

## Глава I

# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

В состав большинства органических соединений входит всего лишь несколько основных элементов: углерод, водород, азот, кислород, сера и значительно реже другие элементы. Таким образом, все многообразие органических соединений определяется, с одной стороны, их качественным и количественным составом, а с другой — порядком и характером связей между атомами.

Природа сил, связывающих атомы в молекулы, давно интересовала химиков и физиков. В свое время высказывалось много различных гипотез и предположений. Но лишь развитие теории строения атома позволило создать современную теорию химических связей, которая исходит из предположения, что связь между атомами осуществляется за счет того или иного взаимодействия их электронов.

Основные химические особенности атома определяются свойствами электронов и их распределением вокруг ядра: то же можно сказать и о молекуле в целом. Следовательно, теория химической связи должна быть прежде всего электронной теорией.

### 1. ИОНАЯ И КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗИ

Любой атом представляет собой совокупность атомного ядра и электронов. Эта система обладает определенной энергией. Эта энергия (речь идет об энергии в химических превращениях) в основном представляет собой энергию электронов, являющуюся суммой кинетической и потенциальной энергий взаимодействия электронов между собой и с ядром. Чем ниже уровень энергии любой системы, тем большей устойчивостью обладает эта система. Обобщая, можно сказать, что причина образования молекулы из двух атомов заключается в понижении полной энергии при сближении атомов, т. е. в основном в понижении энергии электронов.

При рассмотрении химических свойств различных элементов и их соединений можно видеть, что наименее реакционноспособными, т. е. обладающими наиболее устойчивой системой электронов, являются атомы элементов восьмой группы таблицы Менделеева — группы инертных газов. Эти атомы имеют на внешних электронных уровнях по восемь электронов (за исключением гелия, содержащего два электрона). Атомы же элементов с иным количеством электронов во внешней оболочке менее устойчивы и поэтому всегда находятся в виде соединений друг с другом ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ) или с другими атомами ( $HCl$ ,  $CH_4$ ). При этом электронная конфигурация этих атомов тем или иным образом меняется так, что на их внешних электронных оболочках оказывается по восемь электронов. Исключением являются водород и литий, имеющие и в этом случае во внешней оболочке по два

электрона, как у ближайшего к ним инертного газа гелия. Таким образом «электронный октет» («дублет») представляет собой для большинства элементов наиболее устойчивую электронную конфигурацию. Этот принцип заполнения электронных оболочек называется *правилом октета*.

Электронная конфигурация инертного газа для любого атома может образоваться двумя различными способами. Один из них — перенос электронов: атомы одного из элементов отдают электроны, которые переходят к атомам другого элемента. В данном случае между этими атомами образуется так называемая *ионная (электровалентная, гетерополярная) связь*:



Атом, отдавший электроны, превращается в положительный ион (*катион*); атом, принявший электрон, — в отрицательный ион (*анион*). В приведенном выше примере, образовавшийся ион натрия обладает электронной конфигурацией неона, а ион хлора — конфигурацией аргона (оба иона имеют по 8 электронов на внешней оболочке).

Связь между двумя разноименными ионами осуществляется за счет электростатического взаимодействия. Так как электрическое поле как положительного, так и отрицательного ионов одинаково и симметрично во всех направлениях, то гетерополярная связь не имеет определенного направления в пространстве.

Гетерополярная связь не является истинной химической связью, так как противоположно заряженные ионы не находятся в постоянном фиксированном положении относительно друг друга. Такого типа связь существует лишь в кристаллах (что, правда, в последнее время на основании спектроскопических данных тоже подвергается сомнению).

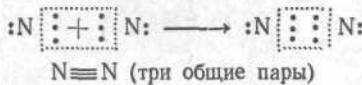
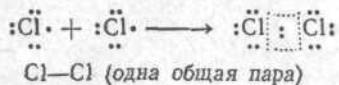
Отличительными чертами ионных соединений являются мгновенность протекания реакций, диссоциация и сольватация ионов в водных растворах, высокие температуры плавления и кипения, растворимость в полярных растворителях, электропроводность растворов и расплавов.

Как правило, гетерополярные связи образуют между собой элементы начала и конца периодов таблицы Менделеева. Это объясняется тем, что различные атомы в разной степени способны принимать на свои орбиты электроны. Элементы седьмой группы, имеющие на внешней орбите семь электронов, легко принимают один электрон, недостающий до полного октета. Элементы же первой группы имеют на внешней орбите всего один электрон, который они легко отдают.

Таким образом, гетерополярная связь возникает между атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности ( $\text{Na}-\text{Cl}$ ,  $\text{K}-\text{OH}$ ).

При взаимодействии атомов, равных (атомы одного и того же элемента) или близких по электроотрицательности, переноса электронов не происходит. Образование электронной конфигурации инерт-

нога газа для таких атомов происходит за счет обобществления двух, четырех или шести электронов взаимодействующими атомами. Каждая из обобществленных пар электронов образует одну гомеополярную (ковалентную) связь



Атомы, связанные ковалентной связью, также обладают полным октетом (или, в случае водорода, дублетом) электронов, так как электронная пара ковалентной связи принадлежит в равной мере обоим связанным ею атомам.

Ковалентная связь — наиболее распространенный в органической химии тип связи. Эта связь обладает максимальной прочностью. Сравнительные характеристики прочности связей в какой-то мере могут быть оценены определенными термохимическими величинами энергии связей (см. табл. 1). Эти величины косвенно характеризуют и реакционную способность связей, хотя на нее сильно влияют и многие другие факторы.

Таблица 1  
Энергия химических связей

Связь	Энергия, ккал/моль	Связь	Энергия, ккал/моль
C—H	99	O—H	110
C—C	81	N—H	93
C=C	146	N—N	39
C≡C	199	C—Cl	78
C—O	88	C—Br	65
C=O	173	C—I	57
C—N	73	O—O	35
C=N	142	—H...O (водородная)	~5
C≡N	212	—H...N (водородная)	~2

Ковалентная связь и соответственно молекула могут быть *неполярными*, когда оба связанных атома обладают одинаковым сродством к электрону, например H : H. Такая связь обладает максимальной прочностью. Она может быть *полярной*, когда электронная пара вслед-

ствие большого сродства к электрону одного из атомов оттянуто в его сторону:



Здесь знаки  $-\delta$  и  $+\delta$  означают, что на атоме со значком  $-\delta$  имеется избыточная электронная плотность, и наоборот.

В общем случае любая молекула представляет собой сочетание положительных зарядов ядер ( $+e$ ) и отрицательных зарядов электронов ( $-e$ ). Их усредненные «центры тяжести» могут не совпадать в случае несимметричных молекул и находятся на некотором расстоянии  $l$  друг от друга. Дипольным моментом молекулы  $\mu$  (векторная величина) называется произведение  $\mu = el$ ;  $\mu$  измеряется в *дебаях* ( $1 D = 10^{-18}$  ед. CGS). В табл. 2 приведены дипольные моменты связей, которые характеризуют полярность связей\*.

Таблица 2  
Дипольные моменты связей

Связь	$\mu, D$
C—C	0
C—H	0,4
C—N	1,2
C≡N	4,0
C—O	1,6
C=O	3,2
C—Cl	2,3
N—H	1,31
O—H	1,51

Так, молекула HCl представляет собой *диполь*, у которого частичный отрицательный заряд расположен на атоме хлора и соответственно такой же, но положительный, заряд — на атоме водорода.

Чем больше разнятся в сродстве к электрону атомы, связанные ковалентной связью, тем более полярна связь между ними, и в какой-то момент реакции она может перейти в гетерополярную.

Направление поляризации связи легко установить, используя шкалу Полянга. Согласно ей, все элементы можно расположить в ряд по возрастанию электроотрицательности, например Na — 0,9\*\*; H — 2,1; C — 2,5; N — 3,0; O — 3,5; F — 4 и т. д., т. е. с возрастанием электроакцепторных свойств растет способность «принимать» электрон.

Вообще электроотрицательность элементов в таблице Менделеева растет слева направо и снизу вверх.

Наличие диполя в молекулах с полярной ковалентной связью обусловливает большинство химических реакций. Например, поляр-

\* С применением метода дипольных моментов для определения структуры соединения можно ознакомиться в книге В. И. Минкина, О. А. Осиевой, Ю. А. Жданова «Дипольные моменты в органической химии». М., «Химия», 1968.

\*\* Электроотрицательность выражается в безразмерных величинах, которые не следует отождествлять с более строгими значениями потенциалов ионизации, выраженных в электрон-вольтах.

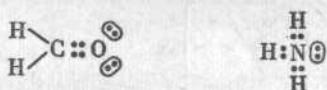
ная связь C—Hal легко разрывается под действием гидроксильного иона ( $\text{OH}^-$ ), в то время как очень слабо полярная связь C—H в этих условиях остается незатронутой:



## 2. КООРДИНАЦИОННАЯ И СЕМИПОЛЯРНАЯ СВЯЗИ

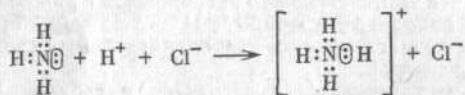
Образование ковалентной связи возможно двумя способами: описанным выше, когда каждый из атомов участвует в образовании связи одинаковым числом электронов, и способом, при котором в образовании связи участвуют электроны только одного из атомов.

Атомы азота, кислорода, галогенов и ряд других атомов имеют в своих ковалентных соединениях заполненные октеты, хотя не все окружающие их электроны внешней оболочки участвуют в образовании ковалентных связей. Эти электроны образуют так называемые *неподеленные электронные пары*:



При взаимодействии атомов, имеющих неподеленные электронные пары, с протоном или другим атомом, у которого не хватает до образования октета (дублета) двух электронов, неподеленная электронная пара становится общей и образует между этими атомами новую ковалентную связь. При этом атом, отдающий электроны, называется *донором* (он должен обладать парой неподеленных электронов), а атом, принимающий электроны, называется *акцептором*. Так, реакция амиака или аминов с кислотой состоит по существу в присоединении протона, отдаваемого кислотой, к неподеленной паре электронов атома азота.

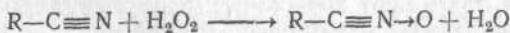
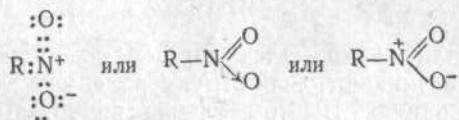
Такой тип связи, образующейся за счет неподеленной электронной пары одного атома, называется *донорно-акцепторной*, или координационной, связью:



Образовавшаяся ковалентная связь отличается от имевшихся в молекуле только способом образования, по физическим и химическим свойствам они абсолютно идентичны. Так, в ионе аммония нельзя определить, какая из четырех ковалентных связей образовалась за счет неподеленной пары электронов азота.

При образовании координационной связи два электрона атома-донора в равной мере принадлежат уже двум атомам, что равносильно потере этим атомом одного электрона, следовательно, атом-донор приобретает при этом положительный заряд.

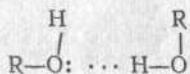
Разновидностью координационной связи является связь азота с кислородом в нитросоединениях или в N-окисях. В этом случае азот связан с одним кислородным атомом обычной двойной ковалентной связью за счет обобществленных двух электронов азота и двух электронов кислорода, а оставшаяся неподеленная электронная пара азота образует связь со вторым атомом кислорода, при этом, очевидно, на азоте (донор) появляется положительный заряд, а на кислороде (акцептор) — отрицательный. Таким образом, связь между атомом азота и вторым атомом кислорода представляет собой сочетание ковалентной и ионной связей и носит название *полуполярной*, или *семиполярной*, *связи* и обозначается следующим образом:



### 3. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

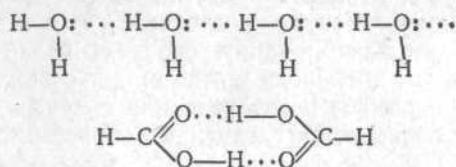
Наличию неподеленной пары электронов обязана своим существованием и так называемая *водородная связь*. Она образуется между молекулами, содержащими электроотрицательные атомы (O, N, F, реже Cl, Br, S), которые имеют свободную электронную пару, и молекулами с активными атомами водорода. Активными называются атомы водорода, связанные с другим атомом сильно полярной ковалентной связью. Например, H—O; H—N= и т. д.

Эти атомы водорода обнаруживают остаточное средство к электрону, за счет которого они образуют дополнительную связь с атомом, содержащим неподеленную электронную пару:

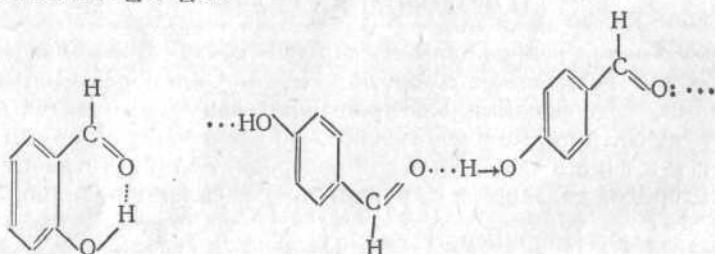


Водородная связь (обозначается тремя точками) по своему характеру в основном является электростатической. Энергия водородной связи значительно ниже энергии ковалентной связи (примерно 1—8 ккал/моль), тем не менее она играет значительную роль в определении как химических, так и физических свойств соединений. Водородная связь может оказаться достаточно прочной для существования независимых частиц в растворе, например катиона оксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Более слабые водородные связи приводят к образованию ассоциированных систем. Наличием водородных связей в таких соединениях объясняется уменьшение летучести, увеличение вязкости и изменение других физических свойств. Эти явления наблюдаются во многих чистых жидкостях, например в аммиаке, воде, фтористом водороде, первичных и

вторичных аминах, спиртах, фенолах, минеральных и органических кислотах. Так, температуры плавления и кипения воды и муравьиной кислоты значительно выше, чем соответствующие константы для диэтилового эфира, в то время как их молекулярный вес даже несколько ниже:



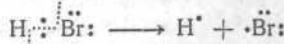
Известны случаи внутримолекулярных водородных связей. Такого типа связи возникают, если структура самой молекулы способствует их образованию. В этом случае внутримолекулярные водородные связи подавляют возможные межмолекулярные водородные связи; это проявляется в химических свойствах веществ, изменяя обычные функциональные свойства групп, например способность водорода к ионизации. Одним из многих известных примеров является значительно большая летучесть салицилова альдегида по сравнению с *n*-оксибензальдегидом:



Чрезвычайно важна роль водородных связей в биохимических процессах. За счет водородных связей фиксируются вторичные и третичные структуры белков, образуются связи в двойных спиралах ДНК и т. д. Решающая роль водородных связей часто объясняет малые энергии, необходимые для многих биохимических превращений.

#### 4. РАЗРЫВ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

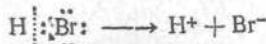
При различных химических превращениях ковалентная связь может распадаться, так же как и образуется, двояким образом. В одном случае электронная пара, образующаяся связь между атомами, распадается так, что остается по одному электрону у каждого атома:



В приведенном примере это атом водорода с одним электроном на внешней орбите и атом брома с семью электронами. При этом проис-

ходит образование двух электронейтральных частиц — свободных радикалов, обладающих большой реакционной способностью. Такой тип разрыва связи называется *гомолитическим*, или *радикальным*.

В другом случае электронная пара целиком переходит к одному из связанных ею атомов, который при этом превращается в отрицательный ион. Этот тип распада называется *гетеролитическим*, или *ионным*:



От типа разрыва ковалентной связи во многом зависит направление тех или иных химических реакций. В случае гомолитического разрыва связей реагентов идут реакции радикального типа, во втором случае — *электрофильного* и *нуклеофильного* типов.

### 5. СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ

Для понимания роли электронов в образовании молекулярных связей следует предварительно познакомиться с их свойствами в изолированных атомах, так как многие основные принципы строения электронных оболочек атомов в равной степени относятся и к молекуле.

В известной модели атома Резерфорда—Бора определенное число электронов движется по орбитам вокруг ядра, которое можно считать неподвижным, подобно тому, как движутся планеты солнечной системы. Поэтому рассматриваемая модель могла с полным правом называться *планетарной моделью* атома. Против этой теории можно выдвинуть два главных возражения: в ней неявно предполагается, что:

- 1) можно определить положение и скорость каждого электрона и
- 2) можно, по крайней мере в принципе, проследить движение каждого отдельного электрона, так же как астрономы следят за движением каждой отдельной планеты.

В действительности каждое из этих предположений неверно, поскольку, как показал Гейзенберг в 1927 г., знание поведения столь необычно малой частицы, как электрон, никогда не может быть настолько точным, как этого требует теория Резерфорда — Бора. Например, не существует метода точного измерения скорости электрона в атоме и одновременно метода точного определения положения электрона в любой заданный момент времени (принцип неопределенности). Следовательно, необходим другой метод описания, в большей степени отвечающий сведениям, которые могут быть получены экспериментально. Такой метод дает квантовая механика, которая служит основой современных электронных представлений в химии.

Ньютоновское, или классическое, описание электрона основано на представлении об электроне как о точечной частице, положение которой полностью определяется координатами  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Его движение в атоме может быть определено, если известна зависимость  $x$ ,  $y$ ,  $z$  от времени. Однако уже де-Бройль показал, что движение электрона

можно описывать волновым уравнением, при этом длина волны ( $\lambda$ ) обратно пропорциональна импульсу электрона ( $p$ ):

$$\lambda = h/p,$$

где  $h$  — постоянная Планка.

Однако волновое движение должно описываться волновым уравнением. Это уравнение было выведено Шредингером и получило название *волнового уравнения Шредингера*.

Согласно этому уравнению, поведение электрона описывается функцией пространственных координат и времени (обычно обозначаемой  $\psi$ ), а  $|\psi|^2$  является вероятностной функцией распределения электрона. Таким образом, квантовая химия предполагает, что электроны движутся вокруг ядер по неопределенным траекториям, но с вычисляемой вероятностью распределения их в пространстве. Для многих целей это распределение можно считать распределением усредненной плотности электронного заряда. Поэтому его называют *распределением электронной плотности*.

Волновая функция  $\psi$  описывает движение электрона. Хотя попытка проследить точную траекторию электрона и безнадежна, тем не менее, с известным допущением, можно сказать, что волновая функция описывает его орбиту, поэтому ее называют *атомной орбиталью* (AO)\*.

Атомную орбиталь, полученную расчетным путем, графически можно представить как поверхность, проходящую через точки пространства с постоянным значением  $\psi$ , т. е. с равной вероятностью на-

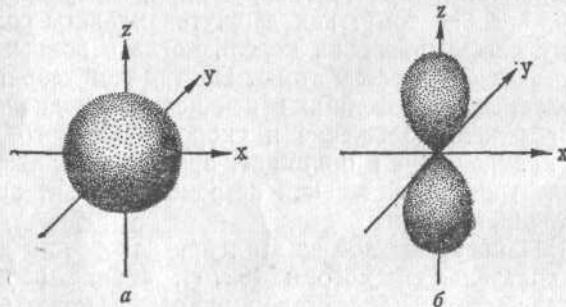


Рис. 6. Сферическая орбиталь *s*-типа (а) и гантелиобразная орбиталь *p*-типа (б)

хождения электрона. Вне этой области находится лишь небольшая доля полного заряда электрона (рис. 6).

Рассмотрим наиболее часто встречающиеся атомные орбитали, обратив особое внимание на их форму и свойства симметрии.

Наиболее важной является классификация АО по типам: *s*-, *p*-*d*- и т. д. Все АО *s*-типа (рис. 6, а) сферически симметричны, поэтому распределение заряда зависит только от их радиуса. Орбитали других

\* Ранее употреблялся термин «атомная орбита».

типов не имеют сферической симметрии. Например, АО  $p$ -типа похожа на гантели или восьмерки (рис. 6, б). Эти  $p$ -орбитали имеют ясно выраженную направленность; поэтому они могут быть обозначены как  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$ -орбитали, где  $x$ ,  $y$  или  $z$  соответствуют той оси координат, относительно которой симметрична соответствующая  $p$ -орбиталь. Все три  $p$ -орбитали энергетически совершенно эквивалентны и называются вырожденными.

Существуют также АО типа  $d$ ,  $f$  и т. д., однако, так как в органических соединениях они встречаются реже, мы не будем их рассматривать.

Подразделение атомных орбиталей на типы  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и т. д. вполне четкое; не существует промежуточных орбиталей между  $s$ - и  $p$ - или  $p$ - и  $d$ -орбиталями. Поэтому может быть дано обозначение типов АО с помощью *квантовых чисел*.

На основании законов квантовой механики была решена основная проблема стационарных состояний электрона в атоме водорода. Набор стационарных состояний определяется *орбитальными квантовыми числами*  $n$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $s$ . От различных значений этих чисел зависят симметрия и ориентация волновой функции  $\psi$ , а также тип функции ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ , ...).

В табл. 3 приведены закономерности в изменении численных значений квантовых чисел.

Таблица 3  
Взаимосвязь квантовых чисел

$n$	1			2						3		
$l$	0	0		1		0	1		2			
$m$	0	0	-1	0	+1	0	-1	0	+1	-2	-1	0
Символ	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	3s	3p			3d		

*Главное квантовое число*  $n$  определяет размер зарядового облака и общий уровень энергии электрона.

*Квантовое число*  $l$  характеризует свойства симметрии АО (форму орбитали) и связано с моментом импульса движущегося электрона. Квантовое число  $l$  может иметь значения: 0; 1; 2; ...;  $n - 1$  (где  $n$  — главное квантовое число), что соответствует типам орбиталей  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  и т. д. Для нас наиболее важны не численные значения  $l$ , а геометрические характеристики орбиталей, означаемые символами  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , ..., поэтому в дальнейшем мы будем пользоваться только ими.

*Магнитное квантовое число*  $m$  указывает на количество и направление в пространстве орбиталей данной формы. Оно может иметь  $l \pm 1$  значений: от  $-l$  до  $+l$ . Так при  $l = 0$  и  $m = 0$  возможна только одна  $s$ -орбиталь шаровой симметрии. При  $l = 1$ ,  $m = -1, 0, +1$  возможны три  $p$ -орбитали, направленные по трем осям координат ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) (см. рис. 6, б).

Спиновое квантовое число  $s$  соответствует двум возможным ориентациям электрона в магнитном поле: вдоль силовых линий или против, это записывается как  $-1/2$  и  $+1/2$  или значками  $\uparrow$ ,  $\downarrow$ . Согласно принципу Паули, в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Это значит, что одну и ту же АО могут занимать только два электрона с разными значениями спина (спаренные электроны с антипараллельными спинами).

В соответствии с возможными значениями квантовых чисел, по мере возрастания заряда ядра, соответствующие электроны могут помещаться попарно на АО со все более высокой энергией, образуя невозбужденные атомы периодической системы (табл. 4). Сравнительные величины энергии АО следующие:  $1s < 2s < 2p$  и т. д. Три  $2p$ -орбитали ( $p_x, p_y, p_z$ ) имеют одинаковую энергию и поэтому называются

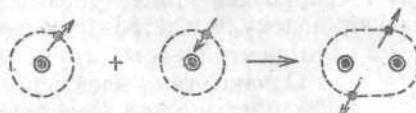
Таблица 4

Электронные конфигурации атомов элементов, расположенных в начале периодической системы

$a$	1	2			Состояние электронов		Валентность элемента
$l$	0	0			1		
$m$	0	0	-1	0	+1		
Тип орбитали	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$		
H	$\uparrow$					$1s$	1
He	$\frac{1}{2}$					$1s^2$	0
Li	$\frac{1}{2}$	$\uparrow$				$1s^2 2s$	1
Be	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$				$1s^2 2s^2$	0(2)
B	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\uparrow$			$1s^2 2s^2 2p_x$	1(3)
C	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\uparrow$	$\uparrow$		$1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$	2(4)
N	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$	3
O	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\uparrow$	$\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y 2p_z$	2
F	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z$	1
Ne	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$	0

*трижды вырожденными.* В таких случаях вследствие кулоновского отталкивания одноименных зарядов электроны стремятся расположиться по одному на вырожденных орбиталах — *правило Гунда*.

С этих позиций образование ковалентной связи между атомами представляет собой слияние двух одноэлектронных атомных орбиталей с образованием двухэлектронной молекулярной орбитали (МО). Например, для атомов водорода это может быть изображено схемой



Подобно АО, вновь образовавшаяся молекулярная орбиталь (МО) может содержать, согласно принципу Паули, лишь два электрона с антипараллельными спинами. Таким образом, в простейшем случае валентными (способными образовывать ковалентную связь) могут быть лишь неспаренные электроны, т. е. электроны, расположенные по одному на АО.

Все наши рассуждения предполагают некоторые постоянные и четко определенные орбитали. Не следует забывать, однако, что фактически положение электрона в конкретный момент времени вообще не может быть точно определено (*соотношение неопределенности Гейзенберга*). Можно определить лишь вероятность присутствия электрона в данной точке пространства. Утверждение, что электрон атома водорода находится на расстоянии 0,59 Å от ядра, означает, что нахождение его именно на этом расстоянии максимально вероятно, но с меньшей вероятностью он может находиться и на расстоянии 0,60 Å или 0,61 Å. Поэтому более правильно говорить об определенной плотности электронного облака в определенном месте пространства, чем о нахождении там электрона. Так же условно и изображение орбиталей разных типов в виде определенных геометрических фигур (см. рис. 6).

## 6. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОБОЛОЧКИ АТОМА УГЛЕРОДА

Из табл. 4 видно, что в невозбужденном атоме углерода ( $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ ) на первом электронном уровне находятся два спаренных электрона ( $1s^2$ ), а на втором электронном уровне — два спаренных электрона на  $2s$ -орбитали ( $2s^2$ ) и по одному неспаренному электрону на двух  $p$ -орбиталах ( $p_x$  и  $p_y$ ), а одна  $p$ -орбиталь остается свободной. В таком состоянии углерод должен был бы быть двухвалентным. Однако при образовании ковалентных связей один из электронов на  $2s$ -орбитали возбуждается и переходит на свободную  $2p_z$ -орбиталь. В возбужденном состоянии у атома углерода уже четыре неспаренных валентных электрона на  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  и  $2p_z$ -орбиталах. Энергия, не-

обходимая для возбуждения  $2s$ -электрона, т. е. его перехода с  $2s$ -на  $2p_z$ -орбиталь (равная 96 ккал/моль), с избытком компенсируется впоследствии за счет образования двух новых ковалентных связей.

## 7. ГИБРИДИЗАЦИЯ ОРБИТАЛЕЙ

После возбуждения атома углерода электронная конфигурация его внешнего электронного слоя становится такой:  $2s\ 2p_x\ 2p_y\ 2p_z$ ; эти четыре электрона, спариваясь с электронами четырех присоединяемых групп, образуют молекулу с тетраэдрической конфигурацией для центрального атома углерода.

Однако три электрона из выше перечисленных имеют орбитали  $p$ -типа, а один электрон — орбиталь  $s$ -типа. Учитывая разные свойства симметрии, энергию и способности к перекрыванию орбиталей этих типов, следовало бы ожидать, что три связи (или, точнее, три новые молекулярные орбитали) должны сильно отличаться от четвертой. Однако экспериментально доказана полная равнозначность всех четырех связей.

Это можно представить себе так. При возбуждении атома углерода один электрон с  $2s$ -орбитали переходит на  $2p_z$ -орбиталь, а затем  $2s$ -орбиталь взаимодействует с тремя  $2p$ -орбиталами, образуя четыре одинаковых гибридных орбитали ( $sp^3$ -гибридизация). Форма гибридной орбитали отличается от исходных  $s$ - и  $p$ -форм и имеет вид неправильной восьмерки (рис. 7). В пространстве оси четырех таких орбиталей расположены под равными углами ( $109^\circ 28'$ ) друг к другу и направлены к углам тетраэдра с ядром атома углерода в центре.

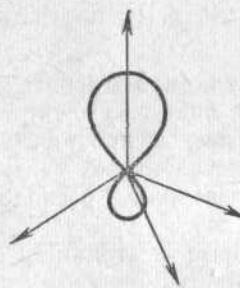


Рис. 7.  $sp^3$ -Гибридизованная орбиталь

коловых гибридных орбитали отмечается от исходных  $s$ - и  $p$ -форм и имеет вид неправильной восьмерки (рис. 7). В пространстве оси четырех таких орбиталей расположены под равными углами ( $109^\circ 28'$ ) друг к другу и направлены к углам тетраэдра с ядром атома углерода в центре.

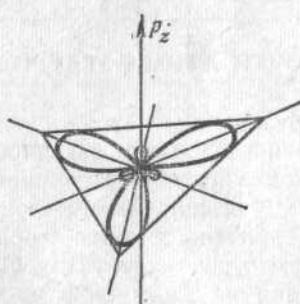


Рис. 8.  $sp^2$ -Гибридизированные орбитали

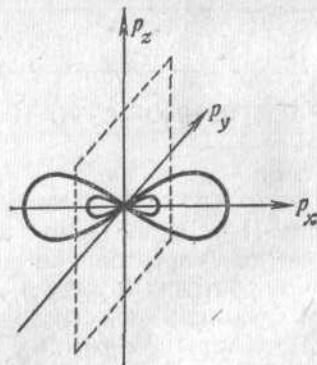


Рис. 9.  $sp$ -Гибридизированные орбитали

В случае взаимодействия  $2s$ -орбитали только с двумя  $2p$ -орбиталями образуются три гибридные орбитали, расположенные в плоскости равностороннего треугольника ( $sp^2$ -гибридизация). В этом случае углы между связями равны  $120^\circ$ . Не участвующая в гибридизации третья  $p$ -орбиталь сохраняет свою форму и располагается перпендикулярно плоскости гибридных связей (рис. 8,  $p_z$ -орбиталь).

Взаимодействие  $2s$ -орбитали лишь с одной  $2p$ -орбиталью приводит к  $sp$ -гибридизации. Две образовавшиеся гибридные орбитали располагаются на одной линии (рис. 9), а две свободные орбитали в перпендикулярных этой линии плоскостях — под углом  $90^\circ$  друг к другу (в данном случае по осям  $y$  и  $z$ ).

### 8. σ-И П-СВЯЗИ. ЭФФЕКТ СОПРЯЖЕНИЯ

При образовании ковалентных связей атомные орбитали соединяющихся атомов могут взаимодействовать двояким образом. Например, в молекуле водорода  $H_2$   $1s$ -орбитали двух атомов объединяются в одну молекулярную орбиталь так, что область максимальной электронной плотности, или область перекрывания атомных орбиталей, лежит на линии, соединяющей центры атомов (рис. 10,  $a$ ). Такой тип

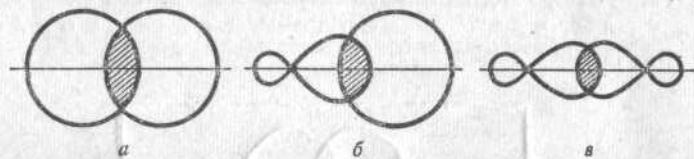


Рис. 10. Перекрывание атомных орбиталей:

$a$  — тип  $s - s$  ( $H - H$ );  $b$  — тип  $s - sp^2$  ( $H-C$ );

$c$  — тип  $sp^3 - sp^3$  ( $C-C$ )

связи называется  $\sigma$ -связью.  $\sigma$ -Связи образуют и гибридные облака атома углерода. Например, во фрагменте  $C-H$  образуется  $\sigma$ -связь между гибридизированной орбиталью углерода и  $1s$ -орбиталью атома водорода (рис. 10,  $b$ ), а во фрагменте  $C-C$  — между двумя гибридизированными орбиталями (рис. 10,  $c$ ).  $\sigma$ -Связь обладает большой прочностью, так как основная масса электронной плотности сосредоточена в небольшом пространстве между ядрами атомов.

При взаимодействии двух  $p$ -орбиталей соседних атомов (рис. 11,  $a$ ) образуется так называемая  $\pi$ -связь. В этом случае образуются две области максимальной электронной плотности условно выше и ниже оси связи (рис. 11,  $b$ ). Поэтому  $\pi$ -связь менее прочна, чем  $\sigma$ -связь, и ее электроны могут значительно легче смещаться в сторону одного из атомов.

Между двумя атомами может быть только одна  $\sigma$ -связь, так как в противном случае не будет соблюдаться правило, что на одной орбитали не может находиться более двух электронов (следствие принципа Паули). Таким образом, в предельных углеводородах, а также в других соединениях, содержащих только одинарные связи, все

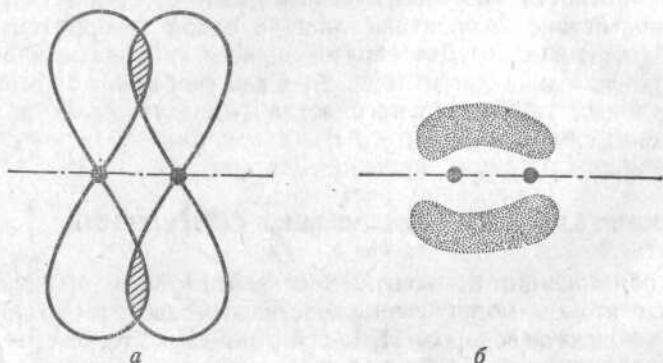


Рис. 11. Перекрывание орбитали при образовании  $\pi$ -связи

связи  $\sigma$ -типа. Для таких атомов углерода иногда используют термин: атом углерода в первом валентном состоянии ( $sp_3$ -гибридизация).

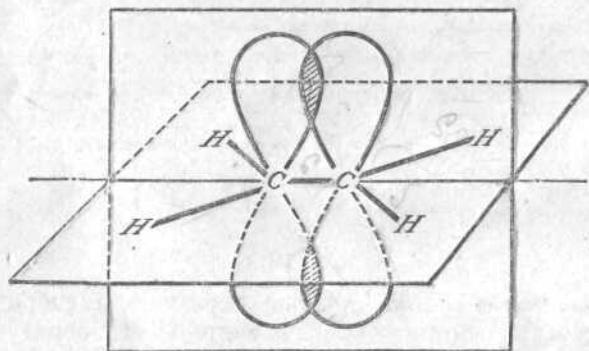


Рис. 12. Пространственное расположение орбиталей в молекуле этилена

В соединениях с двойными связями (например, в этиленовых углеводородах  $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$ ) одна из кратных связей является  $\sigma$ -связью, образованной гибридизованными орбиталью, а вторая —  $\pi$ -связью, образованной негибридизованными  $p$ -орбиталями (рис. 12). В этих соединениях атомы углерода, связанные кратными связями, находятся в так называемом втором валентном состоянии

( $sp^2$ -гибридизация). При этом все три  $\sigma$ -связи каждого углеродного атома лежат в одной плоскости, а  $\pi$ -связь располагается в перпендикулярной ей плоскости.

Аналогичное строение имеет и тройная связь ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ). Углеродные атомы здесь находятся в третьем валентном состоянии (сп-гибридизация), т. е. все  $\sigma$ -связи лежат на одной линии, а четыре  $p$ -электронные облака образуют две  $\pi$ -связи во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 13).

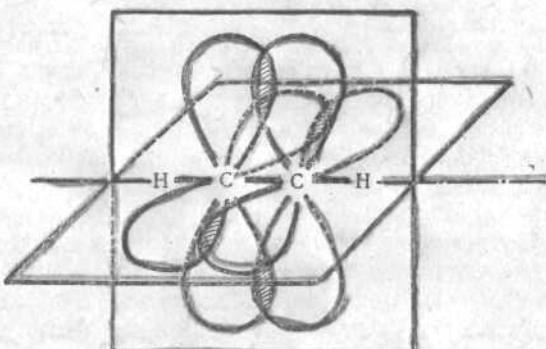


Рис. 13. Пространственное расположение орбиталей в молекуле ацетилена

Как уже говорилось,  $\pi$ -связи менее прочны, чем  $\sigma$ -связи, так как область перекрывания электронных облаков лежит в стороне от оси связи. Это приводит к тому, что соединения с кратными связями значительно более реакционноспособны, чем соответствующие алканы. За счет разрыва  $\pi$ -связей и превращения их в более устойчивые  $\sigma$ -связи идут реакции присоединения по кратным связям ( $sp^2$ -гибридизация  $\rightarrow$   $sp^3$ -гибридизация):



В молекулах с несколькими двойными связями строение и свойства электронных оболочек существенно зависят от взаимного расположения двойных связей. Молекулы, в которых двойные связи чередуются с одинарными связями, так называемые сопряженные двойные связи, например  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , обладают рядом специфических особенностей.

В таких соединениях атомы углерода находятся во втором валентном состоянии и, следовательно, имеют по одной  $p$ -орбитали, которые перекрываются не только у первого и второго, третьего и четвертого углеродных атомов, но вследствие пространственного положения — и второго и третьего углеродных атомов, образуя общее для всех четырех углеродных атомов  $\pi$ -электронное облако (рис. 14) — эффект сопряжения.

Образованием общего сопряженного электронного облака объясняется поведение диеновых соединений в реакциях присоединения. Если в соединениях с двойной связью присоединение происходит по свободным краям  $\pi$ -орбиталей двух атомов, соединенных

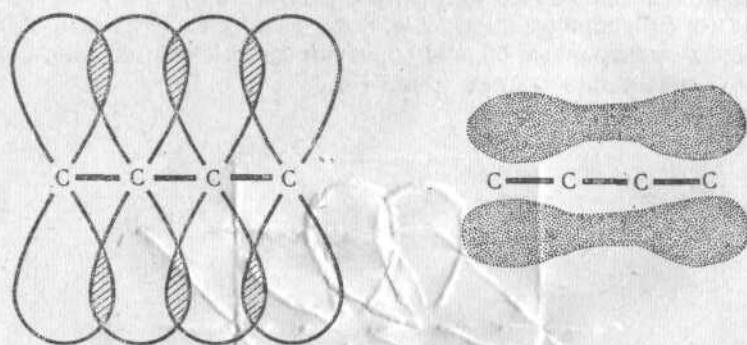


Рис. 14. Перекрывание орбиталей (эффект сопряжения) в молекуле бутадиена

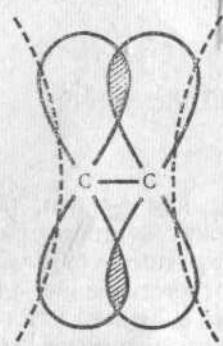


Рис. 15. Схема «остаточных» валентностей при образовании  $\pi$ -связи

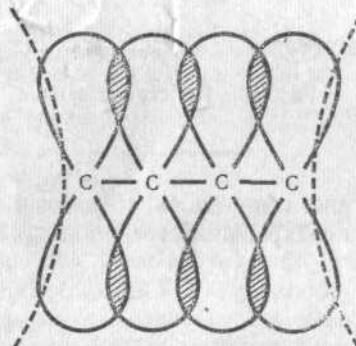
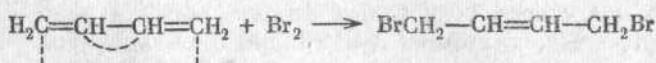


Рис. 16. «Остаточные» валентности в молекуле бутадиена

$\pi$ -связью, образующих как бы дополнительные, остаточные валентности (рис. 15), то в соединениях с сопряженной системой кратных связей остаточные валентности такого типа могут образоваться только за счет  $\pi$ -орбиталей крайних атомов, а  $\pi$ -орбитали средних атомов насыщаются друг друга, что приводит к присоединению по крайним атомам (1,4) и к перемещению двойной связи в центр системы (2,3) (рис. 16):



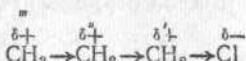
## 9) ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ, ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ

Учение о взаимном влиянии атомов в химических соединениях создано А. М. Бутлеровым. Развивая это учение, В. В. Марковников подчеркивал решающее значение взаимного влияния атомов на свойства и реакции органических веществ. В настоящее время это взаимное влияние объясняется перераспределением электронной плотности в молекуле под влиянием определенных атомов или групп атомов.

Только в молекулах, состоящих из тождественных атомов, например в Н—Н или в симметричных молекулах (CH<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub>), электронная пара ковалентной связи (Н—Н или С—С) равномерно распределена между двумя атомами. Когда же связанные ковалентно атомы разнородны, как, например, в молекулах CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>—OH, или молекулы не симметричны (CH<sub>3</sub>—CH=CH<sub>2</sub>), то электроны, образующие связь, смешены в сторону одного из атомов. В первом случае связь называется *неполярной*, а во втором — *полярной*. Эффект смещения (сдвига) электронной пары вдоль σ-связи называется *индуктивным эффектом*. Смещение электронов, т. е. полярность связей, определяется разностью электроотрицательности атомов, входящих в соединения. Если атом или группа атомов оттягивают электроны σ-связи от атомов углерода в свою сторону, то на этом атоме или группе атомов появляется дробный отрицательный заряд δ⁻ (равный части заряда электрона), а на углеродном атоме — равный по величине положи-

тельный дробный заряд: H<sub>3</sub>C<sup>δ+</sup>—Cl<sup>δ-</sup>. Смещение электронной плотности показывают также стрелкой: CH<sub>3</sub>→Cl. В приведенном примере индуктивный эффект атома галогена принято считать отрицательным ( $-I$ ). При смещении электронной плотности в сторону атома углерода на нем возникает отрицательный дробный заряд: CH<sub>3</sub>←Na — в этом случае индуктивный эффект натрия принято считать положительным ( $+I$ ).

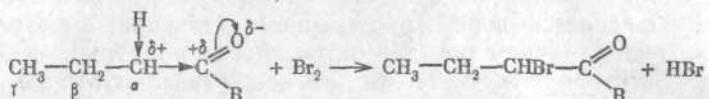
Наиболее сильно индуктивный эффект проявляется в том случае, когда атомы с разным сродством к электрону непосредственно связаны друг с другом. При наличии цепи углеродных атомов, связанных одинарными связями, смещение электронной плотности передается по цепи, однако величина дробного заряда быстро убывает с удалением от атома или группы атомов, вызывающих индуктивный эффект:



Так, в 1-хлорпропане  $\delta^+ \gg \delta^+ \gg \delta^-$ ; это объясняется малой подвижностью электронов σ-связи.

Индуктивный эффект оказывает влияние на свойства органических соединений и направление химических реакций. Например, при реакциях карбонилсодержащих соединений (альдегидов, кетонов, эфиров карбоновых кислот) с галогенами смещение электронной плотности в сторону карбонильной группы приводит к тому, что на α-углеродных атомах (атомах углерода, непосредственно связанных с карбонильной группой) возникает наибольший положительный дробный заряд.

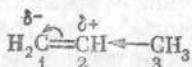
Уменьшение электронной плотности на  $\alpha$ -углеродном атоме вызывает увеличение полярности связей этого атома с атомами водорода, в результате увеличивается реакционноспособность водородных атомов. Так, например, в реакциях карбонилсодержащих соединений с галогенами только эти атомы водорода замещаются на галоген:



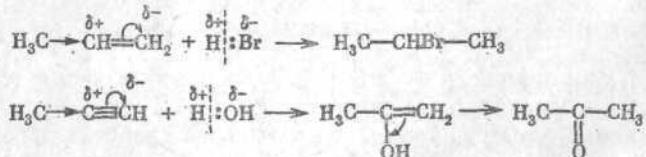
Так как в  $\pi$ -связи электронное облако расположено не по оси связи и характеризуется большей легкостью смещения,  $\pi$ -связь значительно более полярна. Величина дробных зарядов на атомах, соединенных  $\pi$ -связью, значительно больше, чем на атомах, соединенных  $\sigma$ -связью. Так, в ацетоне  $\pi$ -электронное облако сдвинуто в сторону атома кислорода и углеродный атом карбонильной группы (несмотря на индуктивное влияние метильных групп) приобретает значительный положительный, а кислород — соответствующий отрицательный дробный заряды. Такого рода сдвиги  $\pi$ -электронной плотности принято обозначать изогнутыми стрелками:



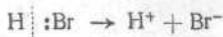
Вследствие поляризации двойной связи в несимметричных этиленовых и ацетиленовых углеводородах под влиянием алкильных радикалов ( $+I$ -эффект) электроны  $\pi$ -связи смещаются к менее замещенному атому углерода 1. Поэтому наиболее гидрогенизованный атом углерода 1 при двойной связи приобретает отрицательный заряд:



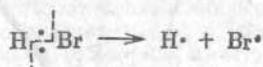
Такое распределение электронной плотности и обуславливает направление реакций этих соединений, в частности порядок присоединения галогеноводородов и воды (правило Марковникова см. гл. V):



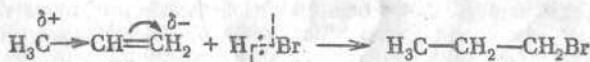
Однако это правило соблюдается только в случае гетеролитического разрыва связи в атакующей молекуле, приводящего к образованию ионов:



В присутствии же органических перекисей, вызывающих гомолитический разрыв связи в атакующем реагенте,



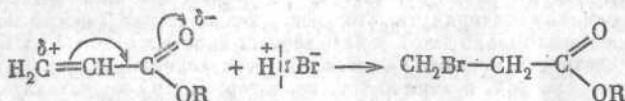
порядок присоединения электронейтральных радикалов может быть обратным (перекисный эффект Карава). В этом случае свободный атом брома (радикал), обладающий большим по сравнению с атомом (радикалом) водорода сродством к электрону, будет присоединяться к углеродному атому с максимальной электронной плотностью, т. е. к атому углерода, несущему  $-δ$ -заряд:



В молекулах с сопряженными связями, имеющих электроно-донарные или электроно-акцепторные атомы или группы атомов, под влиянием этих групп происходит одновременное смещение всего сопряженного  $π$ -электронного облака. В результате на одном конце сопряженной системы появляется положительный, а на другом — равный ему по величине отрицательный дробный заряд — *эффект сопряжения (M)*. Его называют также *мезомерным*, или *резонансным*, *эффектом*.

В этом случае смещение происходит в основном по  $π$ -связям.

Наглядным примером эффекта сопряжения и его влияния на направление реакций является взаимодействие эфира акриловой кислоты с бромистым водородом (когда присоединение HBr идет не по правилу Марковникова):



## 10. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ\*

Учение о природе химической связи является центральной проблемой всей теоретической химии. Изучение строения и реакционной способности вещества дает богатую информацию о характере взаимодействия между атомами в молекуле, способствуя все более углубленному моделированию химических процессов. Обобщение экспериментальных данных приводит на определенных этапах развития химии к теоретическим концепциям, которые наряду с чисто познавательным аспектом имеют и громадное практическое значение, так как позволяют вести исследования более целенаправленно. Однако только с созданием аппарата квантовой механики — науки о движении микрочастиц (атомов, ядер, электронов и т. д.) ранее существовавшие теории химической связи получили естественное объ-

\* См.: Б. Пюльман. Электронная биохимия М., «Наука», 1966; Дж. Робертс. Расчеты по методу молекулярных орбит. ИЛ., 1962.

яснение. Современная квантовая химия является частью квантовой механики, в основе которой лежит представление о корпускулярно-волновом дуализме микрочастиц. Если раньше электрон рассматривался как точечная частица, положение и скорость которой в принципе можно было точно установить, то в дальнейшем было установлено, что электрон может обладать также и волновыми свойствами (например, мы можем при определенных условиях наблюдать дифракцию электронов).

Рассматривая молекулу, можно только условно говорить об отдельных электронах, связях и пр. С точки зрения квантовой химии правильнее говорить о некоторой электронной плотности в данной точке, на данном атоме и ее распределении по молекуле. Подобное распределение электронной плотности описывается некоторой математической функцией координат и времени  $\psi(x, y, z, t)$ , получившей название *волновой функции*, причем  $|\psi|^2$  есть электронная плотность в точках  $x, y, z$  в момент времени  $t$ . Если известно  $\psi$ , мы можем определить практически любое интересующее нас свойство молекулы: электронную энергию, электрические заряды на атомах, дипольный момент, поляризуемость и т. д. Эти свойства во многих отношениях определяют особенности поведения молекулы в химических реакциях, т. е. ее реакционную способность. Отсюда ясно, какое громадное значение приобретает для химика знание волновой функции.

Чтобы найти  $\psi$ , следует решить уравнение Шредингера:

$$H\psi = E\psi,$$

где  $\psi$  — искомая многоэлектронная волновая функция,  $E$  — полная энергия молекулы,  $H$  — оператор полной энергии (так называемый *оператор Гамильтона*), равный сумме операторов кинетической и потенциальной энергий ( $H = T + V$ ).

Вся сложность проблемы заключается в том, что мы не в состоянии точно решить это уравнение даже для простых систем, например для молекулы водорода, и должны прибегать к ряду весьма существенных упрощений. Предложение рассматривать  $\psi$ -многоэлектронную волновую функцию — как определенную комбинацию (произведение) одноэлектронных волновых функций легло в основу широко распространенных приближенных методов нахождения  $\psi$ .

Математическая идея одного из таких методов физически соответствует следующей качественной модели. Каждый электрон в молекуле рассматривается как находящийся на определенной молекулярной орбитали (подобно электрону в атоме, находящемуся на определенной атомной орбитали), которая охватывает всю совокупность атомов молекулы и характеризуется определенной энергией. Общая энергия молекулы равна сумме энергий электронов на занятых МО.

Следует, однако, подчеркнуть, что идея о независимых и невзаимодействующих МО справедлива только для так называемых простых методов молекулярных орбиталей, в частности *метода Хюккеля*. Из всех возможных вариантов обычно выбирают самый простой, а именно тот, по которому МО представляют как линейную комбинацию атомных орбит АО (метод ЛКАО МО).

Существуют так называемые полные теоретические расчеты молекул, основанные на применении методов самосогласованного поля и конфигурационного взаимодействия, позволяющие вычислить достаточно точно значения волновой функции молекулы. Однако подобные расчеты, выполненные в настоящее время для весьма небольшого числа простейших двухатомных и ряда трехатомных молекул, чрезвычайно трудоемки и даже при современной электронно-вычислительной технике эти расчеты вряд ли можно будет провести для систем, содержащих более чем 20 электронов.

Обычно конкретные расчеты молекулярных систем проводят на основе так называемых полумпрических методов, простейшим вариантом из которых является метод Хюккеля, применяемый с наибольшим успехом для расчетов сопряженных систем, например полиенов, ароматических углеводородов и их производных. Специфика таких систем заключается в том, что их можно рассматривать в так называемом  $\pi$ -электронном приближении, т. е. определять молекулярные орбитали, их энергию, заряды на атомах и т. д. только для  $\pi$ -электронов, не принимая во внимание более «жесткие», глубоко лежащие  $\sigma$ -электронные уровни.

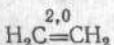
Для многих органических молекул это приближение часто оказывается оправданным, так как, во-первых, оказывается возможным без большой погрешности

пренебречь взаимодействием между  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронами, а, во-вторых, реакционная способность таких соединений в основном действительно определяется более высоколежащими и более «подвижными»  $\pi$ -электронными уровнями.

Не останавливаясь на математической стороне расчетов, рассмотрим их результат и ту информацию, которую можно получить с их помощью. Для органической химии и биохимии ценность квантовомеханических расчетов определяется тем, что они не только помогают объяснить реакционную способность молекулы, наблюдаемую в химических реакциях, но и во многих случаях дают возможность предсказать ее. В этой связи большое значение приобретает знание так называемых *реакционных индексов* (заряды на атомах, энергия делокализации, порядок связи, энергия локализации, граничная электронная плотность и др.), которые позволяют выяснить способность молекулы к участию в тех или иных органических реакциях.

В настоящем разделе мы рассмотрим только некоторые наиболее простые из реакционных индексов, которые представляют наиболее существенный интерес.

**Порядок связи ( $P$ ).** Этот индекс позволяет количественно оценить степень  $\pi$ -связывания между соседними атомами в молекуле. Если принять, что порядок  $\sigma$ -связи равен единице, то для этилена он равен двум условным единицам:



Путем несложных расчетов для бутадиена также можно получить порядок С—С-связей:



Из приведенных значений порядков связей видно, что в бутадиене связь 2—3 не является чистой  $\sigma$ -связью и она обладает частично  $\pi$ -характером (у нее степень  $\pi$ -связывания равна 0,4473). Это является следствием того эффекта, который в органической химии получил название *эффекта сопряжения* и который приводит к эффективной делокализации электронов по молекуле.

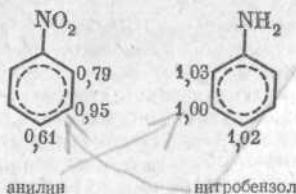
**Индекс свободной валентности ( $F$ ).** Этот индекс служит мерой ненасыщенности атома — его не использованной внутри молекулы способности к образованию дополнительных связей. Согласно теоретическим расчетам, максимальная степень связывания для углерода в молекуле должна составлять 4,732 условных единицы. Если теперь мы из этого значения вычтем сумму порядков связей, образуемых атомом углерода с другими атомами в молекуле, то получим значение  $F$  для данного атома углерода. Так, для молекулы бутадиена  $F_1 = F_4 = 0,8378$ , а  $F_2 = F_3 = 0,3905$ .

В радикальных реакциях наибольшую активность будут проявлять те атомы углерода, которые имеют наибольшее значение  $F$ . Как показывает эксперимент, это положение подтверждается в большинстве случаев. Так, в частности, концевые атомы углерода ( $F_1$  и  $F_4$ ) в бутадиене реагируют легче, чем центральные. Однако возможен случай, когда атаке подвергаются одновременно два центра в одной и той же молекуле (реакция Дильса — Альдера). Параметром, определяющим направление такой гомолитической реакции, может служить сумма индексов  $F$  двух атакуемых атомов. Нетрудно видеть, что для бутадиена наиболее уязвимым местом для двойной гомолитической атаки являются положения 1 и 4.

**$\pi$ -Электронная плотность и распределение зарядов ( $q$ ).** Эти характеристики молекулы приобретают важное значение при интерпретации результатов гетеролитических реакций, так как направление атаки электрофильного\* или нуклеофильного агентов существенно связано с распределением условных зарядов атомов в молекуле. Наиболее четко эти характеристики проявляются, если молекула содержит, например, гетероатом.

Сравним распределение  $\pi$ -электронной плотности в бензольном ядре молекул анилина и нитробензола (в молекуле бензола электронная плотность на атомах углерода равна 1):

\* См. гл. IX.



Из приведенных молекулярных диаграмм можно сделать вывод, что при электрофильном замещении в случае анилина атака будет в основном направлена на *o*- и *p*-углеродные атомы, тогда как в случае нитробензола следует преимущественно ждать образования *m*-изомера. В этих случаях эксперимент находится в полном согласии с выводами теории.

**Энергия делокализации (ЭД).** Согласно основной идеи метода МО, электроны в молекуле не являются строго локализованными в пределах того или иного атома или какой-либо связи, а располагаются на молекулярных орбиталах, охватывающих всю совокупность атомов, т. е. электроны в молекуле являются делокализованными. Важнейшим следствием делокализации электронов, как показывают соответствующие квантовомеханические расчеты, является повышение стабильности молекулы, что наиболее отчетливо проявляется в случае сопряженных и ароматических структур. Величина, характеризующая с энергетической стороны глубину делокализации электронов в молекуле, получила название **энергии делокализации — ЭД**. Значение ЭД для многих сопряженных и ароматических молекул не только может быть рассчитано, но и в ряде случаев допускает прямую экспериментальную проверку. Так, например, для молекулы бензола как теоретическое, так и экспериментальное значение ЭД = 36,0 ккал/моль. Это означает, что молекула бензола должна быть на 36 ккал\* устойчивее некоторой гипотетической молекулы бензола с тремя локализованными двойными связями.

Ниже приведены в качестве примера значения ЭД для трех ароматических гетероциклов:



фuran

(16 ккал/моль)



пиррол

(21 ккал/моль)



тиофен

(23 ккал/моль)

Если исходить из этих значений ЭД, то можно предположить, что ароматические свойства (см. гл. IX и ХХIII) будут выражены наиболее ярко у тиофена. Это подтверждается экспериментальными данными по реакционной способности и устойчивости приведенных гетероциклов.

Перечисленные основные реакционные индексы, однако, явно недостаточно, чтобы охватить всю совокупность экспериментальных фактов. Особенно отчетливо это проявляется в случае углеводородов с сопряженными связями, примером которых может служить бутадиен или нафталин. Расчет по методу ЛКАО МО дает, что эффективные заряды на всех атомах углерода в бутадиене равны нулю. Поэтому могло бы показаться, что к электрофильной атаке будут одинаково чувствительны все четыре углеродных атома молекулы. На самом же деле, как это следует из опыта, наиболее подверженными действию электрофильных агентов оказываются концевые атомы бутадиена.

На основании большого числа примеров было показано, что в подобных случаях следует применять так называемый *метод граничных электронов* (МГЭ). При таком подходе электрофильный агент рассматривается как реагент, атакующий электроны, которые находятся на высших заполненных молекулярных орбиталях в точках наибольшей электронной плотности, т. е. следует принимать во

\* В пересчете на 1 моль.

внимание не полную  $\pi$ -электронную плотность, а только ту ее часть, которая связана с высшей занятой молекулярной орбиталью. В таких случаях, если нас интересует направление нуклеофильной атаки, то, согласно МГЭ, наиболее активным будет то положение в молекуле, которое характеризуется максимальной электронной плотностью на низшей не занятой (свободной) молекулярной орбите.

Для понимания физических и химических свойств органических молекул существенное значение имеет не только знание граничных электронных плотностей, соответствующих высшей занятой и низшей незанятой МО, но и их относительных энергий. Так, в частности, было показано, что потенциалы ионизации (ПИ) многих органических молекул находятся в прекрасной корреляции с энергией высших занятых МО. Кроме того, знание энергий граничных МО приносит большую помощь при интерпретации электроно-донорных и электроно-акцепторных свойств молекул, что особенно существенно в случае образования комплексов с переносом заряда, когда электрон, находящийся на высшей занятой МО одной молекулы (донор), переходит на низшую незанятую МО другой молекулы (акцептор), причем образующийся комплекс тем устойчивее, чем выше по энергии располагается МО донора и ниже соответствующая МО акцептора.

Рассмотрим несколько иллюстраций применения приведенных понятий и методов расчета в одной из наиболее бурно развивающихся областей молекулярной биологии — в квантовой биохимии. Объектом исследования квантовой биохимии являются электронная структура биомолекул, образующих живое вещество, внутренняя природа взаимодействия между ними, специфика и уровень их организации.

Успехи, достигнутые квантовой биохимией в последние годы, позволяют сделать вывод, что в основе жизнедеятельности биологических организмов на молекулярном уровне лежат хотя и очень сложные, но в основном обычные физико-химические процессы, изучение которых возможно методами квантовой механики.

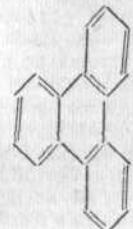
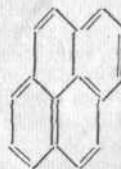
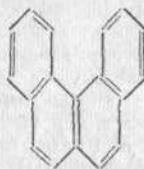
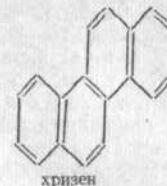
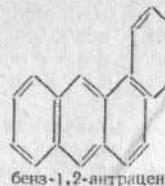
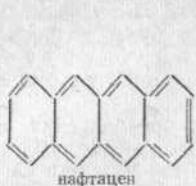
Известно, что все основные участвующие в фундаментальных функциях живой материи биомолекулы построены из систем, полностью или частично сопряженных, богатых  $\pi$ -электронами (нуклеиновые кислоты, ферменты и пр.). Существует широко распространенная точка зрения, что наличие далеко идущей делокализации электронов в этих биомолекулах является тем фундаментальным основанием, которое определяет специфику стабильности и функционирования биологических объектов.

Весьма существенным в этой связи представляется недавно полученный результат, показывающий, что из пяти оснований нуклеиновых кислот аденин, имеющий наибольшее значение энергии делокализации, легче всего синтезируется электронным облучением смеси метана, аммиака и воды. Кроме того, было обнаружено, что между резистентностью (сопротивляемостью) этих оснований действию ионизирующих излучений и соответствующими значениями ЭД\* существует глубокая связь.

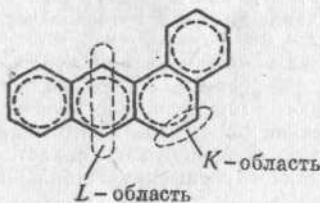
Совершенно ясно, что энергия делокализации приобретает важное значение как фактор стабильности, или «выживаемости», биомолекул. Тот факт, что биомолекулы содержат большое число сопряженных связей, является весьма приятным обстоятельством, так как в этом случае даже такой грубый метод, как ЛКАО МО, может значительно облегчить задачу установления тонкой электронной структуры и в связи с этим определение центров биохимических процессов. В ряде случаев подобные расчеты даже позволяют решать чрезвычайно сложные биохимические проблемы, такие как природа мутаций, проблема канцерогенности, изучение противоопухолевой активности пуриновых антиметаболитов в химиотерапии рака и пр.

Рассмотрим с позиций квантовой механики проблему канцерогенности конденсированных ароматических углеводородов. Огромная трудность, препятствующая всякой попытке установить связи между структурой и канцерогенной активностью ароматических соединений, заключается в чрезвычайной чувствительности этого явления к изменениям структуры. Так, из более чем 50 исследованных в настоящее время конденсированных циклов только 9 оказались несомненно канцерогенными. В частности, из шести приведенных ниже углеводородов лишь

бенз-3,4-фenantрен обладает свойством вызывать злокачественные новообразования:



Изучение структуры большого числа конденсированных ароматических ядер показало, что в проявлении канцерогенных свойств существенную роль играет соотношение реакционной способности областей в молекуле мезофenantренового (*K*-область) и мезоантраценового (*L*-область) типов;



Сравнение реакционных индексов пара-локализации (*L*-область) и орто-локализации\* (*K*-область) приводит к двум важным выводам, касающимся канцерогенной активности ароматических углеводородов:

1) Для того чтобы полycиклический углеводород был канцерогеном, он должен обладать «активной» *K*-областью; соответствующий параметр орто-локализации не должен превышать значения  $3,31 \beta$  ( $\beta$  — величина резонансного интервала — равна  $\sim 18$  ккал/моль).

2) Если молекула содержит также и *L*-область, то необходимо, чтобы она была, наоборот, малоактивна; соответствующий индекс пара-локализации должен быть больше или равен  $5,66 \beta$ .

Эти правила имеют лишь небольшое число исключений и в большинстве случаев могут быть успешно применены для решения вопроса — проявляет ли данный конденсированный углеводород канцерогенные свойства или нет.

Таким образом, уже на основании приведенных примеров становится ясно, в какой степени расчеты могут помочь исследованию не только при интерпретации и предсказании чисто химической реакционной способности молекул, но также способствовать решению чрезвычайно сложных биохимических проблем.

Однако не следует представлять себе дело таким образом, что метод молеку-

\* Эти реакционные индексы характеризуют, подобно граничной электронной плотности, способность атомов данной области к взаимодействию с химическими реагентами.

лярных орбиталей, особенно в своих простейших полуэмпирических вариантах, непогрешим и всегда приводит к верным результатам. Это связано в основном с тем обстоятельством, что в методе Хюккеля (метод МО ЛКАО), как и вообще в полуэмпирических методах МО, существует определенный произвол в выборе используемых в расчете параметров  $\alpha$  и  $\beta$ , определяющих типы связей в молекуле.

Так, для атома азота в пиридине значение  $\alpha_N$  (кулоновского интеграла) принималось разными авторами от  $\alpha + 2,0\beta$  до  $\alpha + 0,2\beta$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — некоторые стандартные значения соответственно кулоновского и резонансного интегралов. Поэтому результаты расчетов могут существенно отличаться или даже противоречить друг другу. В целом выбор  $\alpha$  и  $\beta$  определяется тем, в какой степени полученный результат отвечает действительной картине, наблюдаемой в эксперименте.

Характерно, что в последнее время, особенно в связи с совершенствованием техники электронно-вычислительных машин, с созданием новых расчетных программ, простой метод Хюккеля постепенно вытесняется более совершенными полуэмпирическими вариантами, основанными на принципах самосогласованного поля и конфигурационного взаимодействия, в которых непосредственно учитывается межэлектронное взаимодействие, что значительно повышает надежность получаемых результатов.

Все же следует очень осторожно применять расчетные данные, которые в силу приведенных оговорок ни в коей мере не заменяют эксперимент, а могут лишь подтвердить его.