

## THE MOLECULAR ORBITAL THEORY: BASIC IDEAS AND IMPORTANT CONSEQUENCES

N. M. VITKOVSKAYA

*The fundamentals of the molecular orbital theory (the MO theory) are presented, as well as the formation of bonds in diatomic molecules. The Huckel MO approach is applied to consider the electronic structure of conjugated hydrocarbons, and to describe aromatic properties of cyclopolynes. The advantages of accurate quantum chemical calculations in the investigations of structure are shown.*

**Изложены основы метода молекулярных орбиталей (МО). Рассмотрено образование связи в двухатомных молекулах. В рамках метода МО Хюккеля рассмотрены природа связи в сопряженных углеводородах и ароматичность циклических полиенов. На примерах исследований последних лет продемонстрированы возможности использования точных расчетных методов квантовой химии при изучении строения молекул.**

© Витковская Н.М., 1996

## МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ: ОСНОВНЫЕ ИДЕИ И ВАЖНЫЕ СЛЕДСТВИЯ

Н. М. ВИТКОВСКАЯ

Иркутский государственный университет

Метод молекулярных орбиталей (МО) является одним из наиболее распространенных сегодня методов вычислительной квантовой химии и образует основу многих модельных представлений современной химии.

Мы остановимся на основных положениях метода МО, начиная со способа представления молекулярных орбиталей для гомоядерных двухатомных молекул, и объясним, за счет каких электронов в них образуется химическая связь. Рассмотрим в рамках простейшего метода МО – метода Хюккеля построение МО в сопряженных непредельных углеводородах, а затем, не касаясь идеологии расчетных схем строгих неэмпирических методов, обсудим результаты расчетов некоторых молекул.

В методе МО предполагают, что в молекуле, как и в атоме, можно построить набор разрешенных дискретных энергетических уровней и соответствующих им волновых функций (молекулярных орбиталей), описывающих поведение электрона в молекуле. На каждом энергетическом уровне может располагаться не более двух электронов. Для построения волновых функций МО часто используют атомные орбитали (АО), описывая каждую МО  $\psi_i$  как линейную комбинацию АО  $\phi_k$  (МО ЛКАО):

$$\psi_i = \sum_k c_{ki} \phi_k. \quad (1)$$

Выбор такого представления МО физически достаточно понятен: вблизи каждого ядра в молекуле поведение электрона должно быть похожем на его поведение в атоме и описываться соответствующими данному атому АО. При этом приближенное решение (так как для молекул уравнение Шредингера может быть решено только приближенно!) хотя бы в этих областях будет достаточно корректным. В области между ядрами МО будет описываться суперпозицией АО. Задача нахождения волновых функций МО при этом сводится к нахождению коэффициентов  $c_{ki}$ . Помимо этого, для каждой МО необходимо определить соответствующую ей энергию.

### МОЛЕКУЛА $H_2$

Из двух имеющихся  $1s$  АО водородных атомов, образующих молекулу,  $\phi_a$  и  $\phi_b$ , можно построить две линейные комбинации вида  $\psi_i = c_{1i}\phi_a + c_{2i}\phi_b$ :

$$\psi_1 = N_1(\phi_a + \phi_b), \quad (2)$$

$$\psi_2 = N_2(\phi_a - \phi_b), \quad (3)$$

(здесь мы учли симметрию молекулы водорода, положив  $c_{1i} = |c_{2i}|$  и обозначив их  $N_1$  и  $N_2$ ). Этим МО соответствуют энергии  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , значения которых вместе с коэффициентами линейной комбинации можно найти, решая уравнение Шредингера при помощи методов квантовой химии, рассмотрение которых не входит в задачу нашего обозрения. Важно подчеркнуть особенности решения:

- МО  $\psi_1$ , для которой характерно увеличение электронной плотности в пространстве между ядрами, соответствует более низкой энергии (рис. 1). Заполнение этой МО электронами приводит к повышению устойчивости системы. Такую МО обычно характеризуют как связывающую: наличие на ней электронов приводит к усилению связывания между атомами. Для образования связывающей МО необходимо, чтобы образующие ее АО в области между ядрами имели одинаковый знак.

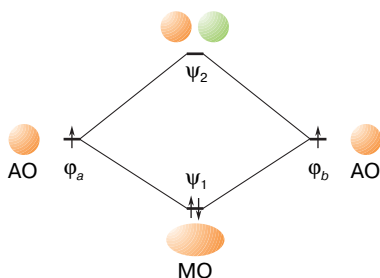


Рис. 1. Схема образования МО в молекуле  $H_2$ .

- Напротив, МО  $\psi_2$  характеризуется узловой плоскостью в пространстве между ядрами, в которой электронная плотность обращается в нуль. Такая орбиталь носит название разрыхляющей. Образующие ее АО в области между ядрами имеют разные знаки.

- Для связывающей МО уровень энергии лежит ниже суммарной энергии электронов на исходных АО, а для разрыхляющей – выше. При этом понижение энергии при образовании связывающей МО обычно меньше, чем повышение энергии соответствующей разрыхляющей орбитали.

В молекуле  $H_2$  оба электрона занимают связывающую МО, и суммарная их энергия ниже электронной энергии двух изолированных атомов водорода. Эта же схема позволяет понять, почему образование, например, молекулы  $He_2$  энергетически невыгодно: ее четыре электрона должны заполнить и связывающую, и разрыхляющую МО, при этом их суммарная энергия оказывается выше электронной энергии изолированных атомов.

## ДРУГИЕ ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Рассмотрим более сложную молекулу –  $O_2$  (рис. 2). При построении схемы МО мы использовали следующие соображения:

- Каждая пара взаимодействующих АО образует две МО – связывающую и разрыхляющую.
- Расщепление энергий МО тем выше, чем сильнее взаимодействуют образующие их АО.
- Взаимодействие двух АО тем сильнее, чем ближе они по энергии, поэтому взаимодействием внутренних (остовных)  $1s$  АО с валентными орбиталями можно пренебречь.
- Взаимодействие двух АО тем сильнее, чем больше они перекрываются друг с другом.
- Если результирующее перекрывание равно нулю (например, для  $p_x$  и  $p_y$  АО), то взаимодействие отсутствует.

Полученные МО заполняются электронами по правилам:

1. МО заполняются электронами в порядке возрастания их энергии.
2. На каждой МО может находиться не более двух электронов с антипараллельными спинами (принцип Паули).

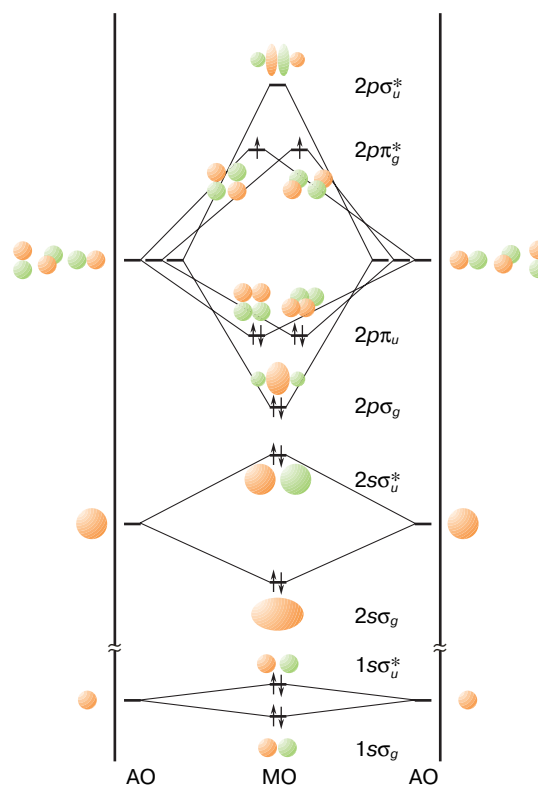


Рис. 2. Схема образования МО в молекуле  $O_2$ .

3. МО с одинаковыми энергиями вначале последовательно заполняются электронами с параллельными спинами, оставшиеся электроны располагают на этих же МО с противоположным спином (правило Гунда).

Внутренние (основные)  $1s$  АО образуют связывающую  $1\sigma_g$  и разрыхляющую  $1\sigma_u^*$  МО. Обозначение  $\sigma$  для этих орбиталей связано с их симметрией. МО  $\sigma$ -типа полностью симметричны относительно оси, соединяющей атомы. Индексы  $g$  и  $u$  обозначают симметричное и антисимметричное поведение МО относительно центра инверсии, совпадающего с серединой связи. Префикс  $1s$  описывает происхождение МО, а звездочка обозначает разрыхляющий характер орбитали. Взаимодействие  $2s$  АО более сильное, но сводится к той же схеме с образованием  $2s\sigma_g$  и  $2s\sigma_u^*$  МО.

Более запутана картина МО, образованных  $2p$  АО. Взаимодействие  $p$  АО, направленных вдоль связи, велико, и его результат – образование  $2p\sigma_g$  и  $2p\sigma_u^*$  МО. Перекрытие  $p$  АО, перпендикулярных связи, существенно меньше. При их взаимодействии образуются две связывающие  $2p\pi_u$  МО с одинаковой энергией (напомним, что такие орбитали называют вырожденными) и две вырожденные  $2p\pi_g^*$  разрыхляющие МО.

На построенных МО теперь следует разместить 16 электронов (по 8 от каждого атома кислорода). Четыре из них заполняют  $1\sigma_g$  и  $1\sigma_u^*$  МО. Связывание, обусловленное заполнением  $\sigma_g$ , компенсируется разрыхлением  $\sigma_u^*$ . Оба эти взаимодействия слабы, поскольку на расстояниях порядка длины связи в молекуле кислорода перекрытие плотно прижатых к ядру  $1s$  АО мало. Следующие четыре электрона занимают  $2s\sigma_g$  и  $2s\sigma_u^*$  МО, в которых связывание и разрыхление также взаимно компенсируются.

Шесть электронов располагаются на связывающих  $2p\sigma_g$  и  $2p\pi_u$  орбиталях. Оставшиеся два электрона должны разместиться на низших по энергии из еще не заполненных МО. Такими орбиталями оказываются вырожденные  $2p\pi_g^*$  и, в соответствии с правилом Гунда, каждая из них должна быть занята одним электроном, причем спины этих электронов должны быть параллельны. Суммарный спин молекулы при таком заполнении равен 1.

Вообще говоря, этот результат не является тривиальным. Трудно было заранее ожидать, чтобы молекула с четным числом электронов обладала спином, отличным от нуля. Тем не менее экспериментально установлено, что молекула кислорода парамагнитна и, следовательно, имеет неспаренные электроны. Этот факт удалось объяснить в рамках рассмотренной нами достаточно простой модели. Объяснение триплетного состояния молекулы кислорода было одним из первых успехов теории МО.

Достаточно сложен вопрос об изображении структурной формулы молекулы кислорода. В классической химии принято связывать с атомом кис-

лорода два валентных штриха, означающих участие в связывании двух пар электронов. Построенная схема позволяет однозначно указать только одну такую пару, занимающую  $2p\sigma_g$  МО. Соответствующая ей разрыхляющая  $2p\sigma_u^*$  МО вакантна. Из двух же связывающих  $\pi$ -орбиталей каждой соответствует частично заполненная разрыхляющая  $\pi^*$  МО. Возможно, при изображении структурной формулы молекулы  $O=O$  следовало бы заменить один из валентных штрихов двумя “половинными”. В то же время, суммируя число электронов, находящихся на связывающих и разрыхляющих МО, легко видеть, что на связывающих орбиталях находится на 4 электрона больше. Это позволяет характеризовать связь в молекуле кислорода как двойную.

На построенных МО можно аналогичным образом разместить 14 электронов, получив качественное описание молекулы  $N_2$ . Согласно схеме (см. рис. 2), 10 электронов находятся на связывающих МО, а 4 электрона – на разрыхляющих МО. Таким образом, 2 электрона на  $2p\sigma_g$  и 4 электрона на  $2p\pi_u$  образуют тройную связь в молекуле  $N_2$ .

Из 18 электронов молекулы  $F_2$  10 электронов находятся на связывающих МО, а 8 электронов – на разрыхляющих МО. Пара электронов, находящихся на  $2p\sigma_g$  МО, образует одинарную связь в молекуле  $F_2$ . Теория МО позволяет получить подобное качественное объяснение образования химической связи для любой гомоядерной двухатомной молекулы. Такие качественные схемы весьма полезны, они позволили Малликену еще в 1932 году систематизировать широкий круг сведений об электронной структуре двухатомных молекул. Однако необходимо понимать, что качественная картина не всегда верно предсказывает взаимное расположение энергетических уровней, воспроизведение которых возможно лишь с помощью расчетных методов квантовой химии.

## МЕТОД ХЮККЕЛЯ

Метод МО ЛКАО в варианте Хюккеля был разработан для расчета вполне определенного класса соединений – ненасыщенных углеводородов, обладающих системой сопряженных двойных связей. Несмотря на очевидную грубость использованных приближений, в рамках этого метода удалось уже в 1931 году, задолго до появления первых ЭВМ, описать электронное строение полиенов, в частности объяснить ароматичность в циклических полиенах и сформулировать известное правило Хюккеля. Все расчеты молекул, рассмотренные ниже, могут быть выполнены даже без калькулятора.

Специфика строения сопряженных непредельных углеводородов позволяет предположить, что многие их химические свойства определяются электронами  $\pi$ -системы, то есть электронами на орбиталях, антисимметричных относительно плоскости молекулы (а все рассматриваемые системы

обязательно имеют такую плоскость!). Можно строго показать, что электроны связей, расположенных в плоскости молекулы, на вид  $\pi$  МО не влияют, и задача нахождения вида и энергий  $\pi$  МО может быть решена отдельно от описания  $\sigma$ -электронов. В таком случае можно считать, что каждый углеродный атом может быть представлен одной-единственной  $2p$  АО, располагающейся перпендикулярно плоскости молекулы, и исключить из рассмотрения атомы водорода. Это приближение ( $\sigma$ - $\pi$ -приближение) позволяет сильно упростить задачу. Например, для молекулы бензола в  $\sigma$ - $\pi$ -приближении достаточно рассмотреть 6 МО, построенных из 6 АО, и разместить на них 6 электронов. Полный расчет этой молекулы должен включать 36 АО, из которых следует построить 36 МО и заполнить их 42 электронами.

Следующее приближение заключается во введении в теорию двух параметров: параметра  $\alpha$ , описывающего взаимодействие электрона  $2p$  АО атома углерода со своим ядром, и параметра  $\beta$ , характеризующего взаимодействие между двумя соседними атомами углерода, представленными своими  $2p$  АО. Оба эти параметра имеют размерность энергии и отрицательны по величине. Взаимодействием между не связанными непосредственно атомами углерода пренебрегают.

Введенные приближения позволяют свести уравнение Шредингера для молекулы, содержащей  $n$  углеродных атомов, к системе  $n + 1$  уравнений, неизвестными в которых являются  $n$  коэффициентов  $c_{ki}$ , квадраты которых  $c_{ki}^2$  определяют вклад АО  $\phi_k$  в МО  $\psi_i$ , и энергия МО  $\epsilon_i$ . Полная энергия молекулы в приближении Хюккеля определяется как суммарная энергия всех  $\pi$ -электронов, энергия каждого из  $\pi$ -электронов соответствует энергии занимаемой им МО.

## МОЛЕКУЛА ЭТИЛЕНА

Исходными для этой молекулы являются  $\phi_1$  и  $\phi_2$   $2p$  АО углеродных атомов, на каждой из которых расположено по одному электрону с энергией  $\alpha$  (в теории Хюккеля нет необходимости использовать численные значения параметров, все энергетические характеристики принято выражать через  $\alpha$  и  $\beta$ ). В результате расчета (рис. 3) получены две МО:  $\pi$  – связывающая  $\psi_1 = 0,707\phi_1 + 0,707\phi_2$  с энергией  $\epsilon_1 = \alpha + \beta$  и  $\pi^*$  – разрыхляющая  $\psi_2 = 0,707\phi_1 - 0,707\phi_2$  с энергией  $\epsilon_2 = \alpha - \beta$ . Отрицательному знаку при  $c_{22}$  на схеме (рис. 3) соответствует изменение знаков у лепестков  $p$  АО на противоположные. В основном состоянии молекулы этилена оба электрона занимают нижнюю МО  $\psi_1$  и  $\pi$ -электронная энергия  $E_\pi$  составляет  $2\alpha + 2\beta$ . Энергия  $\pi$ -связи в этилене, таким образом, равна  $2\beta$ . Другая экспериментальная характеристика, которая может быть оценена в расчете, – энергия перехода электрона с орбитали  $\psi_1$  на  $\psi_2$ , также равная  $\epsilon_2 - \epsilon_1 = 2\beta$ .

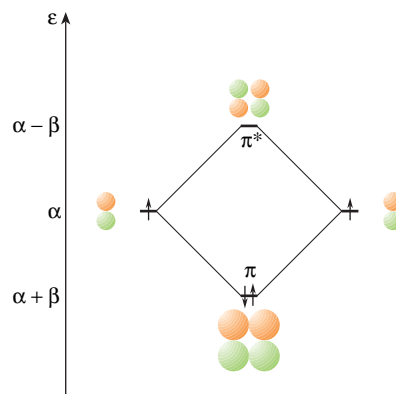


Рис. 3.  $\pi$ -МО в молекуле этилена.

## СОПРЯЖЕНИЕ: МОЛЕКУЛА БУТАДИЕНА

Молекуле бутадиена соответствует структурная формула  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Две двойные углерод-углеродные связи в ней разделены простой связью  $\text{C}_2-\text{C}_3$ , длина которой (0,146 нм) значительно меньше обычной длины ординарной связи  $\text{C}-\text{C}$  0,154 нм. Удивительно, но метод Хюккеля, вообще не учитывая длины связей в расчете, позволяет объяснить эту аномалию.

В результате расчета по методу Хюккеля из четырех  $2p$  АО получаются четыре МО:

$$\psi_1 = 0,372\phi_1 + 0,602\phi_2 + 0,602\phi_3 + 0,372\phi_4, \quad \epsilon_1 = \alpha + 1,62\beta;$$

$$\psi_2 = 0,602\phi_1 + 0,372\phi_2 - 0,372\phi_3 - 0,602\phi_4, \quad \epsilon_2 = \alpha + 0,62\beta;$$

$$\psi_3 = 0,602\phi_1 - 0,372\phi_2 - 0,372\phi_3 + 0,602\phi_4, \quad \epsilon_3 = \alpha - 0,62\beta;$$

$$\psi_4 = 0,372\phi_1 - 0,602\phi_2 + 0,602\phi_3 - 0,372\phi_4, \quad \epsilon_4 = \alpha - 1,62\beta;$$

В основном состоянии заняты только две МО  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , при этом  $\pi$ -электронная энергия  $E_\pi$  составляет  $4\alpha + 4,48\beta$ . Энергия двух изолированных двойных связей равна удвоенной энергии  $\pi$ -электронов молекулы этилена  $4\alpha + 4\beta$ . Полученная нами для бутадиена энергия на  $0,48\beta$  ниже, что свидетельствует о дополнительной стабилизации этой молекулы. Причины такой стабилизации становятся понятными при анализе вида занятых МО (рис. 4). Обращает на себя внимание сосредоточение  $\sim 70\%$  электронной плотности нижней из занятых МО на фрагменте  $\text{C}_2-\text{C}_3$ , причем эта МО имеет связывающий характер относительно всех четырех углеродных атомов. Орбиталь  $\psi_2$ , верхняя занятая МО, обеспечивает связывание  $\text{C}_1-\text{C}_2$  и  $\text{C}_3-\text{C}_4$  и является разрыхляющей для связи  $\text{C}_2-\text{C}_3$ . При этом вклады от АО 2-го и 3-го атомов углерода в МО  $\psi_2$  меньше, чем вклады от этих же АО в МО  $\psi_1$  (коэффициенты  $c_{22}$  и  $c_{32}$  меньше, чем  $c_{21}$  и  $c_{31}$ ), поэтому связывание  $\text{C}_2-\text{C}_3$  за



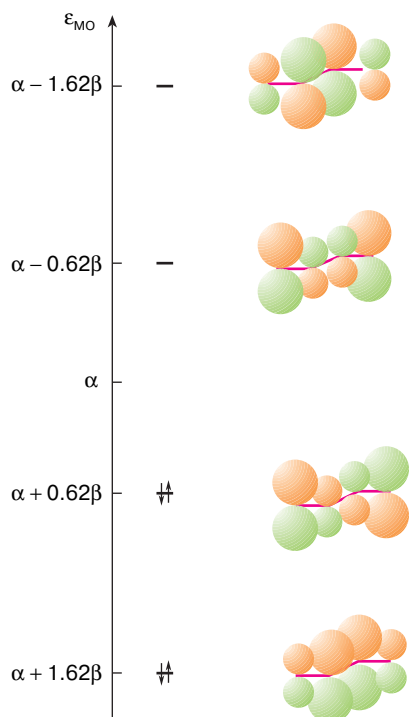


Рис. 4.  $\pi$ -МО в молекуле бутадиена.

счет  $\psi_1$  больше, чем ослабление связи, вносимое  $\psi_2$ . Формально простая связь в молекуле бутадиена приобретает частично двойной характер. Используя коэффициенты  $c_{ki}$ , можно рассчитать так называемые порядки связей —  $\pi$ -электронную плотность в области между двумя атомами.

Для связи  $C_2-C_3$  эта величина составляет 0,447, а для связей  $C_1-C_2$  и  $C_3-C_4$  равна 0,894. Порядок изолированной  $\pi$ -связи, например, в молекуле этилена в точности равен 1. Очевидно, что уменьшение длины связи  $C_2-C_3$  и дополнительная стабилизация сопряженной  $\pi$ -системы связаны с делокализацией  $\pi$ -электронов по всей молекуле. Величина 0,48 $\beta$ , характеризующая повышение стабильности сопряженной системы по сравнению с системой изолированных двойных связей, носит название энергии делокализации.

#### АРОМАТИЧНОСТЬ. ПРАВИЛО ХЮККЕЛЯ

Очень высокая энергия делокализации характерна для молекулы бензола. Химические свойства бензола разительно отличаются от свойств обычных ненасыщенных углеводородов, вследствие чего бензол и его производные выделены в отдельный класс ароматических соединений. Для молекулы бензола характерна равная длина всех углерод-углеродных связей (0,139 нм), промежуточная между двойной (0,133 нм) и простой (0,154 нм). Разумно

предположить, что и другие циклические полиены с чередующимися простыми и двойными связями, в том числе циклобутadiен и циклооктатетраен, должны обладать ароматическими свойствами. В то же время химия циклооктатетраена сходна с химией обычных ненасыщенных углеводородов, а молекула циклобутadiена, задачу синтеза которого поставил еще Кекуле вскоре после установления структурной формулы бензола, была впервые синтезирована лишь сто лет спустя, причем свойства этой молекулы разительно отличаются от свойств ароматических соединений.

Рассчитанная по методу Хюккеля  $\pi$ -электронная энергия молекулы бензола (рис. 5) равна  $6\alpha + 8\beta$ ; энергия  $\pi$ -связи равна  $8\beta$ . Энергия делокализации для нее составляет  $2\beta$ . Это довольно большая величина: она составляет 25% полной энергии  $\pi$ -связи в бензоле и равна всей энергии  $\pi$ -связи в молекуле этилена. МО с наиболее низкой энергией охватывает все шесть атомов углерода, обеспечивая равномерное связывание между ними. Две другие занятые МО вырождены.

Схема МО для циклобутadiена (см. рис. 5) также включает низшую МО с эквивалентными вкладами всех атомов кольца и двукратно вырожденные орбитали, однако расположение этих МО на энергетической шкале иное. Прежде всего энергия двукратно вырожденных МО совпадает с уровнем  $2p$  АО атома углерода, и их заполнение не влияет на энергию молекулы в целом. Такие орбитали называют несвязывающими. Кроме того, в соответствии с правилом Гунда, два электрона должны располагаться на вырожденных МО с параллельными спинами. Рассчитанная  $\pi$ -электронная энергия молекулы циклобутadiена равна  $4\alpha + 4\beta$  и совпадает с суммарной энергией двух изолированных молекул этилена. Энергия делокализации равна нулю. Таким образом, для этой молекулы не следует ожидать проявления ароматических свойств. Действительно, синтезированный в 1965 году (после столетних бесплодных попыток) циклобутadiен проявляет очень высокую реакционную способность, а его молекула имеет форму прямоугольника с обычными длинами двойных и простых связей.

В рамках метода Хюккеля удалось найти общее решение для циклических сопряженных углеводородов, на основании которого сформулировано известное правило Хюккеля: молекула углеводородного циклического полиена будет обладать ароматичностью, если число ее  $\pi$ -электронов можно выразить формулой  $4k + 2$ , где  $k$  целое. При  $k = 1$  число электронов, необходимых для образования устойчивой электронной конфигурации ( $n = 4 \cdot 1 + 2 = 6$ ), в точности совпадает с числом  $\pi$ -электронов молекулы бензола. Таким же числом  $\pi$ -электронов обладают циклопентадиенил-анион и тропилий-катион, для которых также характерны ароматические свойства, которых нет у нейтральных молекул

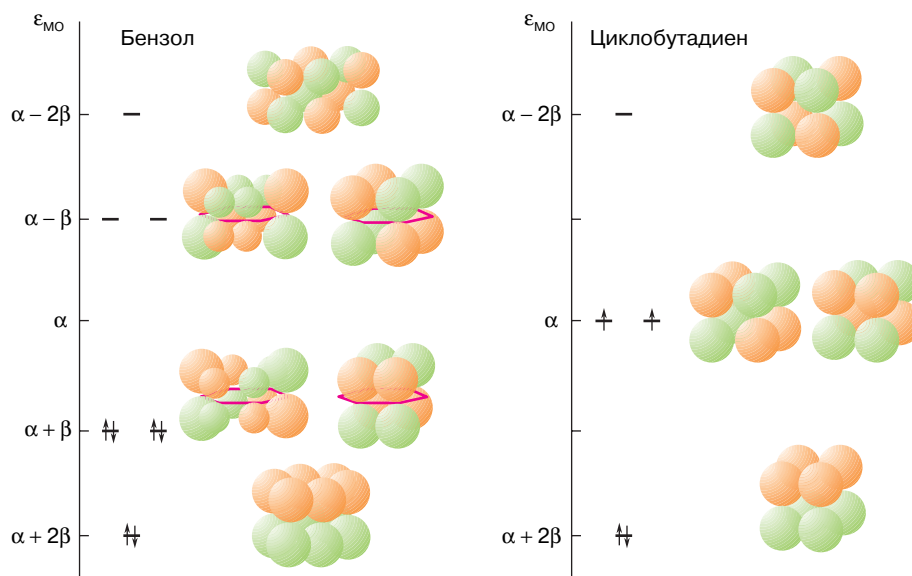


Рис. 5.  $\pi$ -МО в молекулах бензола и циклобутадиена.

циклопентадиена и циклогептатриена. Эти же соображения позволяют объяснить ароматический характер гетероциклических соединений, например пиридина и пиррола. Заметим, что включение гетероатомов (азота, кислорода, серы, галогенов) в метод Хюккеля не составляет большого труда и сводится к варьированию параметров  $\alpha$  и  $\beta$ .

Конечно, вряд ли стоит доверять количественным оценкам, полученным в методе Хюккеля, однако он может быть основой для многих качественных рассуждений, которые, возможно, гораздо важнее для формирования мировоззрения ученого-химика. Так, простые рассмотрения граничных МО (высшей занятой, ВЗМО, и нижней вакантной, НВМО) приводят к очень важным правилам Вудворта–Хоффмана, позволяющим прогнозировать вероятный путь реакции. Правила Фукуи связывают вид граничных МО с положениями электрофильной и нуклеофильной атаки. Согласно этим правилам, электрофил предпочтительно атакует атом, для которого максимален вклад  $|c_{ki}|^2$  в ВЗМО  $\psi_i$ , а местом наиболее вероятной атаки нуклеофила будет атом, АО которого дает максимальный вклад в НВМО. Выдающийся вклад К. Фукуи и Р. Хоффмана в развитие теоретической химии отмечен Нобелевской премией 1981 года.

Развитие современной вычислительной техники и разработка сложных квантовохимических программ сделали общедоступными гораздо более сложные и точные расчеты строения молекул. В то же время “на современном уровне развития квантовой химии язык простых моделей МО наиболее понятен и доступен, что и определяет его столь широкое распространение в разных разделах химии” [5, с. 361].

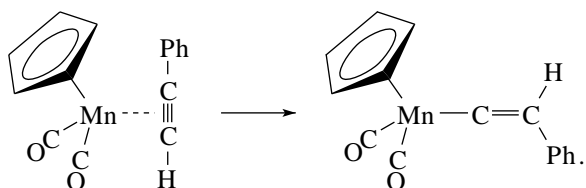
## ОТ ПРОСТЫХ МОДЕЛЕЙ К ТОЧНЫМ РАСЧЕТАМ

Возможности современных вычислительных квантовохимических программ, в основе которых лежит идеология метода МО, очень велики: так, рекламный проспект одной из наиболее мощных программ GAUSSIAN-94 приводит пример расчета фрагмента ДНК из 378 атомов, в ходе которого было установлено его пространственное строение. Часто расчетными методами удается описать молекулярные структуры, которые трудно, а порой и невозможно, наблюдать экспериментально. Например, для реакции Дильса–Альдера были рассчитаны не только начальное и конечное состояния, хорошо известные химикам-органикам, но оказалось возможным детально проследить все стадии химического превращения, что важно для понимания механизма этой реакции.

Классическим случаем, когда квантовохимический расчет стимулировал направленный поиск “почти невозможной” молекулы, является исследование изомерии в молекуле ацетилена. Механизмы многих важных реакций ацетилена достаточно просто можно было объяснить, предположив возможность образования на одной из стадий реакции его карбенового изомера – винилидена  $C=CH_2$ . Впервые эта идея была высказана в 1970 году, однако экспериментально обнаружить винилиден не удалось.

Уже первые расчеты методами квантовой химии показали, что перегруппировка ацетилена в винилиден эндотермична и требует затрат энергии 40 ккал/моль, поэтому с чисто энергетической точки зрения вполне осуществима. В более поздних теоретических исследованиях, однако, было установлено, что барьер перегруппировки винилидена обратно в

ацетилен не превышает 2 – 3 ккал/моль, таким образом, время жизни винилиденовой частицы было оценено в  $10^{-9} - 10^{-10}$  с. Стало понятно, что зафиксировать свободную молекулу винилидена достаточно сложно. В то же время электронное строение этой молекулы позволяет предполагать возможность ее стабилизации при введении заместителей (например, фенильных групп), а также при образовании комплексов с подходящими акцепторами электронной плотности, в том числе с ионами металлов. Действительно, в 1976 году впервые удалось экспериментально осуществить перегруппировку



В дальнейшем комплексы, содержащие винилиденовый фрагмент, были получены для других переходных металлов. Особенно замечателен синтезированный в 1977 году комплекс железа, содержащий в качестве одного из лигандов незамещенный винилиден.

К настоящему времени существуют свидетельства образования винилидена при реакциях ацетилена и этилена на металлических катализаторах. Наконец, в 1992 году методами масс-спектрометрии молекула винилидена была зафиксирована. Для нее экспериментально определена теплота изомеризации  $44,1 \pm 0,7$  ккал/моль при активационном барьере в 2 ккал/моль. Один из наиболее точных расчетов, выполненных в последнее время, оценивает эти величины в 43,9 и 2,2 ккал/моль – блестящее согласие теоретического прогноза и экспериментального результата!

Часто расчет способен “подправлять” данные экспериментальных исследований. Показателен пример исследования фотоэлектронного спектра

соединения, которому первоначально была приписана формула CNNC. Квантовохимический расчет спектров различных возможных структур такого состава [6] показал, что рассчитанные спектры димеров CNNC, NCCN не совпадают с экспериментально наблюдаемым для полученного соединения. Обнаружил совпадение с экспериментальным спектром совсем другой димер, имеющий структуру CNCN. Таким образом, прецизионный квантовохимический расчет позволил идентифицировать правильно структуру синтезированного соединения.

Современные методы квантовой химии, в основе большинства из которых лежит метод МО, позволяют проводить расчеты многих характеристик молекул с точностью, не уступающей экспериментальной, поэтому сегодня квантовохимический расчет является, наряду с экспериментальными подходами, полноправным методом в химических исследованиях.

#### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Данин Д.С. Неизбежность странного мира. М.: Молодая гвардия, 1961. 360 с.
2. Пономарев Л.И. Под знаком кванта. М.: Советская Россия, 1984. 352 с.
3. Дмитриев И.С. Электрон глазами химика. Л.: Химия, 1983. 232 с.
4. Эткинс П. Кванты. Справочник концепций. М.: Мир, 1977. 496 с.
5. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Изд-во МГУ, 1991. 384 с.
6. Scheller M.K., Weikert H.G., Cederbaum L.S., Tarantelli F. // J. Electr. Spectrosc. 1990. V. 51. P. 75.

\* \* \*

Надежда Моисеевна Витковская, доктор химических наук, профессор Иркутского государственного университета, автор 87 печатных работ. Область научных интересов – квантовая химия, в частности моделирование реакций с участием тройной связи.