

**Яценко А. В.**

**Лекции по общей химии**

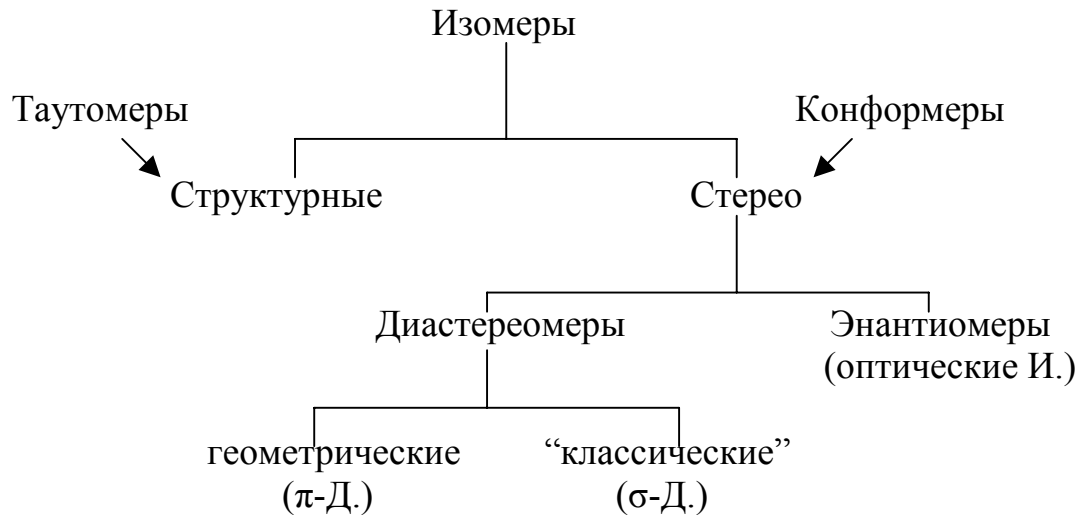
# **Стереохимия и строение молекул**

Для студентов второго курса физического факультета

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова  
2005 г.  
Chemnet.ru

<b>Стереохимия</b>	2	
<b>Оптическая изомерия</b>	3	
<b>Конформерия</b>	10	
Методы прогнозирования структуры и свойств химических соединений	15	
Качественные модели: гибридные орбитали, модель отталкивания электронных пар валентной оболочки, ароматичность		23

## Стереохимия

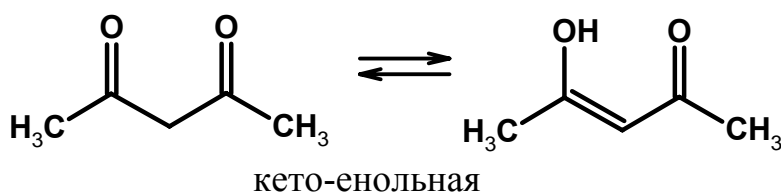


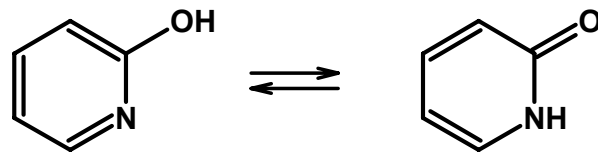
Стереохимия – это учение о пространственном строении молекул химических соединений. Существуют **структурные изомеры** – то есть такие вещества, молекулы которых различаются графом связности.

К структурным изомерам примыкают **таутомеры**. Таутомеры – это молекулы, различающиеся графом связности, но способные быстро переходить друг в друга. Большинство приводимых ниже примеров таутомерии связано с переносом атома водорода от одного атома к другому. Атом водорода обычно переносится в виде положительно заряженного иона – протона, поэтому эти процессы часто также называют переносом протона. Вместе с переносом в молекуле происходит соответствующее перераспределение одинарных и кратных связей.

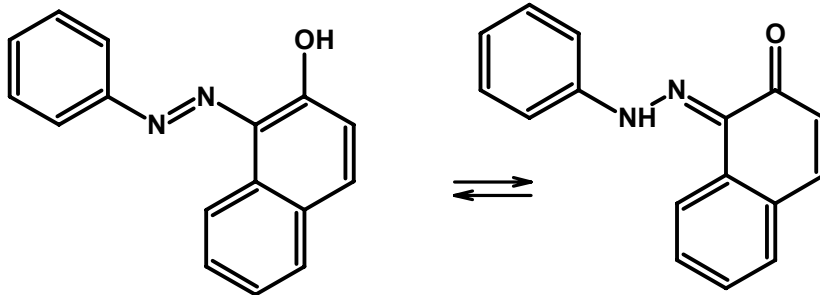
Что значит " таутомерные превращения происходят быстро"? При комнатной температуре время переноса протона может составлять  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  секунды. В итоге в спектрах ядерного магнитного резонанса сигналы от разных таутомерных форм часто сливаются, так как возбуждающая частота оказывается меньше частоты переноса протона. Однако если использовать более коротковолновое излучение, то, например, в инфракрасных спектрах можно наблюдать отдельные сигналы от каждой из таутомерных форм. При охлаждении образца скорость переноса протона понижается, и сигналы от разных таутомерных форм могут наблюдаться и в ЯМР-спектрах.

### Примеры таутомерии

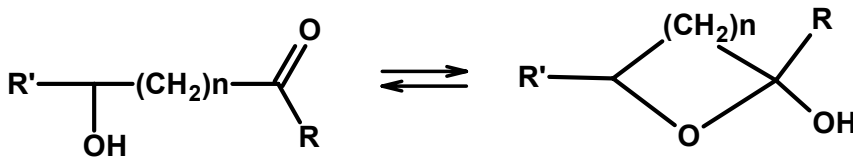




пиридин-пиридоновая



азо-гидразо



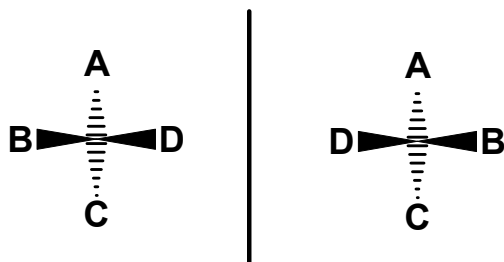
кольчато-цепная (n=3,4)

Таутомерные превращения в случае кольчато-цепной таутомерии происходят наиболее медленно, так как для превращения одного таутомера в другой должна изогнуться вся цепочка. Об этом виде таутомерии еще будет говориться ниже, при обсуждении строения молекул углеводов. Но все равно, в человеческом масштабе времени таутомерное равновесие и здесь устанавливается практически мгновенно. Итак, различие между изомерами и таутомерами не принципиальное, а чисто количественное, связанное со скоростью взаимопревращения. При достаточно высокой температуре структурные изомеры тоже могут превращаться друг в друга.

Кроме структурных изомеров существуют **стереоизомеры** – в молекулах этих изомеров атомы связаны друг с другом одинаковым образом, но по-разному расположены в пространстве. Стереоизомеры подразделяются на **энантимеры** (оптические изомеры) и **диастереомеры**.

### Оптическая изомерия

Оптическая изомерия возникает тогда, когда зеркальное отражение молекулы несовместимо с самой молекулой. По таким физическим свойствам, как температура плавления, кипения, растворимость, а также по спектральным свойствам оптические изомеры не различимы. Однако они в разные стороны вращают плоскость поляризации света, с чем и связано их название – оптические. По химическим свойствам они также неразличимы в реакциях с оптически неактивными молекулами.



Простейший и наиболее распространенный пример оптической изомерии – это молекула, в которой есть тетраэдрический атом углерода, связанный с четырьмя разными группами. Такой атом называют **асимметрическим**. Штрихованные линии означают, что эти связи уходят за плоскость рисунка, а зачерненные линии, наоборот, направлены к нам. Отразив такую молекулу зеркальной плоскостью, или поменяв местами две группы – например, группы В и D – мы получаем молекулу, которая нетождественна исходной. Следовательно, это различие должно отразиться в названии.

Можно обозначать изомеры по знаку вращения: вправо (+) или влево (-). Исторически такая система была первой, но она неудобна и не получила распространения. Дело в том, что небольшая модификация молекулы может привести к смене знака вращения. Например, оптически активная кислота может иметь знак (+), ее метиловый эфир – знак (-), а этиловый эфир – опять знак (+).

Современная система построения названий оптических изомеров предложена **Каном, Ингольдом и Прелогом**. По этой системе для всех возможных групп А, В, С, D прежде всего определяется порядок старшинства. Чем больше атомный номер, тем он старше:  $I > Cl > O > C > H$ . Если атомы одинаковые, то тогда сравнивается второе окружение:  $CH_3 < CH_2CH_3 < C_6H_5 < C(O)CH_3$ . Допустим, что А – самая старшая группа, за ней идет В, С, а самая младшая – D. Повернем молекулу так, чтобы самый младший заместитель был направлен от нас, за плоскость рисунка. Тогда понижение старшинства в тройке А,В,С может происходить либо по часовой стрелке, либо против часовой стрелки.

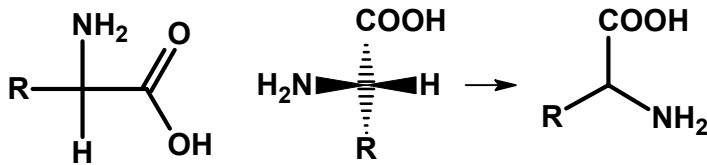


В первом случае для обозначения изомера используют символ R (rectus – правый), во втором – символ S (sinister – левый). Слова "правый" и "левый" в данном случае никак не связаны с реальным направлением вращения плоскополяризованного света.

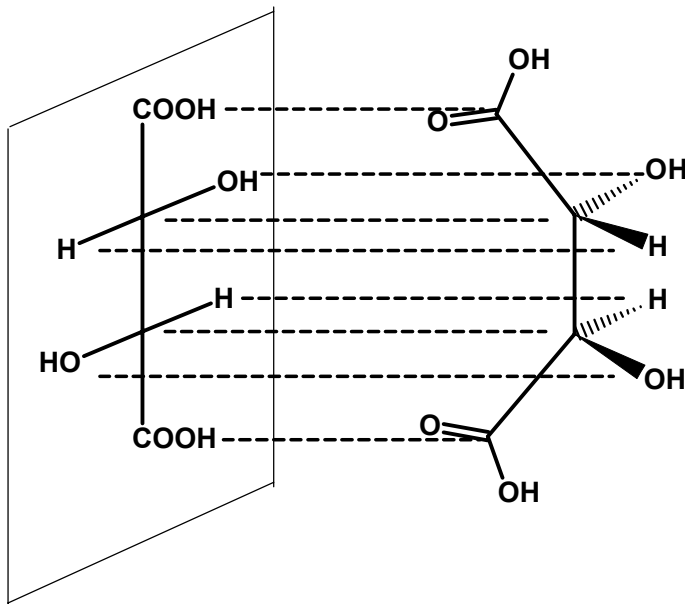
Оптическая изомерия может существовать и без тетраэдрического атома – например, у производных дифенила с разными заместителями в орто-положениях, делающих невозможным свободное вращение вокруг связи С-С.



Предложенная Фишером **DL-номенклатура** по сей день широко применяется для обозначения оптических изомеров углеводов и аминокислот. Все природные углеводы принадлежат к D-ряду, а все природные аминокислоты – к L-ряду.



Что произойдет, если молекула имеет несколько потенциальных центров оптической изомерии? Рассмотрим это на примере винной кислоты. В молекуле винной кислоты есть два таких центра – два атома углерода, к которым присоединены четыре разные группы. Эти центры могут иметь разное геометрическое строение, которое изображается при помощи **проекционных формул Фишера**.



На рисунке показано, как строится такая проекционная формула: молекула вытягивается в вертикально ориентированную цепочку, причем связи, направленные по вертикали, уходят за плоскость рисунка, а горизонтально расположенные связи, наоборот, направлены к нам.

Возможно существование трех изомеров винной кислоты. Трех, а не четырех, так как зеркальное отражение изомера **3** с ним совместимо. Первые два изомера являются по отношению друг к другу оптическими изомерами. Они имеют одинаковые температуры плавления и одинаковую растворимость в воде. Третий изомер получается из любого из первых двух в результате обращения только одного асимметрического центра. Это так называемая **мезо-форма**. Вы видите, что физические свойства мезо-формы отличаются от свойств двух первых изомеров. По отношению к ним мезо-форма является **диастереомером**. Итак, диастереомеры – это стереоизомеры, имеющие

несколько центров оптической активности и различающиеся по физическим свойствам.

	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\   \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$
	(+)	(-)	<b>мезо</b>
Т.пл.	178	178	140
р-мость (г/100 г H <sub>2</sub> O)	147	147	120

рацемат (±) : Т.пл. 205°С, р-мость 25 г/100 г H<sub>2</sub>O

Все углеводы с общей формулой C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> являются по отношению друг к другу диастереомерами.

При сокристаллизации равных количеств (+) и (-)-изомеров винной кислоты образуется т.н. **рацемат**. Как видите, он отличается по физико-химическим свойствам от чистых изомеров. У некоторых веществ рацемат не образуется – оба изомера кристаллизуются по-отдельности. Получающуюся смесь кристаллов оптических изомеров называют тогда **конгломератом**.

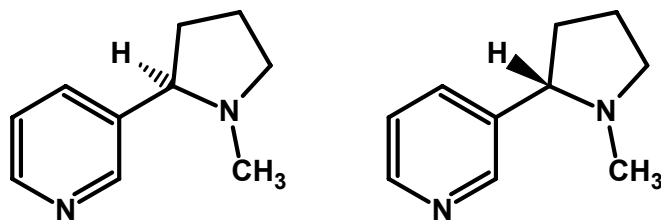
Смешанная калиево-натриевая соль винной кислоты сыграла значительную роль в развитии физики твердого тела, где она известна как сегнетова соль.

Оптические изомеры очень сильно различаются по своей физиологической активности. Дело в том, что рецепторы и активные центры ферментов состоят из оптически активных элементов – аминокислотных остатков, а потому сами являются оптически активными. Процесс распознавания рецептором физиологически активной молекулы иногда образно характеризуют как "ключ в замке". Представьте себе ключ с довольно сложным профилем. Помимо бороздки, на боках у него есть выступы и есть углубления. Если изготовить зеркальную копию этого ключа, то выступы и выемки поменяются местами. Скорее всего, такой ключ даже не удастся вставить в замочную скважину. Это, конечно, очень грубое представление, так как на самом деле активный центр при присоединении молекулы субстрата изменяет свою геометрию.

Приведем несколько примеров стереоспецифичности физиологической активности.

Изображенное ниже соединение содержит 1 центр оптической изомерии и, следовательно, может существовать в виде двух оптических изомеров. Один из них – S-изомер (справа) известен под названием "никотин" и его

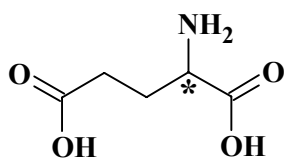
летальная доза для человека составляет 20 мг. Это и есть примерно полкапли. В то же время R-изомер особой ядовитостью не обладает.



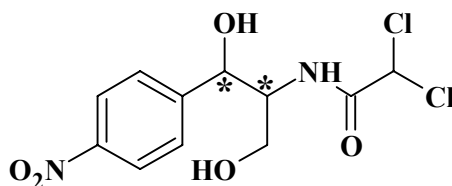
3-[(2R)-1-methylpyrrolidin-2-yl]pyridine

3-[(2S)-1-methylpyrrolidin-2-yl]pyridine (Nicotine)

LD<sub>50</sub> = 20 мг (для человека)

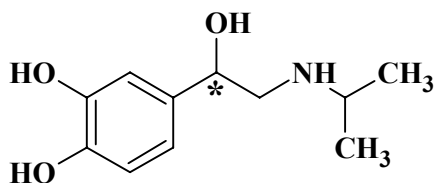


I



II

Другой пример – L-глутаминовая кислота (I). Ее добавляют в сухие супы, консервы и т.д. для того, чтобы придать им вкус мяса. От добавки D-изомера никакого вкуса не появляется. В следующей молекуле (II) имеется 2 асимметричных атома углерода, соответственно, возможны 4 изомера. Только один из них – (R,R)-изомер – является антибиотиком. Его фармацевтическое название – хлоромитетин.



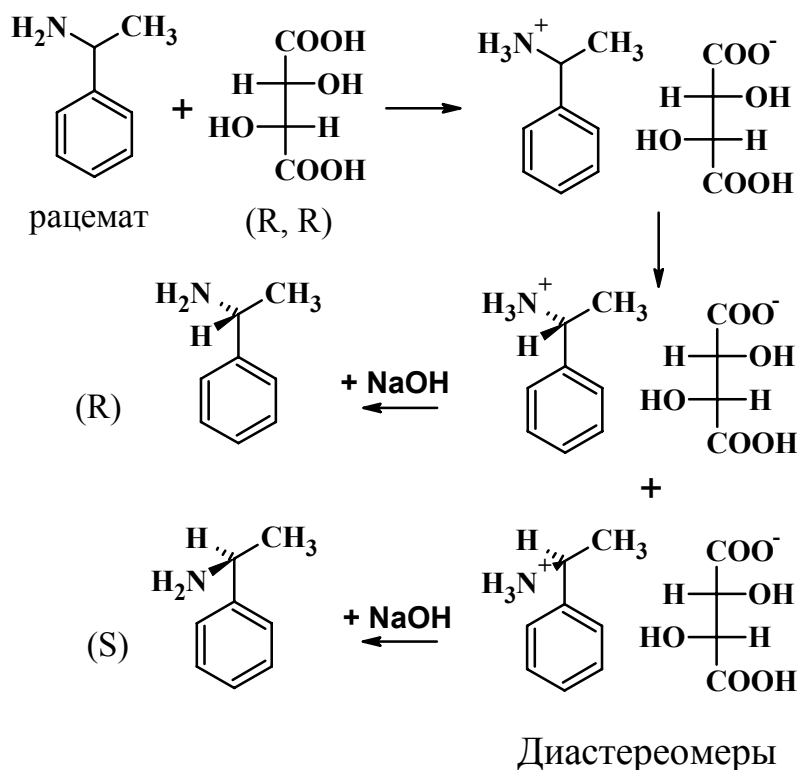
Наконец, изопропилнорадреналин. Его R-изомер – бронхорасширяющее средство. Фармакологическое действие S-изомера примерно в 800 раз слабее.

Эти примеры достаточно ясно показывают, что получение чистых оптических изомеров – это весьма актуальная химико-технологическая проблема. Какими же путями их можно получать?

Первый путь – это выделение из природного сырья. Выше упоминалось, что все природные углеводы принадлежат к D-ряду, а все природные аминокислоты – к L-ряду. Эти изомеры можно потом использовать в химических реакциях, которые не затрагивают центры оптической изомерии. Это самый дешевый способ, который дает очень чистые изомеры, но так можно получить сравнительно узкий круг веществ.



Второй путь – это выделение нужного изомера из рацематов при помощи оптически активного реагента. Например, надо разделить смесь R- и S-изомеров 1-фенилэтиламина. Получим его соли с природной винной кислотой, то есть с (R,R)-изомером. Соли (R,R,R) и (S,R,R) будут диастереомерами. Они будут различаться по физико-химическим свойствам и их можно будет разделить перекристаллизацией из этилового спирта.

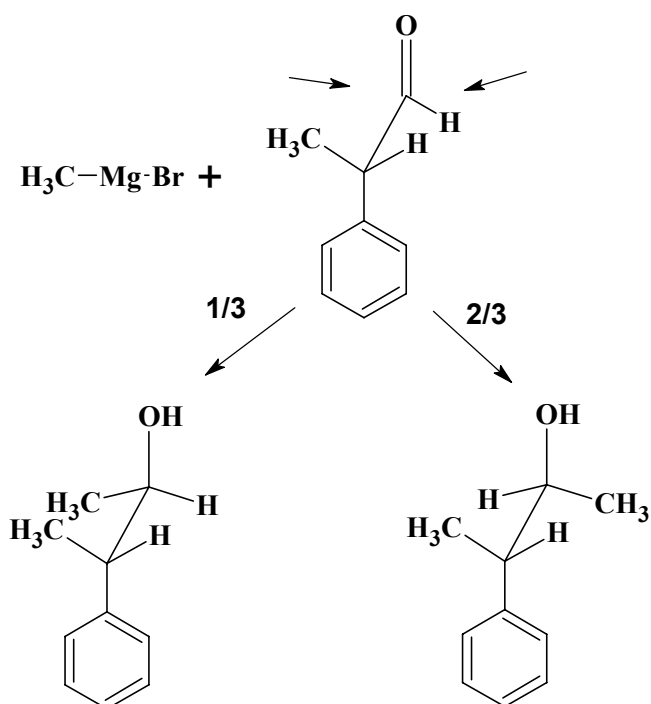


Третий, самый перспективный путь – это **асимметрический синтез**. Для того, чтобы он был осуществим, надо чтобы молекула уже имела один центр оптической изомерии. Если при реакции возникает второй центр оптической изомерии, то переходные состояния являются диастереомерами и различаются по энергии. Если разность их энергий достигает 10 кДж/моль, то **стереоселективность** реакции, то есть доля определенного изомера, достигает 98%. Это реально достижимая величина.

Разберем простой пример, демонстрирующий идею асимметрического синтеза, хоть и не со столь высокой стереоселективностью. В этой молекуле альдегида уже есть асимметрический атом углерода. Можно ожидать, что минимуму энергии молекулы будет соответствовать изображенная здесь конформация – в ней атом кислорода и самый большой по размеру заместитель – фенильная группа – максимально друг от друга удалены.

При реакции **метилмагнийбромида** с молекулами, содержащими двойную связь  $\text{C}=\text{O}$ , метильная группа присоединяется к этому атому углерода. В принципе, метилмагнийбромид может подойти с любой из двух сторон. Однако подойти со стороны метильной группы ему будет несколько труднее, чем со стороны атома водорода, так как метильная группа больше по разме-

рам. В итоге продукты реакции примерно на 2/3 состоят из более "доступного" изомера.

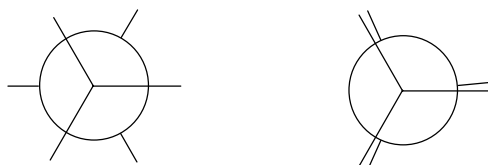


## Конформерия

К понятию стереоизомер примыкает понятие **конформер**. Конформер – это гибкая молекула, находящаяся в определенной конформации, из которой она легко может перейти в другую.

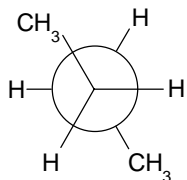
Рассмотрим конформации этана,  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Для этого удобно использовать так называемые **проекции Ньюмена** – проекции молекулы вдоль связи C-C. Ближайшая к нам метильная группа на этой проекции изображается целиком, а удаленная от нас группа заслонена и мы видим только атомы водорода.

Минимуму энергии соответствует такая конформация, при которой атомы водорода метильных групп находятся на максимальном удалении друг от друга. Эта конформация называется **заторможенной**. В **заслоненной** конформации атомы водорода проецируются друг на друга. Ее энергия на 13 кДж/моль больше, чем заторможенной. Это существенно больше, чем  $RT$ , поэтому при комнатной температуре конформация большинства молекул этана близка к заторможенной.

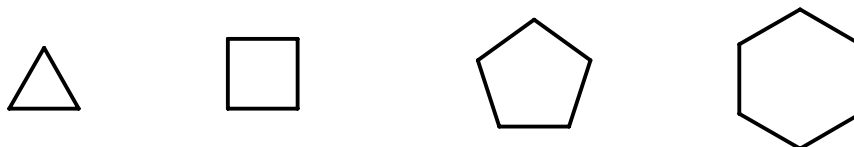


Более сложный вид имеет потенциал вращения вокруг центральной связи C-C в молекуле бутана. Полностью заторможенная **анти-конформация**

(изображена ниже) соответствует энергетическому минимуму. Заторможенная конформация, в которой метильные группы соседствуют, называется **гош-конформацией**. Ее энергия выше на 3 кДж/моль. Высота барьера перехода от анти-конформации к гош-конформации равна 16 кДж/моль, а энергия полностью заслоненной конформации, при которой перекрываются метильные группы, равна 25 кДж/моль.



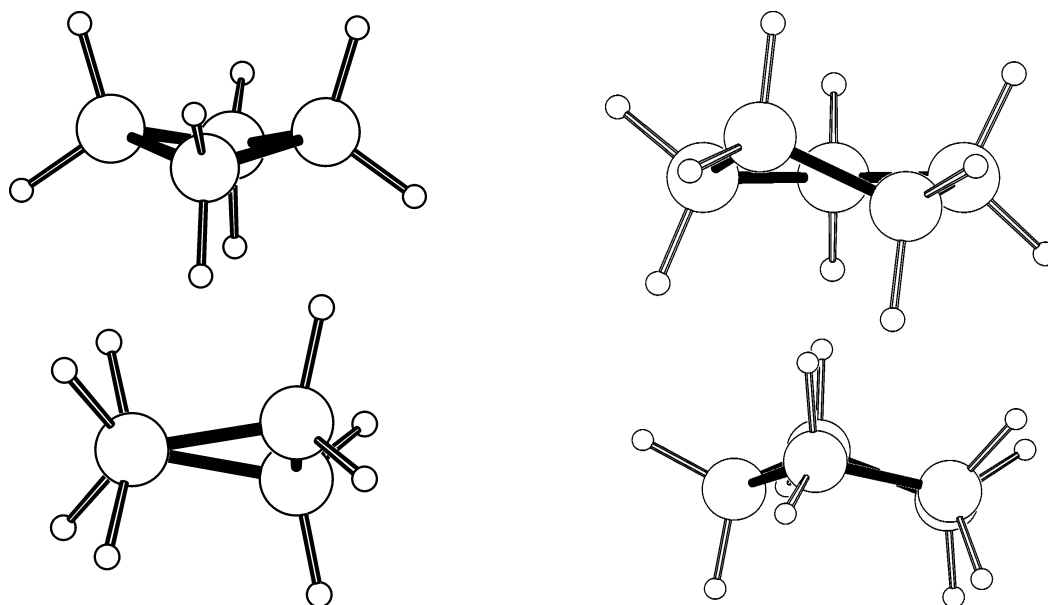
Так как анти-конформация наиболее выгодна, минимум энергии длинной углеводородной цепи достигается тогда, когда цепь вытянута в зигзагообразную линию. Действительно, такая геометрия наблюдается в кристаллах **насыщенных** углеводородов, то есть углеводородов, не содержащих кратных связей С-С. Начиная с  $C_{18}H_{38}$ , эти соединения при комнатной температуре твердые. Однако такая конформация невыгодна энтропийно. Используя формулу Максвелла-Больцмана, можно оценить, что примерно каждая третья связь С-С должна находиться не в анти- а в гош-конформации, так что достаточно длинная молекула свернется в клубок. Так и происходит в растворах полимеров и об этом будет говориться в соответствующей теме.



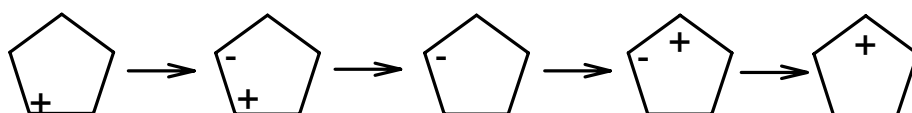
Конформации циклических углеводородов - **циклопропана**, **циклобутана**, **циклопентана** и **циклогексана** - образуются в результате конкуренции двух факторов. Первый фактор – это стремление углов С-С-С к тетраэдрическим, т.е. к  $109^\circ$ . Отклонение от этой величины приводит к повышению энергии молекулы. Другой фактор – это взаимное отталкивание атомов водорода, которое делает невыгодными заслоненные конформации при связях С-С. Молекулы, в которых эти условия не могут быть реализованы, называют **стерически напряженными**.

В циклопропане через три атома углерода всегда проходит плоскость.

В циклобутане даже при плоском строении углы в цикле равны  $90^\circ$ , то есть молекула стерически напряжена. При плоской геометрии цикла при всех связях С-С реализуются заслоненные конформации, поэтому минимум энергии соответствует изогнутой молекуле. Угол изгиба составляет  $25^\circ$ , а валентные углы в цикле равны  $88,5^\circ$ . Конформация перестает быть заслоненной, и торсионные углы Н-С-С-Н становятся равными  $27^\circ$ .



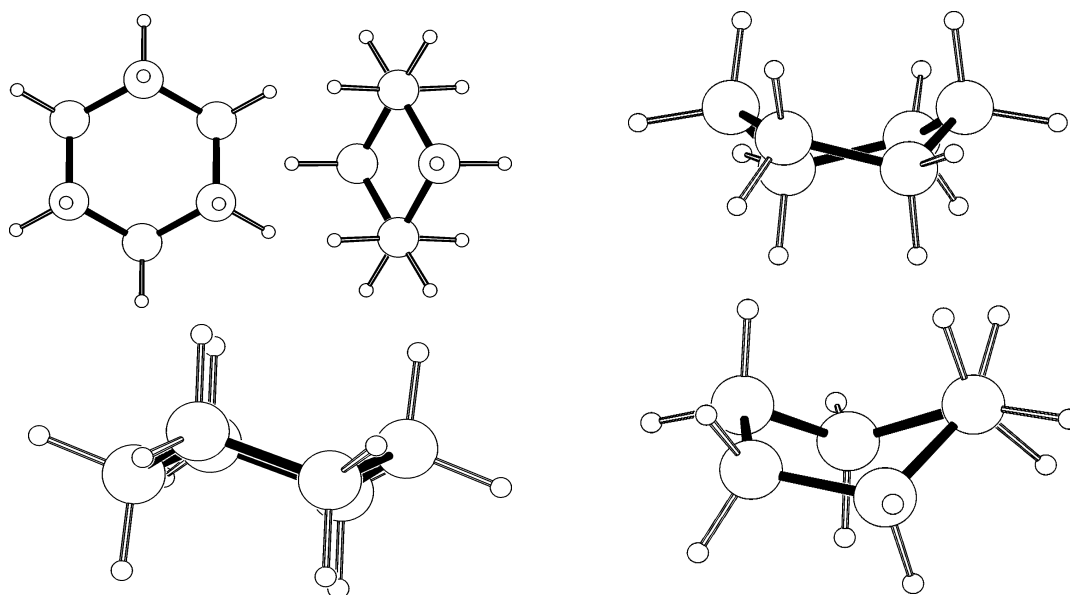
Для циклопентана характерны 2 конформации: конформация **конверта**, в которой четыре атома углерода образуют плоскость, а пятый атом выходит из плоскости, и **скошенная конформация**, в которой плоскость образуют три атома, четвертый атом выходит из плоскости вверх, а пятый атом – вниз. Как видно из рисунка, эти конформации очень похожи друг на друга: сбоку скошенная конформация почти неотличима от конверта. В жидком циклопентане идет постоянный переход от одной конформации к другой, причем из плоскости выходит то один атом, то другой, как будто по кругу бежит волна.



Этот эффект носит название **псевдовращения**. В результате псевдовращения в спектре ЯМР наблюдается один общий сигнал от всех протонов молекулы, так как за время, необходимое для проявления резонанса протонов, волна много раз обегает молекулу, что приводит к усреднению резонансной частоты.

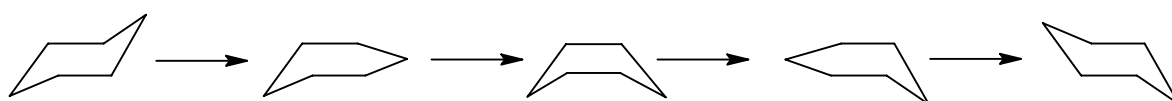
У циклогексана наиболее устойчивой является **конформация кресла** (chair). В этой конформации напряжений нет: все углы тетраэдрические, все атомы водорода заторможенные. Атомы водорода неэквивалентны: шесть из них лежит вблизи средней плоскости цикла (эти позиции называют **экваториальными**), а шесть – вне плоскости, по три с каждой стороны (это **аксиальные** позиции). Однако при комнатной температуре в спектре ЯМР циклогексана тоже наблюдается только один сигнал. Это означает, что цикл довольно быстро изгибается и те водороды, которые были экваториальными, становятся аксиальными и наоборот.

Другая возможная конформация циклогексана в русской литературе называется **ванна**, а в англоязычной - boat. Она имеет существенно более высокую (примерно на 23 кДж/моль) энергию и ее содержание ничтожно мало. Однако переходы между разными конформациями кресла проходят через конформацию ванны.



Кресло

Ванна



кресло

полукресло

ванна

полукресло

кресло

Конформация полукресла соответствует максимуму энергии молекулы (примерно на 44 кДж/моль больше, чем у кресла). При комнатной температуре молекула циклогексана проходит путь "от кресла до кресла" за  $10^{-5}$  секунды. При температуре порядка  $-100^{\circ}\text{C}$  переходы между конформациями замедляются и сигналы от аксиальных и экваториальных протонов наблюдаются по-отдельности, при разных частотах.

Если один из атомов водорода в циклогексане заменить на достаточно объемный заместитель R, то окажется, что ему выгоднее находиться в экваториальном положении, так как при этом он меньше отталкивается от соседей. Избыточная энергия Гиббса аксиальной конформации по отношению к экваториальной приведена в таблице:

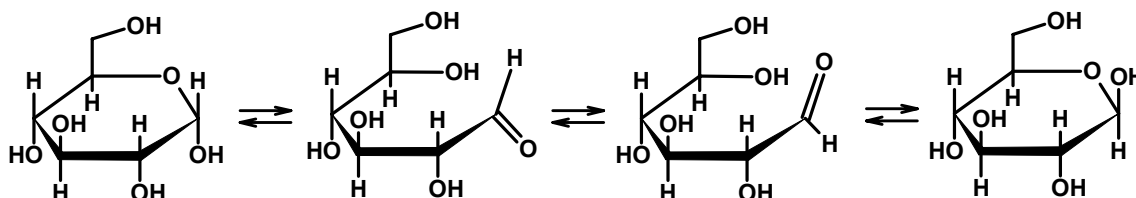
R	Cl	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
$\Delta G$ , кДж/моль	1,8	7,1	23,1

Например, метилциклогексан при комнатной температуре существует в виде смеси 95% экваториального конформера 5% аксиального конформера.

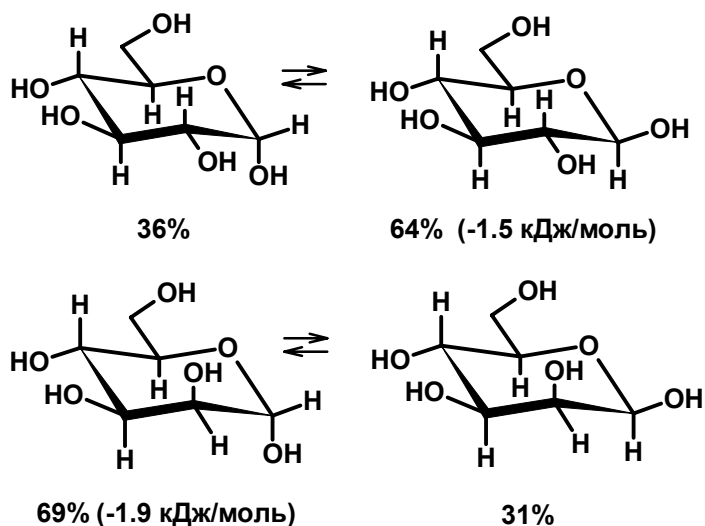
В более крупных циклах отклонения атомов углерода от плоскости должно быть еще сильнее, что приводит к коротким внутримолекулярным контактам между атомами водорода и, соответственно, увеличивает стерическое напряжение. В таблице приводится энергия напряжения циклов. При  $n > 6$  она все же намного меньше, чем в циклопропане и циклобутане, так как в больших циклах все углы тетраэдрические.

n	3	4	5	6	7	8	9
$\Delta H$ , кДж/моль	38	27	5.4	0	3.8	5.2	5.9

Молекулы углеводов и в растворах, и в кристаллах, и в живых организмах существуют не в линейной форме, как изображалось выше, а в циклической. На рисунке изображен переход молекулы глюкозы циклической формы в разомкнутую, а потом снова в циклическую. Это пример кольчаточной таутомерии.



При циклизации возникает еще один центр оптической активности. Таутомер, содержащий OH-группу в экваториальном положении, называется  $\beta$ -формой, а другой таутомер -  $\alpha$ -формой. В водном растворе  $\beta$ -форма более устойчива (примерно на 1,5 кДж/моль), как и положено конформеру с экваториальным расположением заместителя. Однако если раствор глюкозы упарить, то закристиализуется  $\alpha$ -форма. Почему? Она хуже растворима, поэтому первой будет выпадать в осадок. Если же  $\alpha$ -форму вновь растворить в воде, то равновесие между  $\alpha$ - и  $\beta$ -формами установится мгновенно.



Здесь же приведен пример углевода, для которого экваториальное расположение заместителей – менее выгодное. Дело в том, что в молекуле между заместителями помимо отталкивания существуют и другие взаимодействия: электростатические, водородные связи и т.д. Поэтому предпочтительную конформацию не всегда легко предсказать. Заинтересовавшиеся данным примером могут самостоятельно прочесть в рекомендованной литературе об **аномерном эффекте**.

## **Методы прогнозирования структуры и свойств химических соединений**

Для того, чтобы предсказывать строение и свойства молекул, существует два пути:

Первый путь – это путь расчетов, итогом которых является интересующая нас характеристика молекулы. Обычно рассчитывают то, что трудно измерить экспериментально. Это может быть структура неустойчивых молекул или структура молекул в возбужденных состояниях, поверхность потенциальной энергии, молекулярный спектр, переходное состояние химической реакции и т.д. В последние годы стали популярными расчеты ансамблей молекул методами молекулярной динамики с целью определения термодинамических характеристик.

Такие расчеты можно проводить используя формулы квантовой механики. Область квантовой механики молекул, связанную с решением химических проблем, принято называть **квантовой химией**. В результате расчета мы получаем интересующую нас величину с той или иной степенью точности. Оговорка о степени точности здесь очень важна, так как усложнение рассчитываемой системы приводит к резкому увеличению времени расчетов. Поэтому при квантовохимических расчетах нам всегда приходится искать компромисс между затратами времени и желаемой точностью. Существует и другой расчетный метод – так называемая **молекулярная механика**. Этот метод не является квантовомеханическим. Молекулярная механика основана на системе эмпирических уравнений, параметризованных с использованием большого количества экспериментальных данных.

Другой путь – это путь качественного прогнозирования. Для практических нужд химиков часто бывает достаточно оценить, является ли, например, вещество химически активным или инертным, или является ли молекула плоской или пирамидальной. Такой прогноз часто можно сделать без всяких расчетов, лишь с использованием простых правил. Часть этих правил родилась в результате качественного истолкования законов квантовой химии. Другие правила имеют чисто эмпирическое происхождение и им трудно, а порой и невозможно, подыскать какое-либо теоретическое обоснование.

Перейдем к обсуждению некоторых практических аспектов квантовохимических расчетов.

Напомним, что, во-первых, состояние микросистемы описывается при помощи **волновой функции**, а во-вторых, что аналитически уравнение Шредингера решается только для атома водорода. Следовательно, для молекулы может иметь только приближенные волновые функции.

Теоретики обычно стремятся свести задачу многих тел к парным взаимодействиям. В частности, в квантовой химии полную волновую функцию системы, которая зависит от координат всех электронов, заменяют совокупностью одноэлектронных функций – так называемых **молекулярных орбиталей (МО)  $\varphi_i$** . В так называемых **закрытых системах** два электрона с разными спинами имеют одинаковые пространственные сомножители. Тогда говорят, что молекулярная орбиталь занята двумя электронами.

$$\Psi(1,2,\dots,N) = 1/\sqrt{N!} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

Если  $N=2n$  (закрытая система),  $\varphi_1 = \Phi_1\alpha$ ,  $\varphi_2 = \Phi_1\beta$ , и т.д.

Как из МО построить волновую функцию всей системы? Волновая функция должна быть антисимметрична относительно операции перестановки двух электронов (принцип Паули), поэтому есть только один ответ – в виде определителя (так называемого определителя Слетера).

Далее, а из чего построить эти молекулярные орбитали? Есть универсальный рецепт: если функцию нельзя выразить аналитически – разложите ее в ряд. Так и делается – молекулярные орбитали разлагают в ряд по базисным функциям, которые называют **атомными орбиталями  $\chi_j$  (АО)**. Атомные орбитали центрированы на атомных ядрах, входящих в состав молекулы, и топологически подобны решениям уравнения Шредингера для водородоподобного атома. Оказалось, что такие ряды очень быстро сходятся. Идея представлять молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации атомных орбиталей (**МО-ЛКАО**) очень плодотворна и общепринята как в вычислительной квантовой химии, так и при качественном прогнозировании.

$$\Phi_i = \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha}$$

Используют два вида атомных орбиталей – орбитали **слетеровского типа** и **орбитали-гауссианы**. Ниже приводятся соответствующие выражения для радиальной зависимости АО ( $r$  – расстояние от атомного ядра,  $n$  – главное квантовое число,  $l$  – орбитальное,  $\zeta$  – параметр, называемый "орбитальная экспонента").  $Y$  – это угловой сомножитель (углы  $\theta, \phi$ ), то есть соответствующий полином Лежандра, такой же, как в атоме водорода.



Орбиталь слетеровского типа:

$$\chi_{nml} = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r} \cdot Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Орбиталь-гауссиана:

$$\chi_{nml} = N \cdot r^{2n-2-l} \cdot e^{-\zeta r^2} \cdot Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Орбитали **слетеровского** типа более физичны. Например, производная слетеровской функции претерпевает разрыв в области атомного ядра, а производная гауссианы - нет. Однако гауссианы более экономичны в вычислительном смысле. Дело в том, что во всех квантово-химических методах приходится вычислять много четырехцентровых интегралов приводимого ниже вида. Произведение двух гауссиан дает новую гауссиану, поэтому четырехцентровые интегралы заменяются двухцентровыми. Большинство программ использует гауссианы, но для достижения нужной точности вместо одной слетеровской функции приходится брать несколько гауссиан.

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \int \chi_{\mu}^A(R_1) \chi_{\nu}^B(R_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}^C(R_2) \chi_{\sigma}^D(R_2) dR_1 dR_2$$

Базисных наборов предложено очень много. В названии набора обычно содержится информация о том, сколько гауссиан используется для описания одной АО. Например, 6-311G означает, что каждая из внутренних атомных орбиталей аппроксимируется шестью гауссианами, а каждая орбиталь валентного уровня – пятью (3+1+1). Для того, чтобы улучшить качество расчета, в базис включают атомные орбитали, которых у данного атома может не быть вовсе. Например, для атома углерода берут *d*-орбитали. Такой базис называют **поляризованным**. Поляризованный базис на основе 6-311G будет обозначаться как 6-311G\*. Никакого глубокого физического смысла в добавлении поляризационных функций нет, просто чем длиннее базис, тем точнее результаты. Но слишком длинный базис – это тоже плохо, потому что начинаются корреляции между его компонентами. Для того, чтобы улучшить описание волновой функции вдали от атомных ядер, к базису добавляют гауссианы с очень маленькими орбитальными экспонентами  $\zeta$  - т. н. **диффузные функции** (обозначение – 6-311+G\*). Базисы могут иметь и чисто буквенные обозначения. Например, TZP – triple zeta ( $\zeta$ ) polarized, т. е. поляризованный базис с тремя функциями на каждую АО; cc-pVTZ – correlation consistent polarized valence triple zeta и т.д.

Теперь обсудим иерархию квантовохимических методов. Исторически первым возник метод Хартри-Фока-Рутаана (Hartree-Fock-Roothaan), для краткости его часто называют просто метод Хартри-Фока. Его недостаток – отсутствие учета **корреляции электронов**.

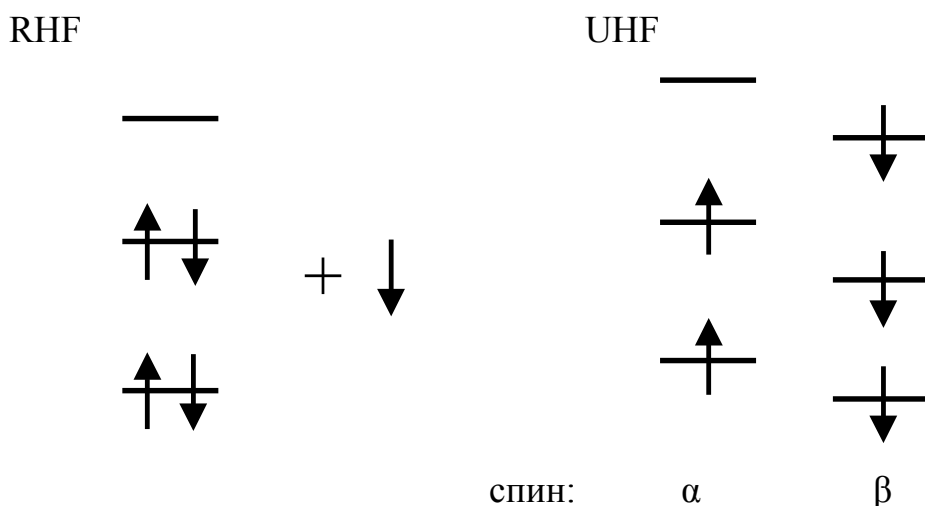
Для учета корреляции электронов принципиально есть только один путь. Волновую функцию надо представлять не одним определителем, а суммой нескольких, в идеале – бесконечным рядом. А вот методы реализации этой идеи могут быть разными – задачу можно решать и в лоб, это так называемые методы конфигурационного взаимодействия, и в обход, используя, например, метод Мёллера-Плессета (MP), основанный на теории возмущений, или метод связанных кластеров (CC, coupled clusters). Все вышеназванные методы объединяют под общим названием *ab initio*, то есть методы, полученные "из первых принципов", без использования каких-либо эмпирических знаний.

Относительно недавно, лет 15 назад, в химии получили распространение методы, основанные на теории функционала плотности (Density Function Theory, DFT).

Наконец, существуют так называемые **полуэмпирические методы**. В этих методах частью интегралов пренебрегают, а часть оценивают при помощи эмпирических зависимостей. В итоге достигается очень большое ускорение расчетов, но с потерей точности.

С ростом числа базисных функций  $N$  время расчетов возрастает как  $N^4$  в методе Хартри-Фока и как  $N^5$ - $N^8$  при учете корреляции электронов. Поэтому высокоточные квантовохимические методы применяют лишь для простых систем, а результаты потом экстраполируют на более сложные случаи.

Метод Хартри-Фока используют в **ограниченном** (restricted) и **неограниченном** (unrestricted) вариантах. Ограниченный метод ХФ (RHF) предполагает, что на каждой занятой молекулярной орбитали находится 2 электрона. Неограниченным методом (UHF) может рассчитываться система, в которой есть орбитали, занятые только одним электроном. Простейший случай – это система с нечетным числом электронов. При этом орбитали электронов с разным спином перестают иметь общую радиальную часть и различаются по энергии.



Для того, чтобы сравнить возможности этих методов, проанализируем, как они воспроизводят потенциал диссоциации молекулы водорода.

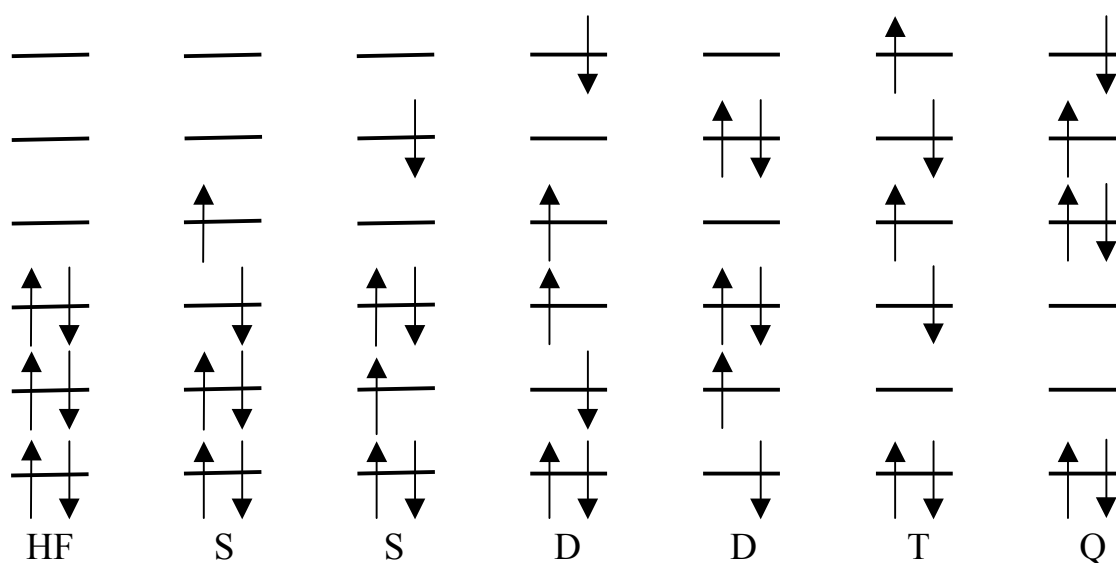
Ограниченный метод Хартри-Фока дает абсурдный результат: энергия неограниченно возрастает с увеличением расстояния между атомами. Это происходит из-за того, что этот метод требует сохранения закрытой электронной оболочки, то есть моделируется разрыв молекулы не на два атома, а на ионы  $H^+$  и  $H^-$ .

Неограниченный метод дает хорошие результаты на больших межатомных расстояниях, но он занижает энергию образования молекулы – минимум оказывается слишком мелким. Недооценка энергии химической связи – это общий недостаток метода Хартри-Фока.

#### Энергия атомизации молекул, кДж/моль

Молекула	Эксперимент	UHF	$\Delta(\text{Эксп.-UHF})$
$H_2$	456	351	106 (23%)
$NH_3$	1243	841	402 (33%)
$N_2$	958	481	477 (50%)
$Li_2$	100	13	87 (87%)
$F_2$	163	-84	247 (152%)

Из приводимых данных видно, что метод UHF занижает энергию образования молекулы азота в два раза, а молекула фтора согласно расчетам вообще не должна существовать. Этот недостаток – следствие неучета корреляции электронов. Благодаря корреляции в многоэлектронной системе энергия отталкивания электронов уменьшается, и система становится устойчивее, чем это предсказывает метод Хартри-Фока.



Однократно (S), дважды (D), трижды (T) и четырежды (Q) возбужденные конфигурации

Выше мы уже говорили, что корреляцию можно учесть, если представлять волновую функцию не одним определителем, а их линейной комбинацией. Первый определитель – это Хартри-Фоковское решение, а остальные определители получают переносом электронов с заполненных орбиталей на вакантные.

$$\Psi = a_0 \Phi_{HF} + \sum_i a_i \Phi_i$$

Полностью корреляция будет учтена, если этот ряд включает все возможные возбужденные конфигурации. Это тысячи и десятки тысяч конфигураций. Поэтому вопрос ставится так: как выбрать самые важные конфигурации, то есть те, которые входят в ряд с наибольшими коэффициентами. Тогда, по крайней мере, мы учтем большую часть корреляционных эффектов. Таким образом, все методы конфигурационного взаимодействия такого типа – это надстройки над методом Хартри-Фока.

Существует, однако, подход, который позволяет учесть корреляцию, используя только единственный определитель. Этот подход основан на теории функционала электронной плотности (DFT). Кратко говоря, его идея заключается в том, чтобы включить обменно-корреляционную энергию (exchange-correlation) непосредственно в одноэлектронные уравнения. Узкое место этого метода заключается в том, что точное выражение для обменно-корреляционной энергии неизвестно. Лучшее, что есть на сегодняшний день – это приближенное выражение, полученное из теории однородного электронного газа. Поэтому методы функционала плотности не считаются методами *ab initio*.

Сравним точность различных методов *ab initio* и DFT на примере молекулы воды. Ее энергия образования из ядер и электронов определена экспериментально, и мы знаем, что наилучший расчет должен дать величину 76.44 атомных единицы. Для расчетов использовался базис среднего размера *cc-pCVDZ* (т. н. дважды расщепленный) и очень длинный базис *cc-pCV5Z* (пятикратно расщепленный). Базисы большего размера практически никогда не используются. Расчеты проводились методом Хартри-Фока, а для учета корреляции электронов применяли метод Мёллера-Плессета с учетом возмущения во втором (MP2) и четвертом (MP4) порядке, а также метод связанных кластеров, включая однократно, дважды и частично – трижды возбужденные конфигурации [CCSD(T)].

Метод	<i>cc-pCVDZ</i>	<i>cc-pCV5Z</i>
HF	+1079	+974
MP2	+443	+50
MP4	+410	+13
CCSD(T)	+409	+18
DFT		-13 — -92

Методы *ab initio*, как и положено вариационным методам, приближаются к величине 76.44 а.е. сверху. То есть чем точнее метод, тем ближе вычисленная энергия к идеальной величине, но стать меньше этой величины вычисленная энергия не может. В таблице приводится разность (кДж/моль) между вычисленной энергией и идеальной величиной

Метод Хартри-Фока завышает энергию на 1000 кДж/моль. С учетом того, что типичная величина энергии разрыва химической связи – 200-400 кДж/моль, это очень много. Этот метод не рекомендуется использовать для расчетов энергетики химических реакций.

Самый "недорогой" метод учета корреляции – MP2 – примененный с маленьким базисом уменьшает ошибку более чем в 2 раза, а с длинным базисом – почти в 20 раз. С маленьким базисом бессмысленно использовать более совершенные методы учета корреляции – энергия практически не уменьшается. А в случае длинного базиса происходит дальнейшее повышение точности.

Расчеты методом функционала плотности (с различными обменно-корреляционными функционалами) дают сопоставимые по точности результаты, но они наоборот занижают энергию образования молекулы.

Когда мы рассчитываем энергетику химических реакций, мы вычитаем энергию образования продуктов из энергии образования исходных веществ. Поэтому если используемый нами метод дает систематическую ошибку, то точность относительной величины (разности энергий) может быть даже выше, чем точность абсолютных величин (энергий). Поэтому даже такой относительно несовершенный метод учета корреляции электронов, как MP2, дает совсем не такие плохие теплоты химических реакций, как это можно подумать, глядя на приведенные в таблице ошибки. На сегодняшний день MP2 в сочетании с базисами среднего размера – это рабочая лошадка квантовой химии, если надо рассчитать свойства системы, состоящей из 20 и более атомов.

Другой пример – геометрия молекулы воды. Экспериментально определенная величина угла Н-О-Н равна 104.48°. Метод Хартри-Фока с длинным базисом дает худший результат, чем с более коротким!

Метод	сс-pVDZ	сс-pV5Z
HF	104.61	106.33
MP2	101.90	104.29
CCSD(T)	101.91	104.38
DFT(BLYP)	101.81	104.47
DFT(B3LYP)	102.74	105.10

Хорошее согласие с экспериментом достигается только при использовании длинного базиса в сочетании с учетом корреляции электронов, причем ме-

тод MP2 практически не уступает намного более "дорогому" методу связанных кластеров, хотя при расчете энергии CCSD(T) превосходит MP2. Методы DFT и в этой задаче сопоставимы по точности с методами *ab initio*, причем считающийся более точным функционал B3LYP дает худшие результаты, чем BLYP.

Самые лучшие полуэмпирические методы существенно уступают по точности методам *ab initio*, причем особенно большие ошибки они дают при расчете молекул, содержащих атомы 3 периода. Однако полуэмпирические методы намного более быстрые, поэтому их можно применять для расчетов геометрии и спектров поглощения очень больших систем, содержащих сотни атомов и тысячи орбиталей. Системы такого размера лежат сегодня далеко за пределами возможностей методов *ab initio*.

Метод молекулярной механики не восходит к квантовой механике. Этот метод основан на сочетании трех идей.

Идея №1. Каждая связь определенного сорта, каждый валентный и торсионный угол имеет стандартную величину, которая повторяется во всех молекулах, содержащих эту связь и этот угол. Фактически это идея молекулярного конструктора, состоящего из стандартных элементов.

Идея №2. Если по каким-либо причинам эти стандартные величины не могут реализоваться, то это приводит к повышению энергии молекулы, которое пропорционально отклонению данного параметра от стандартной величины.

Идея №3. Подбирается такая геометрия молекулы, которая дает наименьшую избыточную энергию.

Итак, полная энергия молекулы – это энергия напряжения связей, углов, торсионных углов, а также энергия ван-дер ваальсовых и электростатических взаимодействий. В некоторых вариантах отдельно рассматривают еще водородные связи.

$$E = \sum V(bd) + \sum V(ang) + \sum V(vdW) + \\ + \sum V(el) + \left\{ \sum V(HB) \right\} + \left\{ \sum V(ct) \right\}$$

Отдельные компоненты полной энергии рассчитывают по следующим формулам:

$$V(bd) = K_{r1}(r-r_0)^2 \left\{ + K_{r2}(r-r_0)^3 \right\} \\ V(ang) = K_{\theta1}(\theta-\theta_0)^2 \left\{ + K_{\theta2}(\theta-\theta_0)^6 \right\}$$

Для деформации связей и углов обычно используют гармоническое приближение, хотя иногда включают и ангармоническую добавку.

$$V(tors) = \sum_n \frac{V_n}{n} [1 + \cos(n\phi - \phi_0)]$$

Для торсионных углов используют тригонометрический потенциал, подобный тому, который мы обсуждали при анализе конформаций бутана.

$$V(\epsilon) = \frac{K_{el}}{\epsilon} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \quad \{\epsilon = R_{ij} \epsilon_D\}$$

Электростатические взаимодействия описывают формулой Кулона.

$$V(vdW) = \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6}; \quad A_{ij} \exp(C_{ij} R_{ij}) - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6}$$

Наконец, для ван-дер-ваальсовых взаимодействий применяют либо потенциал "6-12" Леннард-Джонса, либо потенциал "6-exp" Букингема. Все эти формулы содержат эмпирические параметры, которые определялись по большому числу экспериментальных данных. Существует несколько вариантов силовых полей молекулярной механики (MM2, MM3, AMBER, OPLS, CHARMM), которые различаются как выражением для полной энергии, так и параметризацией.

При помощи молекулярной механики можно рассчитывать очень большие системы, так как этот метод очень быстрый. Наиболее успешно она применяется там, где систему можно разделить на совокупность слабо взаимодействующих друг с другом фрагментов. Это, например, молекулы белков и другие макромолекулы. Другое применение молекулярной механики – расчеты термодинамических параметров растворов методами молекулярной динамики. Такие расчеты можно проводить для ансамблей, состоящих из тысяч и десятков тысяч молекул.

В последние 10 лет получили распространение так называемые гибридные методы QM/MM (квантовомеханические/молекулярно-механические). В этих методах центр сложной системы рассматривают на квантовомеханическом уровне, а периферию моделируют методами молекулярной механики.

### **Качественные модели: гибридные орбитали, модель отталкивания электронных пар валентной оболочки, ароматичность**

Тут надо отметить некоторое различие в менталитете химиков и физиков. У химиков нет такого уважения к теории. Задачей химика является синтез вещества с заданными свойствами, а теоретические представления играют в этом процессе вспомогательную роль, роль строительных лесов. Например, уравнение теплопроводности – причем правильное - было в свое время выведено в рамках представлений о том, что распространение теплоты – это растекание флогистона. Однако сейчас никто из физиков флогистонную модель не использует. А вот химиков обычно совершенно не смущает тот факт, что модели, которые они используют, сплошь и рядом некорректны. Лишь бы они давали верные прогнозы.

Первая модель, которую мы обсудим – это **модель гибридных орбиталей**. Те орбитали, которые получаются при решении уравнений Хартри-Фока, или же, если мы используем метод функционала плотности, то уравнений Кона-Шэма, называют **каноническими**. Это собственные функции соответствующих операторов. Однако, когда мы строим полную волновую функцию всей системы, эти орбитали используются как базис. А базис можно подвергать линейным преобразованиям, и при этом волновая функция не изменится, изменятся только коэффициенты разложения.

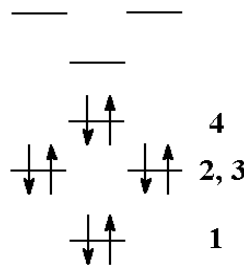
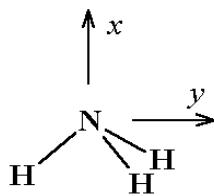
$$\Gamma \\ \{\varphi_i\} \rightarrow \{\lambda_i\}$$

Зададимся целью перейти от канонических орбиталей  $\varphi$  к таким новым орбиталим  $\lambda$ , чтобы находящиеся на них электроны как можно слабее отталкивались друг от друга. Математически это соответствует такому условию:

$$\sum_i \sum_{j>i} \iint \lambda_i^2(1) \frac{1}{r_{12}} \lambda_j^2(2) d\tau_1 d\tau_2 - \min$$

Полученные орбитали  $\lambda_i$  называют **локализованными орбиталими**. Никакого физического явления при замене канонических орбиталей локализованными, конечно, не происходит. Это чисто математический прием.

Сравним канонические и локализованные орбитали молекулы аммиака. Это результаты не очень точного расчета, но для нас тут важны не числа, а тенденции.

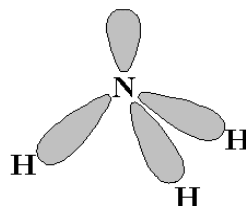


**Канонические орбитали:**

- 1:  $0.83 s^N - 0.13 p_x^N + 0.31 (s^{H1} + s^{H2} + s^{H3})$
- 2:  $-0.16 p_y^N + 0.71 p_z^N - 0.12 s^{H1} - 0.41 s^{H2} + 0.53 s^{H3}$
- 3: . . . .
- 4:  $0.32 s^N + 0.91 p_x^N - 0.16 (s^{H1} + s^{H2} + s^{H3})$

**Локализованные орбитали:**

- 1:  $-0.34s^N + 0.30p_x^N - 0.60p_y^N - 0.66s^{H1} + 0.02s^{H2} + 0.02 s^{H3}$
- 2: . . . .
- 3: . . . .
- 4:  $-0.66s^N - 0.75p_x^N$





Пренебрежем участием 1s-орбитали атома азота в образовании связей, так как эта орбиталь очень компактна и расположена близко к атомному ядру. Энергетическая диаграмма канонических орбиталей валентной оболочки изображена выше. Четыре орбитали попарно заняты восемью электронами. Вторая и третья орбитали вырождены по энергии и близки по своей структуре. Три нижние молекулярные орбитали образуются со значительным вкладом атомных орбиталей атомов водорода, а четвертая орбиталь почти полностью состоит из орбиталей атома азота. Соответственно, орбитали 1-3 называют **связывающими**, а орбиталь 4 – **несвязывающей**. Три вакантные орбитали являются **разрыхляющими**, их заполнение электронами привело бы к дестабилизации молекулы.

Из четырех канонических орбиталей получается 4 локализованных. Первая локализованная орбиталь содержит заметный вклад только двух атомов: азота и одного из атомов водорода, Н1. Аналогично построены вторая и третья ЛО, только они содержат вклад атомов Н2 и Н3. Такие орбитали называют **двухцентровыми**. Четвертая локализованная орбиталь построена только из атомных орбиталей азота. Это **одноцентровая** орбиталь.

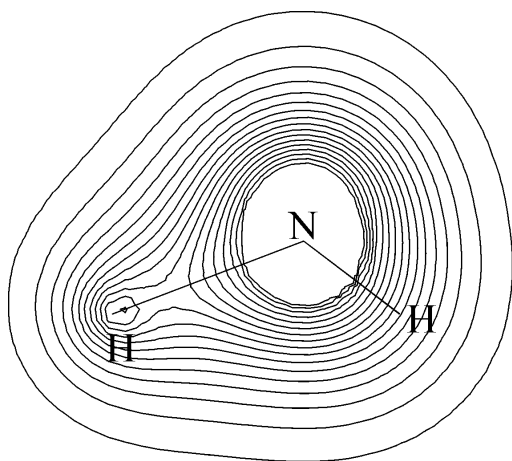
В элементарных учебниках по химии локализованные орбитали часто изображают направленными вдоль соответствующих связей. Три локализованных орбитали, каждая из которых занята двумя электронами, образуют связи с атомами водорода. Пара электронов на четвертой орбитали – это **неподеленная пара** атома азота.

Комбинацию нескольких орбиталей атома азота, входящую в состав каждой из локализованных орбиталей, удобно представить в виде новой функции, называемой **гибридной орбиталью**. Таким образом, переход от АО s,p,d и т.д. типа к гибридным – это тоже всего лишь смена базиса.

В молекуле аммиака гибридные орбитали азота неэквивалентны: вклад s-орбитали в орбиталь, соответствующую неподеленной паре гораздо выше, чем в связывающие орбитали. Если рассмотреть молекулу метана, то там атомы водорода образуют правильный тетраэдр и все гибридные орбитали равноценны. А так как в молекуле аммиака гибридные орбитали неравноценны, то можно ожидать, что и угол между связями N-H будет отличаться от тетраэдрического. Так и происходит, он равен примерно  $107^\circ$ .

Итак, представления о гибридизации атомных орбиталей можно использовать для предсказания геометрии молекул. Для этой цели предложена **модель отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО)**.

Эта модель основана на представлении о том, что электронные пары, находящиеся на валентной оболочке атома, располагаются так, чтобы отталкивание между ними было минимально. По сути, это вульгаризация вполне корректной идеи локализованных орбиталей.



Посмотрим на распределение электронной плотности в молекуле  $\text{NH}_3$ , полученное в результате неплохого по качеству расчета *ab initio*. Сечение электронной плотности проходит через атомы N, H и биссектрису угла H-N-H, так что второй атом водорода лежит выше плоскости рисунка, а третий – ниже, а на рисунке один загораживает другой. Электронная плотность изображена изолиниями – чем ближе к центру молекулы, тем выше плотность. В области атома азота оставлено белое пятно, так как здесь находится главный максимум электронной плотности, очень высокий, и изолинии просто слились бы в черное пятно. Итак, распределение электронной плотности гладкое, максимумы электронной плотности имеются только в положениях атомных ядер водорода и азота, на связи N-H никакой электронной пары нет, а неподеленная пара азота тоже почти никак себя не проявляет. То есть реальность сильно отличается от приводившейся выше схематической картинке с локализованными электронными парами.

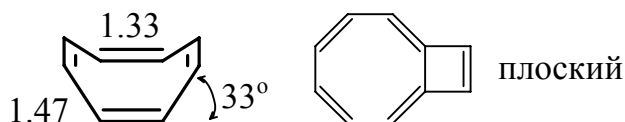
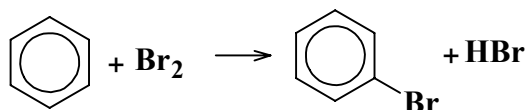
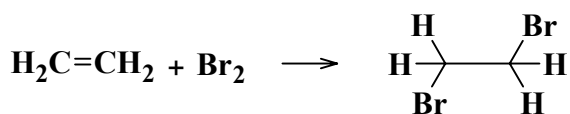
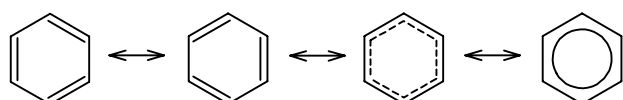
Для того, чтобы дать прогноз молекулярной геометрии, надо пересчитать число атомов, окружающих центральный, и число неподеленных пар центрального атома. Их общее число определит число вершин полиэдра. Две пары электронов, образующие одну двойную связь, занимают одно и то же место в пространстве. Пример – молекула  $\text{SO}_2$ . В окружении атома серы – две двойных связи  $\text{S}=\text{O}$  и одна неподеленная пара, всего 3 соседа. Итог – уголковая молекула, угол  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  близок к  $120^\circ$ .

Примеров удачных прогнозов геометрии при помощи модели ОЭПВО довольно много. Обсудим один из них – молекулу  $\text{SF}_4$ . В этой молекуле 4 связи и 1 неподеленная пара, следовательно, должна образоваться тригональная бипирамида, одна вершина которой занята неподеленной парой. Пример молекулы аммиака показал, что вклад s-орбитали в гибридную орбиталь, отвечающую неподеленной паре, больше, чем в гибридную орбиталь, образующую связь. На языке модели ОЭПВО это означает, что неподеленная электронная пара (НЭП) занимает больший телесный угол, так как находится ближе к центральному атому, чем связывающая пара. Само по себе, это утверждение совершенно абсурдно, но оно является вульгарным истолкованием вполне корректного рассуждения.

Какую вершину займет НЭП – одну из двух аксиальных или одну из трех экваториальных? Экваториальные положения в тригональной бипирамиде более выгодны: у экваториальной вершины только два ближних соседа, тогда как у аксиальной вершины – три соседа. Раз НЭП занимает наибольший телесный угол, можно ожидать, что она будет находиться в более выгодном экваториальном положении. Наблюдаемая геометрия молекулы соответствует этому предположению.

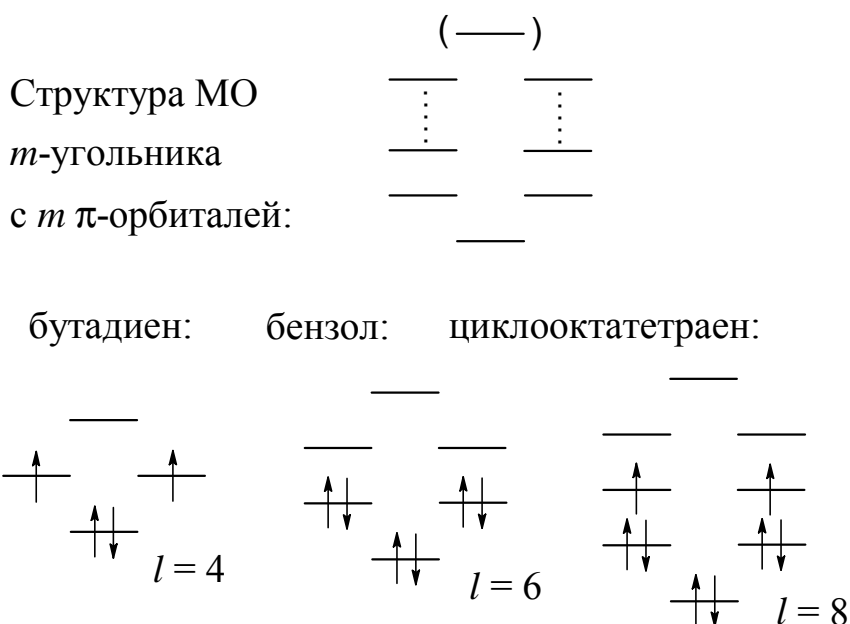
Из этого правила есть исключения. Например, согласно этой модели молекулы  $\text{BaF}_2$  и  $\text{BaCl}_2$  должны быть линейной, с углом между связями Ва-Х  $180^\circ$ . В действительности же эти молекулы изогнуты и угол F-Ва-F равен  $100^\circ$ , а угол Cl-Ва-Cl  $120^\circ$ . Однако примерно 95% молекул в это правило укладывается.

Третье – и последнее – качественное представление, которое мы обсудим – это представление об **ароматичности** и связанное с ним **правило Хюккеля**. Уже больше ста лет известно, что формулы ряда циклических соединений, простейшим представителем которых является бензол, должны записываться с чередованием одинарных и двойных связей, однако по химическим свойствам эти соединения резко отличаются от типичных соединений, молекулы которых содержат двойные связи. Например, при взаимодействии этилена с бромом происходит присоединение молекулы брома по двойной связи. А при взаимодействии бензола с бромом происходит не присоединение, а замещение одного атома водорода атомом брома. Поэтому формулу бензола обычно записывают так, чтобы показать, что в молекуле находится не просто три двойных и три одинарных связи, а некая новая электронная система, которую называют **ароматической**, и которая имеет характерные только для нее химические свойства.

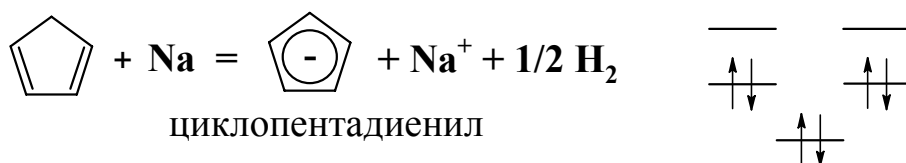


Ароматические углеводороды отличаются от прочих углеводородов, содержащих кратные связи С-С, также и по спектральным свойствам, и по структуре – все 6 связей С-С в бензоле равны по длине. Однако не всякая циклическая система с чередующимися одинарными и двойными связями является ароматической. Например, **циклобутадие**н - очень реакционноспособное вещество, которое при комнатной температуре мгновенно полимеризуется. Если же изолировать молекулу циклобутадиена в аргоновой матрице при низкой температуре, то оказывается, что в молекуле одинарные и двойные связи четко различаются, то есть ароматическая система не образуется.

Циклооктатетраен – другая неароматическая система, в которой наблюдается чередование одинарных и двойных связей. Эта молекула неплоская. Можно предположить, что она неплоская из-за угловых напряжений. Однако если к циклооктатетраену присоединить сбоку четырехчленный цикл, то получившаяся молекула станет плоской и по своим свойствам – ароматической.



**Правило Хюккеля:**  $l = 4n + 2$



Эти примеры показали, что умение предсказывать, какие вещества будут обладать ароматическими свойствами, для химии очень важно. Оказывается, что если взять плоскую циклическую молекулу, имеющую форму правильного  $m$ -угольника и рассчитать для нее молекулярные  $\pi$ -орбитали, то есть те орбитали, которые ответственны за образование кратных связей, то их структура будет такова: орбиталь с самой низкой энергией невырождена, выше расположится ряд попарно вырожденных орбиталей, а самая

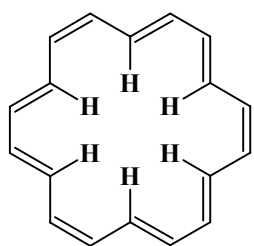
верхняя орбиталь будет существовать только в молекулах, где число  $m$  – четное, а в нечетных циклах эта орбиталь будет отсутствовать.

В молекуле бутадиена на  $\pi$ -орбиталях располагается 4 электрона – по одному от каждого атома углерода. Нижняя  $\pi$ -орбиталь занята двумя электронами, а две следующие содержат только по одному. Обычно молекулы, содержащие неспаренные электроны, имеют очень высокую реакционную способность. Они называются радикалами. Поэтому бутадиен, являющийся би-радикалом, неустойчив.

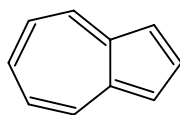
Аналогичные рассуждения справедливы и для циклооктатетраена. Эта молекула в плоской конформации тоже должна иметь два неспаренных электрона и быть неустойчивой. Однако она изгибается, что приводит к изменению структуры молекулярных орбиталей – в изогнутой конформации неспаренных электронов нет. Ранее при обсуждении конформаций циклических и линейных алканов подразумевалось, что характер химической связи в молекуле от конформации не зависит. На примере циклооктатетраена мы видим, что электронная структура молекулы может довольно сильно от конформации зависеть.

В молекуле бензола неспаренных электронов нет. Итак, для того, чтобы молекула была ароматической, в ней не должно быть частично заполненных молекулярных орбиталей. То есть число электронов должно соответствовать **правилу Хюккеля**:  $l = 4n + 2$ .

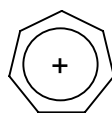
Ароматическими могут быть не только нейтральные молекулы, но и анионы и катионы. Например, **циклопентадиен** легко реагирует с натрием, давая **циклопентадиенил-анион**. Надо отметить, что обычно карбанионы довольно трудно образуются, и в такую реакцию с натрием не вступают ни бензол, ни алканы, ни циклоалканы. Натрий используют для их осушки – он взаимодействует со следами воды, но оставляет неизменными углеводороды. А в данном случае карбанион оказывается стабильным, так как в нем образуется ароматическая  $\pi$ -система – 6 электронов занимают 3 орбитали и 2 орбитали остаются вакантными. С ионами металлов циклопентадиенил образует  $\pi$ -комплексы, которые обсуждаются в теме "комплексные соединения".



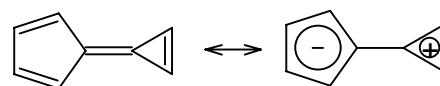
[18]-аннулен



азулен



тропилий

калицен,  $\mu=6.3$  D (1.4 e A)

Еще несколько примеров ароматических соединений. **[18]-аннулен** плоский, несмотря на взаимное отталкивание внутрициклических атомов во-

дорода. Пример ароматического катиона – **тропилий**, который образуется при взаимодействии циклогептатриена с бромом. Тропилий тоже образует  $\pi$ -комплексы. Правило Хюккеля строго применимо только к молекулам, содержащим единственный цикл, но во многих случаях его можно использовать и для прогноза ароматичности полициклических соединений. Например, в молекуле **азулена** 10  $\pi$ -электронов и она ароматична. По отдельности же ни один из двух циклов ароматическим не является. Очень интересный пример – молекула **калицена**. Эта молекула обладает довольно большим дипольным моментом, что совершенно нетипично для углеводородов. Такая величина дипольного момента соответствует переносу электрона на расстояние 1.4 Å. В результате переноса электрона от одного цикла к другому каждый из циклов становится ароматическим: в трехчленном цикле оказывается 2 электрона, а в пятичленном – 6 электронов.