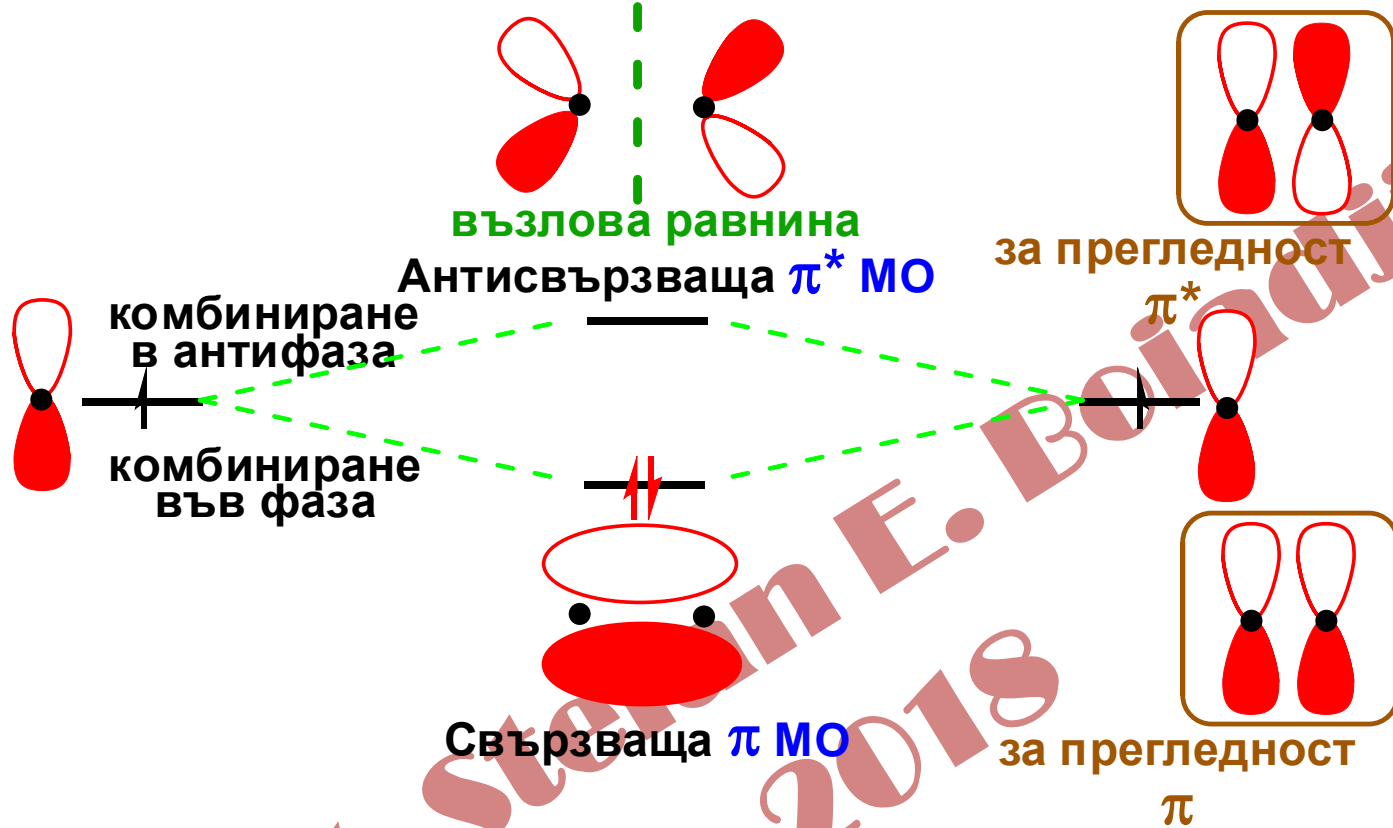
Какво се случва когато две  $\pi$ -връзки и съответните  $\pi$ -орбитали с еднаква симетрия са разделени от една  $\sigma$ -връзка?



**ликопен**

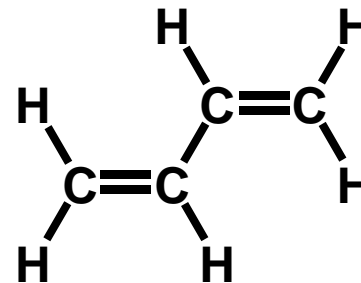
червен пигмент в доматиите, напр.

**Електронна структура на 1,3-бутадиен.**



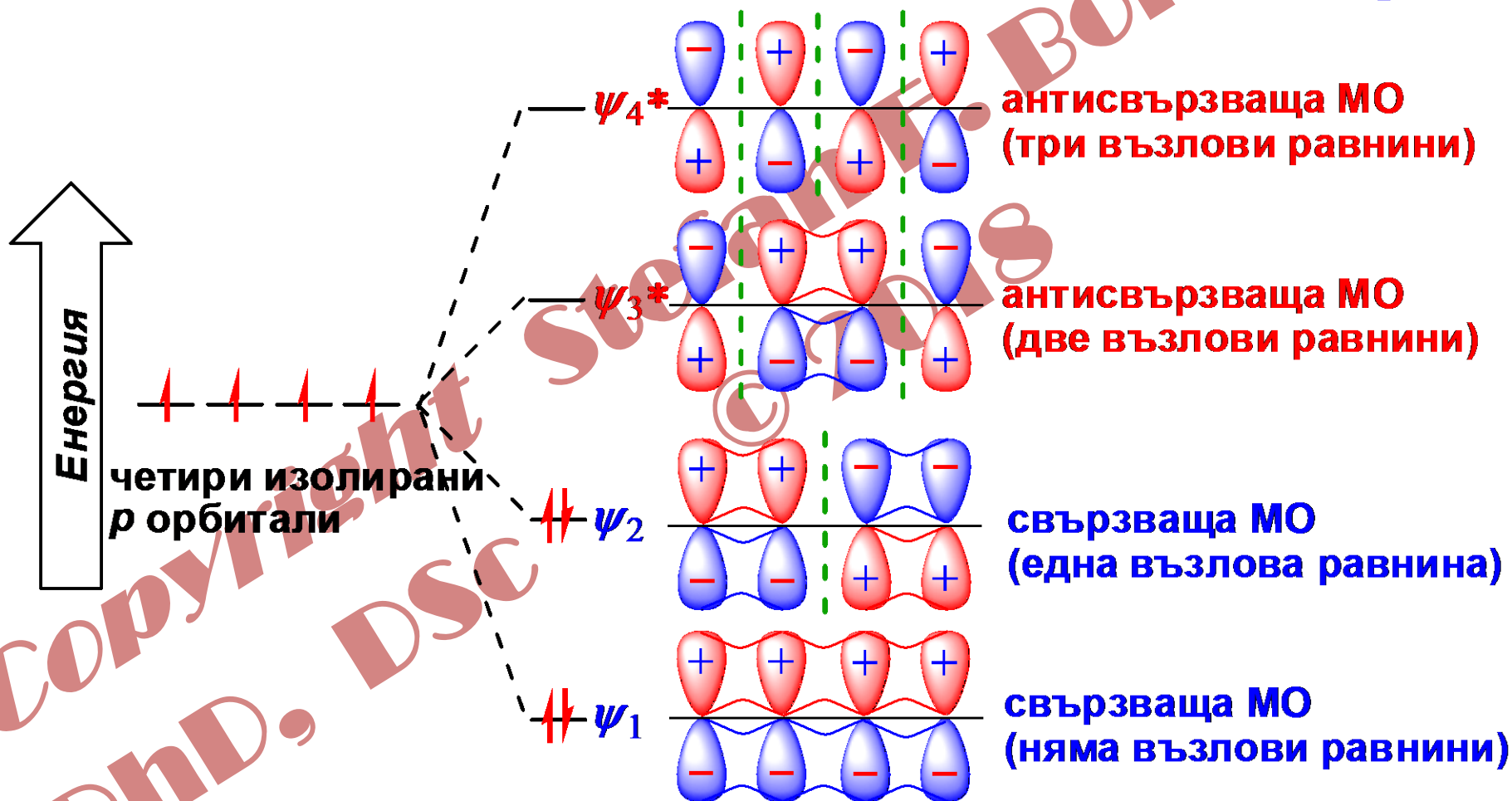
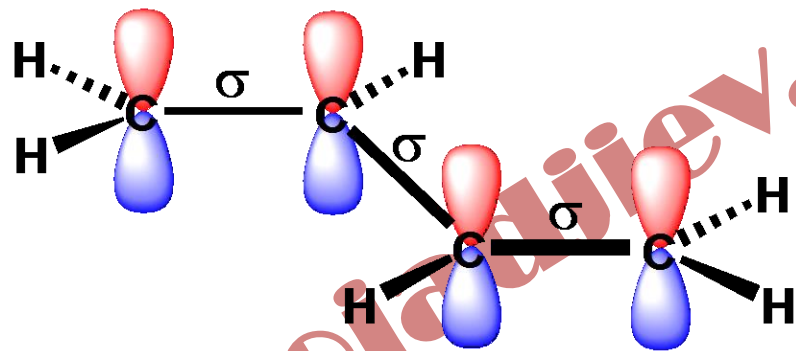
Повторение на МО описание на етилен, като опростяваме представянето на  $\pi$ - и  $\pi^*$ -орбиталите.

В 1,3-бутадиен има два такива фрагмента:

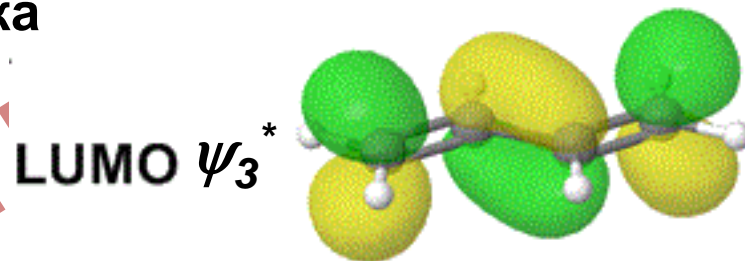
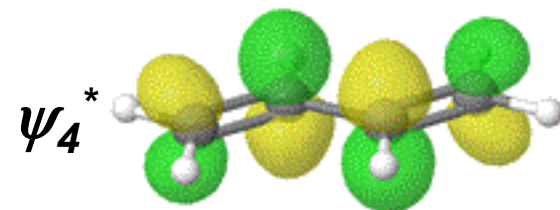
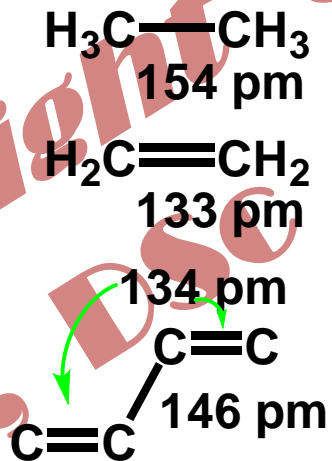


Как се комбинират четирите нехибридни АО?

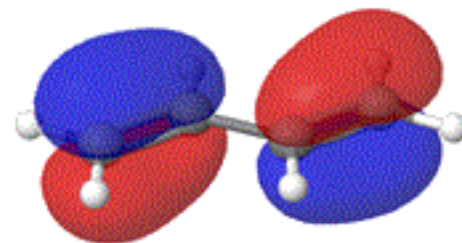
Енергетично предпочетеното разположение на двойните връзки е те да са копланарни, *s-транс*. В този случай, орбиталите на средните атоми си взаимодействат:



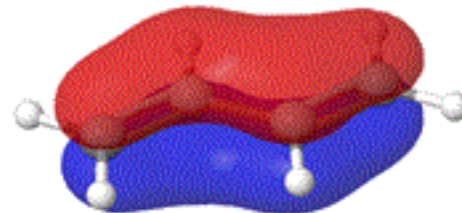
Комбинирането на показаните 4 АО  
 всъщност означава, че се образува  
 обща  $\pi$ -електронна система между  
 четирите С атома, т.е. делокализирана  
 $\pi$ -връзка: МО  $\psi_1$  е четирицентрова,  
 четириелектронна (между всяка двойка  
 съседни С атоми няма “пълноценна”,  
 двуелектронна  $\pi$ -връзка, а тя е с по-  
 малък порядък);  $\psi_2$  прилича на два  
 свързани етиленови фрагмента.



HOMO  $\psi_2$



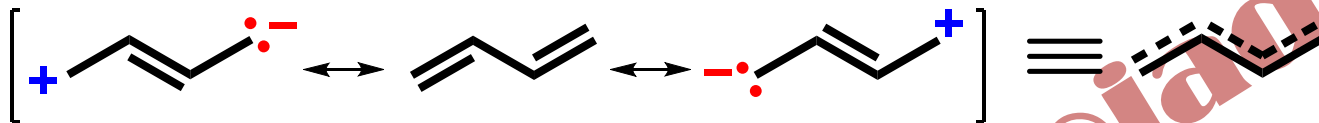
$\psi_1$





Как да се описва делокализацията?

Възможно е да се опише като “резонансен хибрид между гранични структури”.



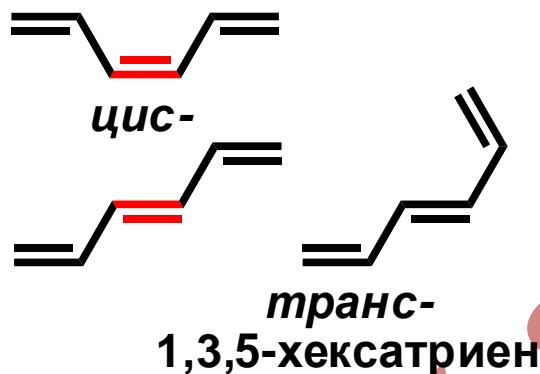
Кои термини би трябвало да се използват за описание на делокализация е спорен въпрос. В учебници и книги се срещат *резонанс, мезомерия, спрежение, делокализация*. Ще се опитвам да избягвам “резонанс” защото думата внушава, че структурата осцилира някак си между локализирани структури. **По-подходящи се термините “спрежение” и “делокализация”:** терминът “спрежение” набляга на начина, по който двойни връзки са съединени заедно в единна  $\pi$  система; делокализация фокусира вниманието ни върху самите електрони.

Както следва от примера 1,3-бутадиен, **съседните двойни връзки (през една проста) се наричат спрегнати, докато електроните в тях са делокализирани.**

Хексатриен: структурите на *цис*- и *транс*-хексатриена са установени с електронна дифракция. Изводи от нея:

- и двете структури са планарни (почти плоски);
- централната двойна връзка е малко по-дълга в сравнение с крайните и простите връзки са по-къси от “стандартната”

$\sigma$ - C–C връзка.



всички  $p$  орбитали  
си взаимодействат

тези орбитали не си  
взаимодействат -  
по-малко стабилна

друга планарна структура  
отново всички  $p$  орбитали  
си взаимодействат

Забелязахте ли?

След бутадиена негласно се отказахме от АО, които комбинират до  $\sigma$ -МО!

В метода на Хюкел (Hückel, 1930) се прилага LCAO-МО като

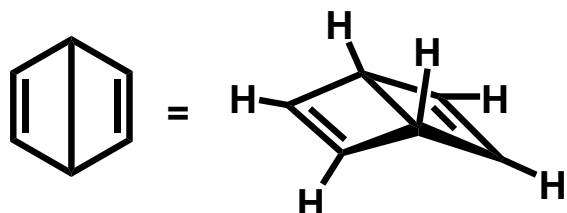
- Разглеждат се спрегнати системи
- Само  $\pi$ -електроните и техните МО се преценяват ( $\sigma$ - $\pi$  разделяне). Това е оправдано, защото  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталите са ортогонални и  $\pi$ -МО определят основните свойства на такива молекули. Ограничението е, че те трябва да са планарни.

Copyright  
PhD, DSC

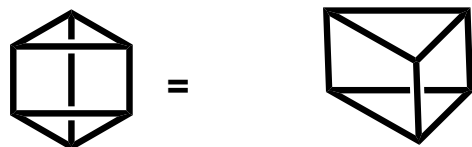
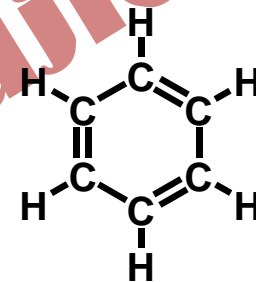
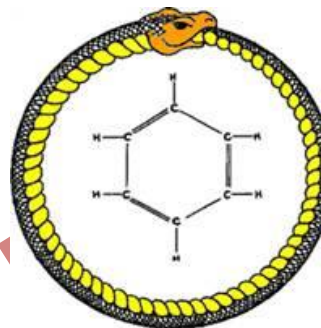


Stefan F. Böhringer,  
© 2019

**Бензен,  $C_6H_6$ .** Открит в 1825. Как точно са свързани атомите поражда дълго време противоречия. Кекулé предлага структурата в 1865.



Бензен на Дюар; синтезиран в 1963

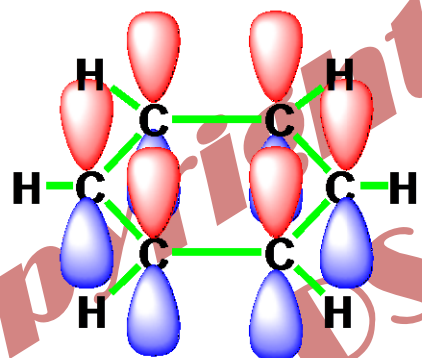


Призман; синтезиран в 1973

Но и други структури са били предлагани в по-късен период.

Всички С атоми са  $sp^2$  хибридизирани; на всеки има по една нехибридна  $p$ -орбитала.  $\sigma$ -Скелетът се описва подобно на етилен.

Трудността идва от  $p$ -орбиталите: кои двойки да се комбинират за да формират  $\pi$ -връзки?

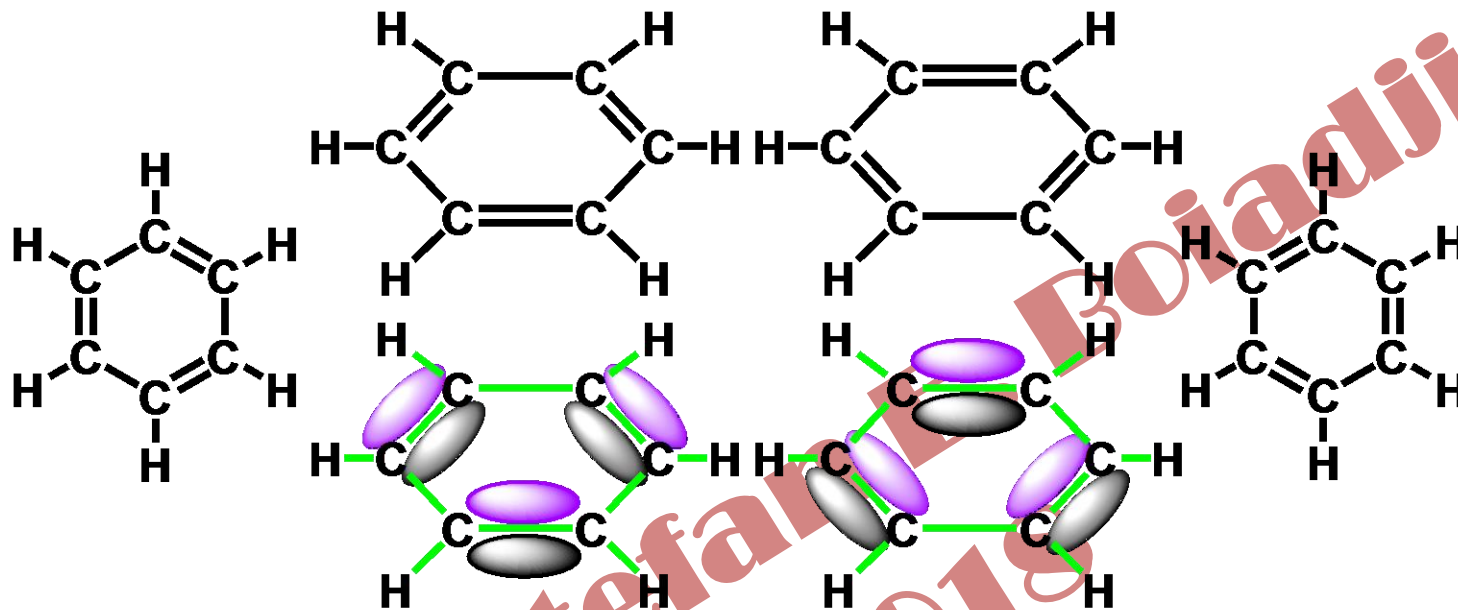


$\sigma$ -връзки със зелено

$p$  орбитали с една фаза - червено

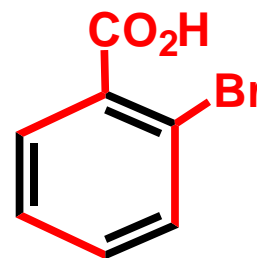
с друга фаза - синьо

Изглежда съществуват две възможности:

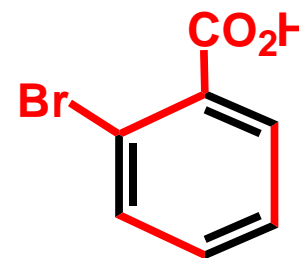


комбиниране на различни двойки  $p$  орбитали поставя двойните връзки на различни позиции

В 1,2- и 1,3-дизаместени бензени двете форми не са идентични, но не са открити две съединения, съответни на структурите вдясно.



2-бромо-  
бензоена к-на

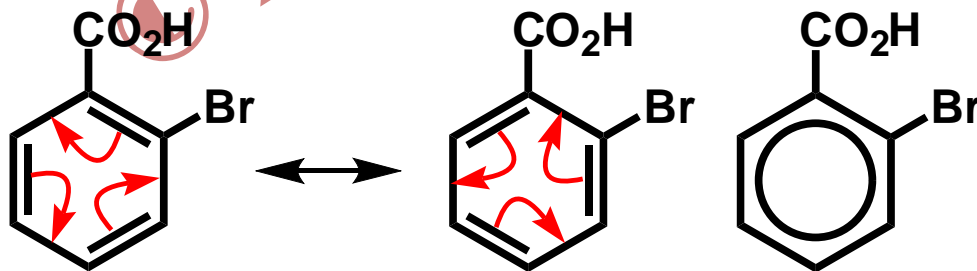


'6'-бромо-  
бензоена к-на

Кекулé **неправилно** е считал, че двете форми на бензена бързо се еквилибрират, или той “резонира” между двете давайки усреднена структура. **Бензенът не резонира между двете Кекулé структури** – електроните в МО са еднакво разпределени по всички С атоми.

**$\pi$ -Електроните в бензена са делокализирани. Те не принадлежат на специфични двойни връзки между два определени С атома, а са разпределени върху шестте.**

Бензенът се описва добре с кръг – символ да делокализираната шестелектронна  **$\pi$ -система**.



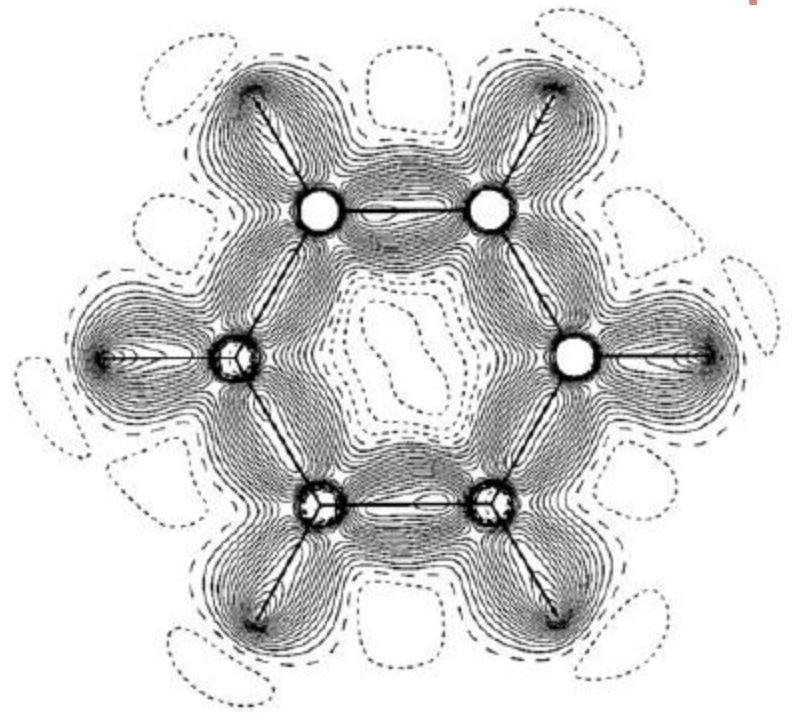
извита стрелка  
означава делокализация  
(не реакция)

е еквивалентно на

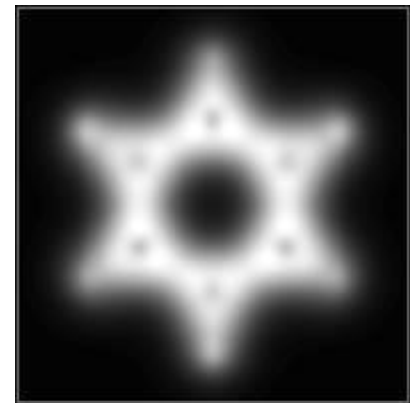
двойно насочената  
стрелка е "делокализационна  
стрелка"

От рентгеноструктурен анализ –  
всички C–C са с еднаква  
дължина, 139 pm (154 pm C–C,  
133 pm C=C) и всички H–C са 109  
pm.

Валентните ъгли C–C–C и H–C–C  
са 120°.

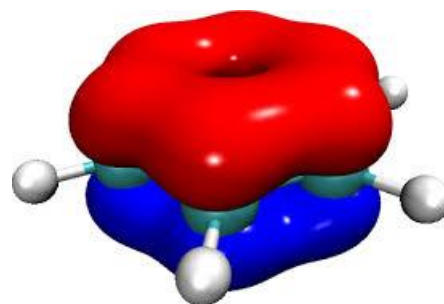
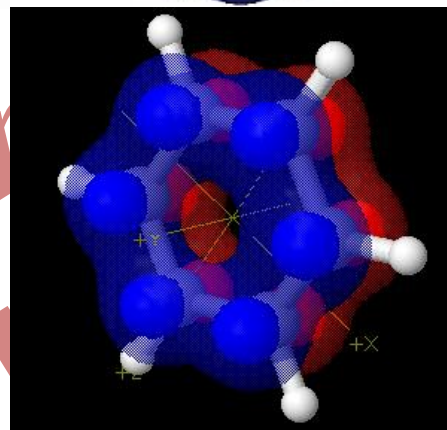
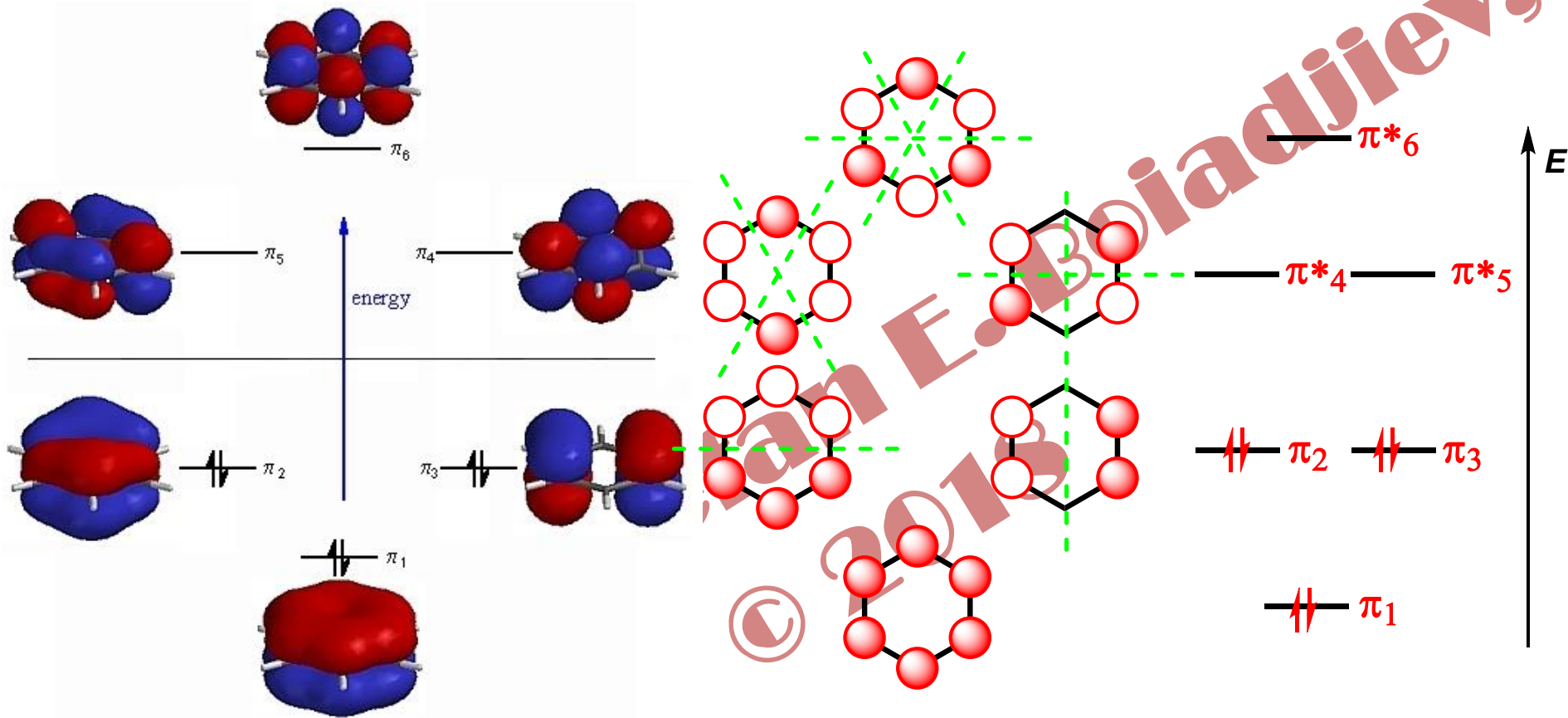


Образ от електронна дифракция  
от молекула бензен.



Copyright Stefan  
PhD, DSC

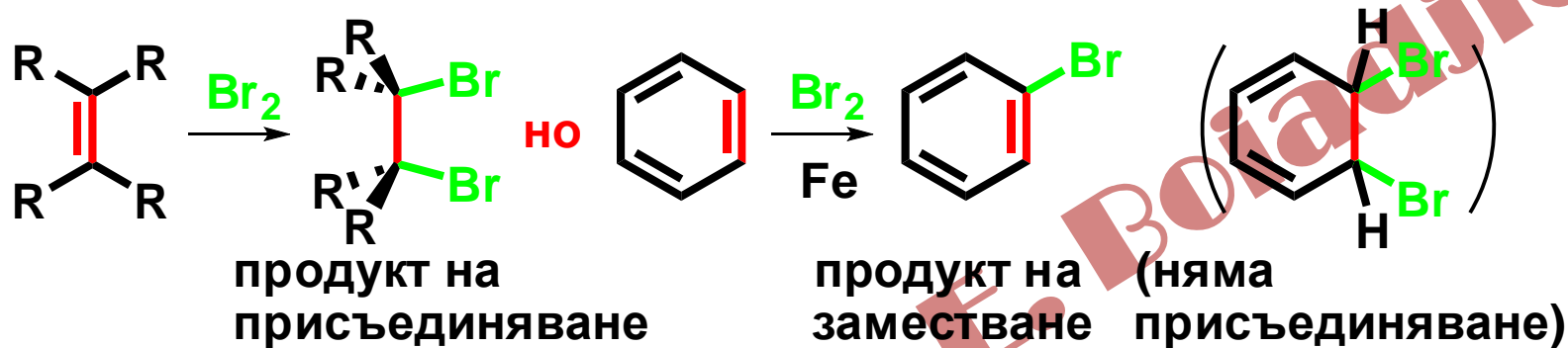
$\pi$  MO от комбинации на  $p$ -АО само (гледани отгоре) са:





## Характерни особености на бензен:

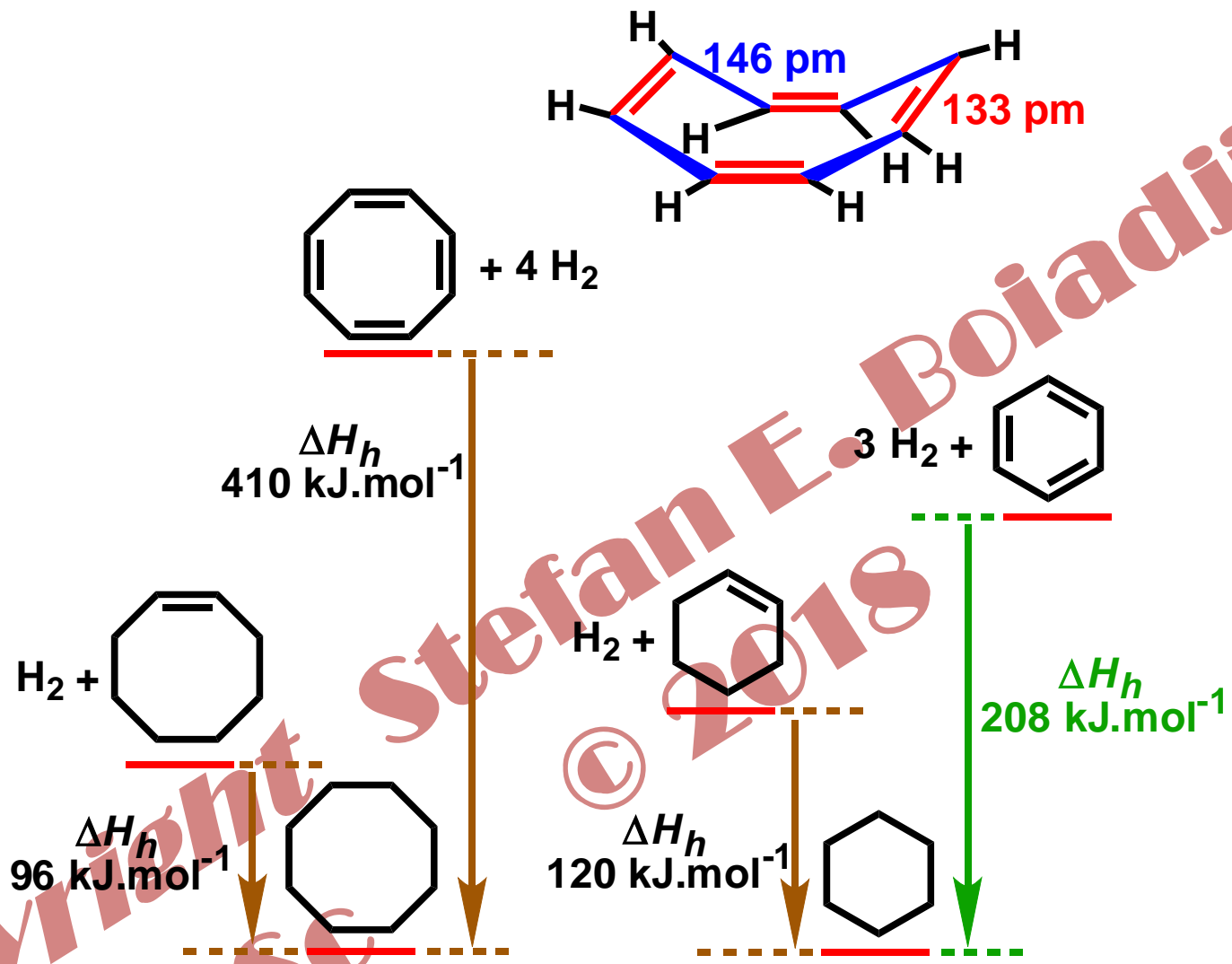
- реагира в заместителни реакции, вместо в типичните за алкени присъединителни реакции



- Топлините на хидриране и горене са много по-малки от изчислените за хипотетичен циклохексатриен, в който няма взаимодействие между C=C връзките.

Циклохексен отделя  $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  топлина от хидриране на двойната му връзка. За убедително сравнение, циклооктен отделя  $96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Циклооктатетраен отделя приблизително 4 пъти повече топлина –  $410 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , но бензенът отделя само  $208 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , което е около  $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  по-малко топлина от предполагаемата за “циклохексатриен” –  $360 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  топлина.

Защо бензенът е специален?



**Циклооктатетраенът не е планарен**; няма спрежение между които и да са 2 двойни връзки. Алтернират проста/двойна. Отнася се като алкен.



**Ароматно съединение** (арил; притежаващо ароматни свойства и присъща ароматичност) се дефинира когато са налице следните специфични характеристики:

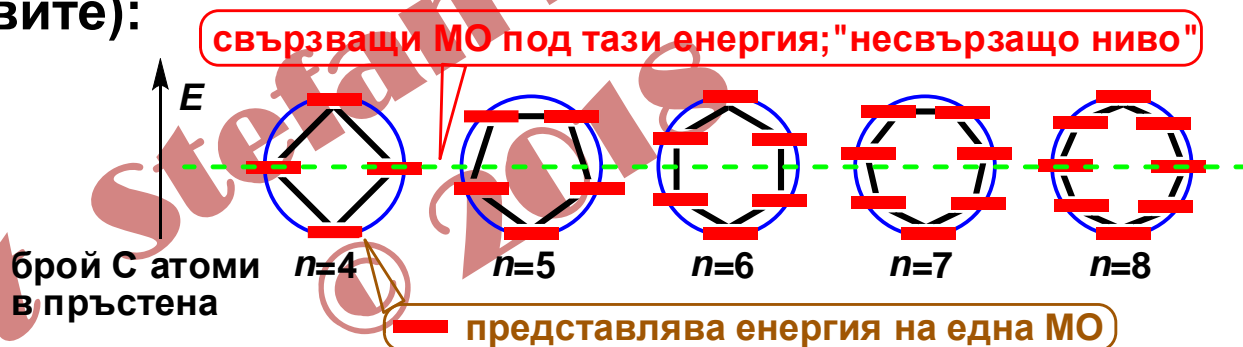
- Атомите, изграждащи ароматната система са свързани в пръстен (повече от един и може да съдържат хетероатоми);
- Планарна структура, в която орбиталите на  $\pi$  електроните са с паралелни оси за най-ефективно взаимодействие;
- Общият брой делокализирани  $\pi$  електрони в системата е  $(4n + 2)$ .

**Правило на Хюкел** (Hückel): Планарна, напълно спрегната, (моно)циклена система с  $(4n + 2)$   $\pi$   $e^-$ , които запълват изцяло свързващите орбитали е изключително стабилна. Такава система се нарича ароматна.

Аналогични системи с  $(4n)$   $\pi$   $e^-$  се описват като антиароматни.

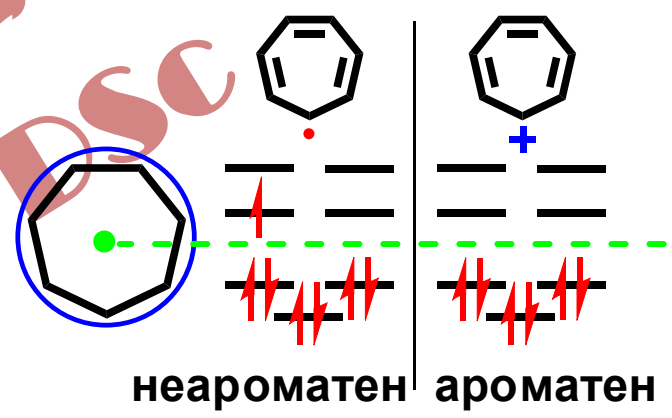
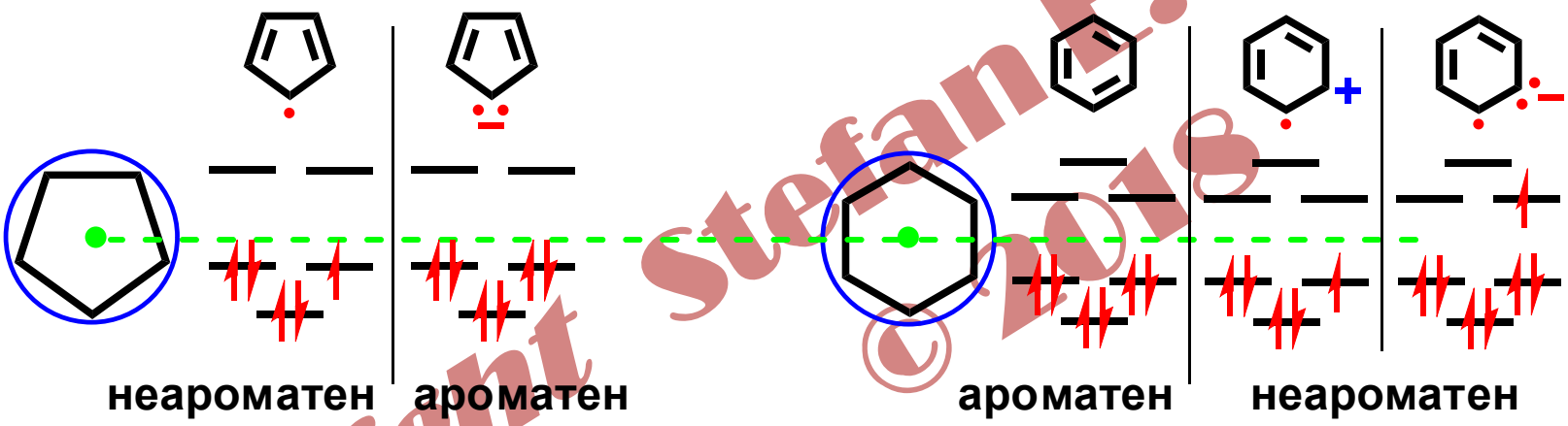
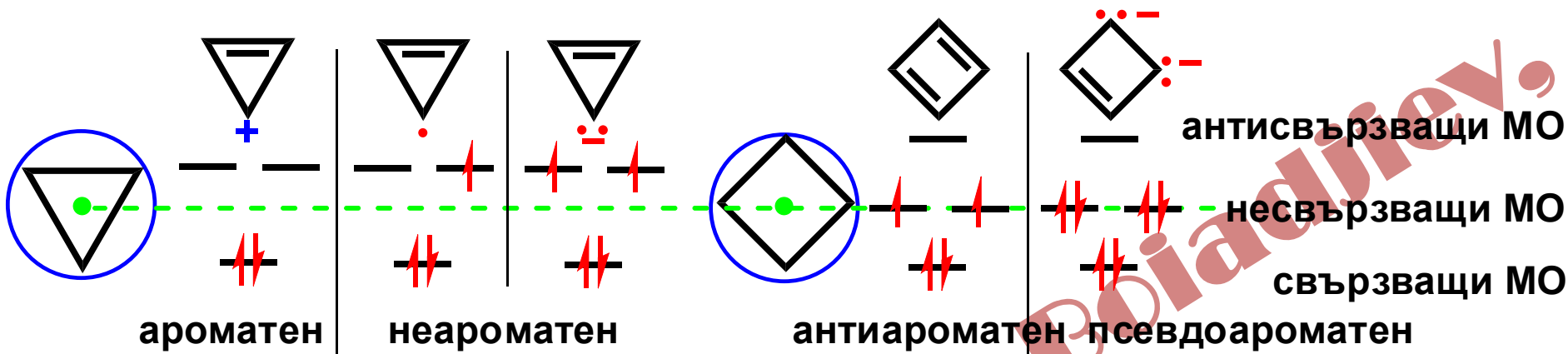
Еднопръстенни системи с обща формула  $(\text{CH})_{2m}$  ( $m=2,3,4\dots$ ) с ароматен или неароматен характер се наричат *анулени* (Въпрос 10). Бензенът е ароматен [6-анулен].

Диаграма с енергетичните нива на  $\pi$  МО от произволен брой регулярно подредени  $p$  орбитали в спрегнати циклени въглеводороди може да се предскаже с вписан правилен многоъгълник когато един негов връх е ориентиран надолу (спомнете бензеновите):



Хоризонталният диаметър (зелена прекъснатата линия) представлява енергията на  $p$  орбитала и всяка МО с тази енергия е несвързваща. МО с по-висока енергия са антисвързващи.

Ароматен характер може да притежават електронеутрални анулени (хомоцикли), полицикли, хетероцикли, ароматни йони, както и техни заместени аналози. Някои примери:



Copyright © 2018, Stefan F. D. Diachkov, PhD, DSC

**Неароматни** са системите, в които не са изпълнени условията за брой  $\pi$  електрони или имат единични  $e^-$  на свързващи и антисвързващи МО, напр. показаните радикали и циклопропенилов анион. Циклопропенът също се счита неароматен.

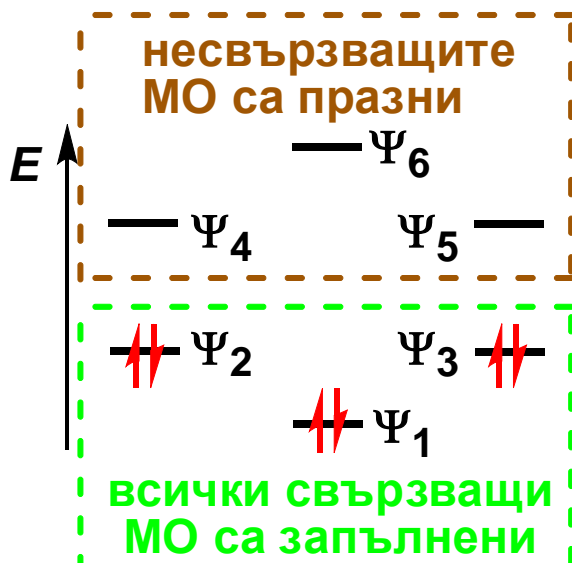
**Псевдоароматни** са системи, които спазват условията, но несвързващи МО са заети с електрони.

**Антиароматни** са системи с  $(4n)$  спрегнати  $\pi$  електрона, напр. циклобутадиен. Те са нестабилни.

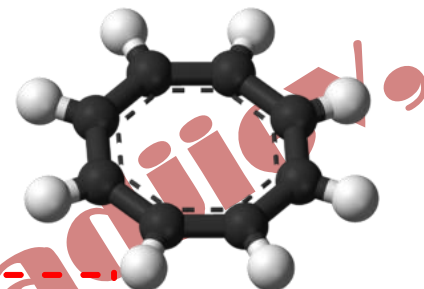
Във всички такива системи винаги има **една единствена  $\pi$  МО с по-ниска енергия от останалите**. Това е така защото винаги една МО се реализира от комбинация на **всички  $p$  орбитали във фаза**. Тази МО няма възлова равнина и обхваща всички атоми в пръстена.

Последно сравнение между бензен и циклооктатетраен:

## бензен



## циклооктатетраен



$\text{COT}^{2-}$   
ароматен  
 $10 \pi e^-$

Бензенът има 6  $\pi$  електрона, които заемат напълно трите свързващи МО. Циклооктатетраенът (COT) има 8  $\pi e^-$ . Пренебрегвайки засега липсата на планарност, тези  $e^-$  не се поместват в МО “точно”, както е бензена. Шест попълват свързващи МО, но двата останали се настаняват, съгласно правилото на Хунд, на несвързващи МО. “Планарният” COT не би имал затворена електронна обвивка. Той трябва или да приеме, или да отдаде 2  $e^-$ . Вече беше показано, че дианион и дикатион от COT-тип са планарни и позволяват делокализация по целия пръстен. Неутралният COT избягва неблагоприятната електронна конфигурация по-горе като приема форма “вана” с локализирани връзки.



***Copyright* Stefan E. Boiadjev, PhD**  
**© 2018**