

## Роль орбитальной симметрии

Часто для описания реакции достаточно сведений о ее стадиях, определяющих сближение реагентов и тип переходного состояния [2]. Метод молекулярных орбиталей (МО) играет здесь важную роль. Вудворд и Хоффман сформулировали *принцип сохранения орбитальной симметрии* (1965 г.), выполняющийся для реакций без промежуточных продуктов (*согласованных реакций*). Этот принцип позволяет в ряде случаев предсказывать, будет ли соединение А реагировать с соединением В, по какому пути пойдет реакция и каких продуктов следует ожидать. В этом подходе рассматриваются структура активных МО реагирующих веществ и знаки атомных орбиталей (АО), составляющих МО.

*Правило Вудворда-Хоффмана* гласит: реакция называется разрешенной по симметрии, если в ходе ее симметрия активных МО сохраняется.

*К активным МО относятся все участвующие в реакции занятые и вакантные МО реагентов и продуктов. Деление реакций на разрешенные и запрещенные по симметрии осуществляется с помощью корреляционных диаграмм.*

Правило Вудворда-Хоффмана носит общий характер. Рассмотрим его применение к одной из реакций диенового синтеза (реакции Дильса-Альдера) – циклоприсоединения *цис*-бутадиена к этилену, в результате которой образуется циклогексен. Эта реакция относится к числу перициклических, т.е. таких согласованных реакций, которые протекают с образованием циклических («замкнутых») переходных состояний, играющих определяющую роль.

Пусть симметрия переходного состояния реакции циклоприсоединения *цис*-бутадиена к этилену определяется плоскостью симметрии Р (рис. 10). Рассмотрим верхние занятые  $\pi$  и нижние вакантные  $\pi^*$  МО реагентов. Разделим их на симметричные (S) и антисимметричные (A) относительно плоскости Р и расположим в порядке возрастания энергии, определенном расчетом (рис. 11). Классифицируем таким же образом активные МО продукта реакции – циклогексена: верхние занятые  $\pi$ ,  $\sigma$  и нижние вакантные  $\pi^*$ ,  $\sigma^*$  МО вновь образованных двойной и двух ординарных СС связей. Согласно Вудворду и Хоффману корреляционную диаграмму взаимодействия между реагентами и продуктом следует строить простым соединением *МО с одинаковой симметрией* ( $S \rightarrow S$  и  $A \rightarrow A$ ), учитывая, что разность энергий МО должна

быть минимальна. Если это возможно и ни одна из соединяющих линий не пересекает нулевого уровня (правило непересечения), то реакция «разрешена» по симметрии. В результате получаем корреляционную диаграмму Вудворда-Хоффмана для реакции Дильса-Альдера, на которой связывающие МО реагентов взаимодействуют только со связывающими МО продукта, а разрыхляющие МО реагентов – только с разрыхляющими МО продукта – реакция «разрешена» по симметрии (рис. 11).

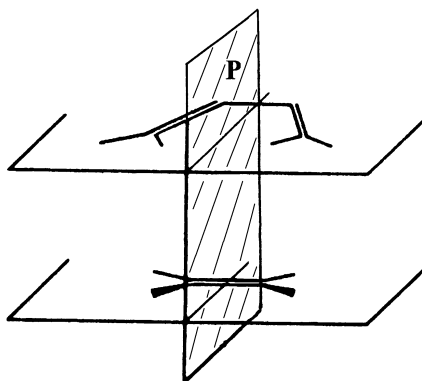
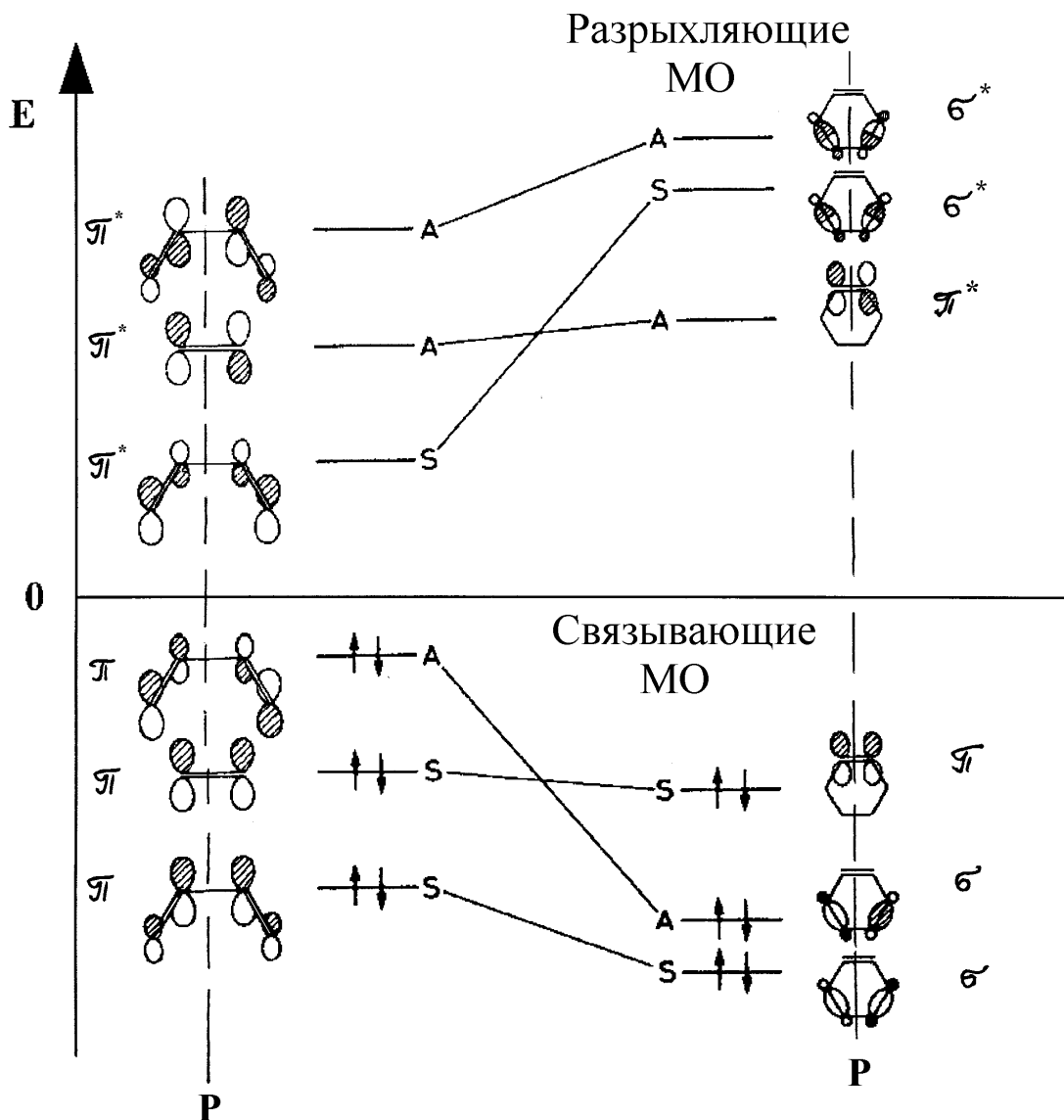


Рис. 10. Переходное состояние реакции Дильса-Альдера циклоприсоединения цис-бутадиена к этилену

Правило Вудворда-Хоффмана может быть приложено и к реакциям замещенных полиенов, когда симметрия отсутствует. В этом случае рассматриваются корреляции между МО незамещенных аналогов. Так, с точки зрения правила Вудворда-Хоффмана становится понятно, почему при термической циклизации замещенного гексатриена в замещенный циклогексадиен образуется только продукт II, а в фотохимической реакции только продукт III (см. рис. 12).

Рис. 11. Корреляционная диаграмма Вудворда-Хоффмана для реакции циклоприсоединения цис-бутадиена к этилену по Дильсу-Альдеру



Рассмотрим верхнюю занятую МО незамещенного гексатриена в основном электронном состоянии. Образование связывающей МО возможно только в результате дисротаторного (в разные стороны) поворота концевых групп, что и приводит к получению при термической реакции только продукта II. В фотохимической реакции вращению концевых групп предшествует переход молекулы гексатриена в электронно-возбужденное состояние. При этом электрон переходит с верхней занятой на нижнюю вакантную МО, преобразование которой мы теперь и должны рассматривать. Образование связывающей МО возможно только в результате конротаторного (в одну сторону) поворота концевых групп (рис.12) . Поэтому при фотохимической реакции получается только продукт III.

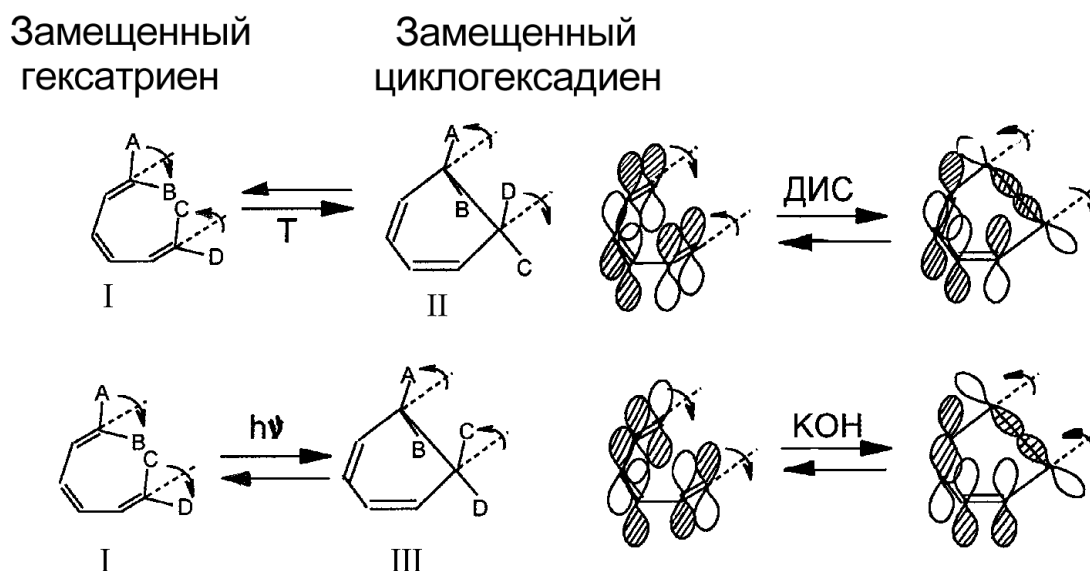


Рис. 12. Циклизация замещенного гексатриена в замещенный циклогексадиен: термическая дисротаторная  $I \rightarrow II$  и фотохимическая конротаторная  $I \rightarrow III$

Запрет реакции по симметрии не обязательно означает, что реакция не может идти вообще. При отсутствии альтернативного «разрешенного» по симметрии пути, она может протекать только в жестких условиях с преодолением высокого активационного барьера. Так, энергия активации «запрещенной» реакции  $H_2 + D_2 \rightarrow HD + HD$  составляет около 586 кДж/моль. Однако, если реакция «разрешена» по симметрии, это не обязательно означает, что ее активационный барьер низок. Например, энергия активации рассмотренной выше реакции Дильса-Альдера довольно значительна 161.2 кДж/моль. Большие энергетические затраты на начальной стадии реакции вызваны согласованным растяжением трех двойных связей, которые должны стать ординарными.

Эмпирически установленное правило Вудворда-Хоффмана было теоретически подтверждено впоследствии неэмпирическими расчетами по методу молекулярных орбиталей и проанализировано с помощью аппарата теории групп. При этом точкам пересечения линий на корреляционной диаграмме (рис. 11) были сопоставлены МО переходного состояния. Так неэмпирические расчеты реакции Дильса-Альдера подтвердили, что представленная рис. 10 конформация ядер является переходным состоянием, а соответствующий «концертный» механизм наиболее энергетически выгоден. Энергия активации, рассчитанная в базисах STO-3G и 4-31G 143.9 и 156.1

кДж/моль, соответственно, получилась в удовлетворительном согласии с экспериментальным значением 161.2 кДж/моль. Положение переходного состояния относительно реагентов и продуктов согласуется с предсказаниями постулата Хэммонда: экзотермической реакции соответствует реагентоподобное переходное состояние.

### **Индексы реакционной способности**

*Индексами реакционной способности (ИРС)* называются полученные в результате квантово-химических расчетов электронные и энергетические характеристики системы, которые коррелируют с экспериментальными данными о реакционной способности. Из этого общего определения ясно, что таких индексов существует достаточно много и с каждым годом становится все больше. Практическое применение ИРС следует рассматривать в плане образования набора расчетных величин – дескрипторов, коррелирующих с конкретными свойствами молекулярной системы.

Исторически метод ИРС начал развиваться раньше, чем неэмпирическая теория химических реакций. Однако в современной квантовой химии значимость метода ИРС определяется его применением для изучения свойств больших молекул и твердых тел. Использование метода ИРС для биологически активных молекул привело к формулировке Ханшем (1990) задачи QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship). Эта задача состоит в создании моделей на основе количественных корреляций между свойствами (например, биологической активностью) больших молекул и суммой химических дескрипторов составляющих их функциональных групп. Предполагается, что любое свойство большой молекулы приближенно определяется суммой свойств входящих в нее функциональных групп. Наибольшее внимание сейчас привлекают обратные QSAR-задачи, состоящие в генерации новых структур с заданными свойствами – молекулярный дизайн.

Рассмотрим наиболее распространенные ИРС. Они делятся на две группы. Первые определяются в приближении реагирующей молекулы (приближении локализации), когда учитывают свойства переходного состояния химической реакции. Вторые – в приближении изолированной молекулы с учетом статических свойств лишь исходных веществ или предреакционного комплекса: структуры и энергии граничных МО, зарядов, порядков связей и т.д.

Статические ИРС возникли как результат давнего желания химиков приписать любой молекуле априорную информацию, необходимую для понимания реакций с ее участием. Это стало бы реальностью, если бы оказалось возможным определить для молекулы «реакционное поле» или «реакционный потенциал», причем этот потенциал обязательно должен иметь кулоновскую и обменную части. Однако обменный потенциал зависит и от свойств партнера по реакции, из чего сразу же следует ограниченность использования статических ИРС.

### Молекулярный электростатический потенциал

Распространенным и информативным статическим ИРС молекулы является *молекулярный электростатический потенциал (МЭП)*. Его физический смысл следующий. Пусть заряд  $q_1$  создает в точке пространства с радиус-вектором  $\mathbf{r}$  МЭП  $V(\mathbf{r})$ . Если в эту точку поместить точечный заряд  $q$ , то энергия электростатического взаимодействия между зарядом  $q$  и зарядом  $q_1$  будет равна  $qV$  (в одноэлектронном приближении без учета поляризационной составляющей). От электронной задачи, рассмотренной в курсе «Введение в квантовую химию», нам понадобится в дальнейшем электронная плотность  $\rho(\mathbf{r})$ , рассчитываемая с использованием электронной волновой функции. Последняя ищется в виде детерминанта Слейтера, построенного из одноэлектронных волновых функций – молекулярных орбиталей. Каждая молекулярная орбиталь  $\phi_i$  есть линейная комбинация базисных функций  $\chi_\mu$  с коэффициентами разложения  $c_{i\mu}$ :  $\phi_i = \sum c_{i\mu} \chi_\mu$ . В каждой точке  $\mathbf{r}$  пространства внутри и вне молекулы МЭП имеет вид [2,10]:

$$V(\mathbf{r}) = -\int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} dV_i + \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} |e|}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|}, \quad (13)$$

где  $Z_{\alpha} |e|$  и  $\mathbf{R}_{\alpha}$  – заряд и радиус-вектор ядра  $\alpha$ .

Особый интерес МЭП представляет потому, что необходимая для его расчета электронная плотность  $\rho(\mathbf{r})$  может быть не только рассчитана теоретически, но и получена из эксперимента, например, из рентгеноструктурного анализа. Кроме того, именно МЭП определяет силы Гельмана-Фейнмана, действующие на ядра молекулы при их отклонениях от положения равновесия.

Лучший способ визуализации МЭП состоит в построении контурных карт изопотенциалов, создаваемых молекулами. Рассмотрим несколько примеров.

- 1) Глубокие хорошо локализованные потенциальные минимумы показывают (рис. 13), что молекула формамида будет протонироваться по неподеленным электронным  $sp^2$ -парам атома кислорода;
- 2) Карты МЭП часто позволяют интерпретировать электрофильные и нуклеофильные свойства молекул в основном и электронно-возбужденном состояниях. Они чувствительны даже к малым изменениям молекулярной структуры. В последние годы это привело к использованию МЭП в качестве дескрипторов реакционной и селективной способности в QSAR-задачах. При этом только один из реагентов рассматривается в явном виде, а второй заменяется точечным зарядом. Их энергия взаимодействия рассчитывается без учета поляризационной составляющей. Случай взаимодействия краун-эфиров с положительными ионами дает иллюстрацию сказанному. Краун-эфиры (органические молекулы, имеющие неплоский макроциклический фрагмент («корону»), образованный чередующимися атомами С и О) обладают различной селективной способностью по отношению к разным положительным ионам, захватывая некоторые из них внутрь полости молекулы. На рис. 14 показан МЭП в двух краун-эфирах : дибензо-18-краун-6  $C_{20}H_{28}O_6$  и динитрилдибензо-18-краун-6  $C_{20}H_{26}N_2O_{10}$ . В первой молекуле МЭП характеризуется отрицательной областью внутри полости, имеющей форму двухсторонней открытой воронки (рис. 14, а). Линии нулевого потенциала разделяют гидрофильные и гидрофобные части молекулы. Положительный однозарядный ион (ион щелочного металла), попав в область воронки, будет двигаться перпендикулярно эквипотенциальным поверхностям в центр полости, где потенциал максимально отрицателен (т.е. энергия взаимодействия максимальна), и там локализуется, образовав

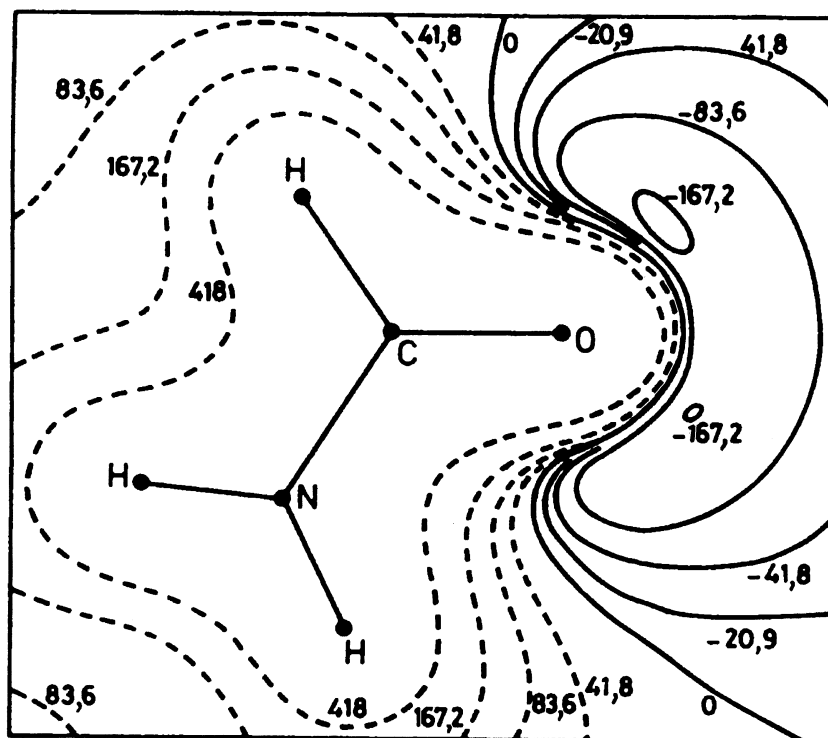


Рис. 13. Энергетическая карта молекулярного электростатического потенциала формамида в плоскости молекулы. (Энергия дана в кДж/моль. Отрицательный потенциал показан сплошными линиями)

комплекс. В другой молекуле введение электрон-акцепторного заместителя  $\text{NO}_2$  в бензольное кольцо, приводит к оттоку электронной плотности от макроцикла на периферию молекулы (рис. 14, б). Из-за этого МЭП в полости становится менее отрицательным и форма его изменяется: теперь он напоминает “закрытую” воронку (роль “крышки” играет поверхность нулевого потенциала). В этом случае образование комплекса с положительным ионом затруднительно, так как активационный барьер значительно выше. Все сказанное качественно объясняет наблюдаемое экспериментально экстракционное поведение этих краун-эфиров;



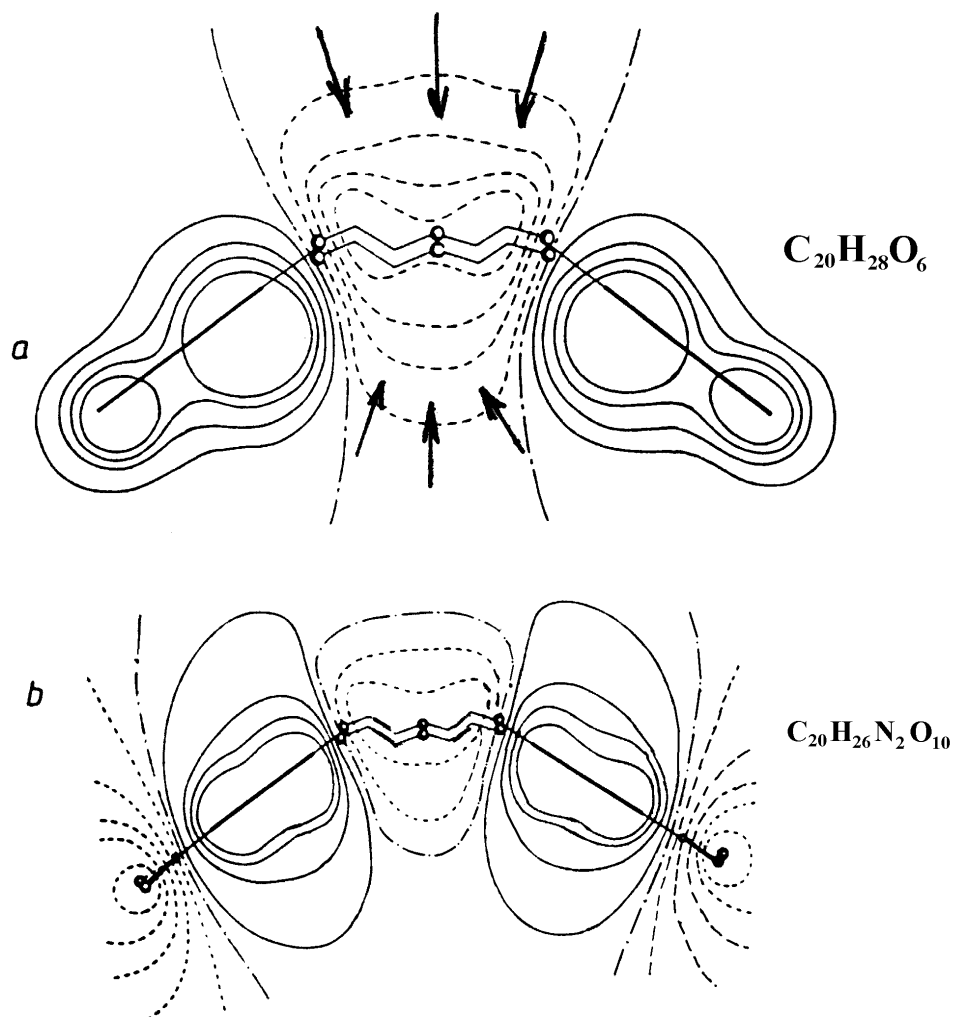


Рис. 14. Молекулярный электростатический потенциал краун-эфиров: дибензо-18-краун-6  $C_{20}H_{28}O_6$  (а) и динитрилдибензо-18-краун-6  $C_{20}H_{26}N_2O_{10}$  (б). Области отрицательного потенциала обозначены пунктирными линиями, положительного потенциала – сплошными линиями, поверхности нулевого потенциала – штрих-пунктирными линиями. Стрелки указывают возможные направления движения положительного иона.

3) В  $\pi$ -электронных системах наблюдается чередование областей отрицательного и положительного МЭП. Сказанное поясняется на примере предреакционного комплекса реакции Дильса-Альдера (рис. 15), в котором

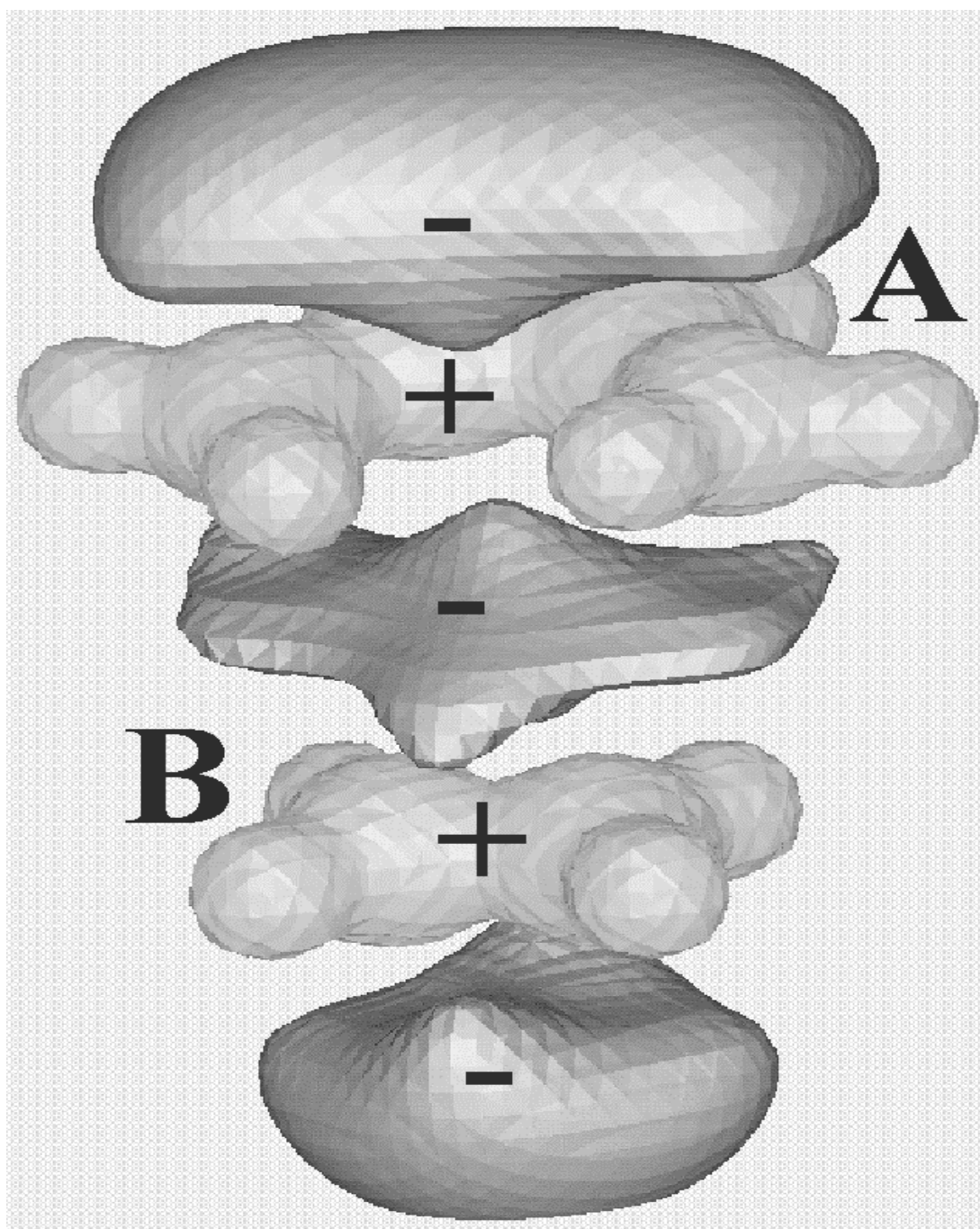


Рис. 15. Молекулярный электростатический потенциал предреакционного комплекса реакции Дильса-Альдера между цис-бутадиеном (А) и этиленом (В). Знаками «+» и «-» указаны положительная и отрицательная области МЭП, соответственно

области положительного МЭП, обозначенные «+», соответствуют  $\sigma$ -, а обозначенные «-» –  $\pi$ -электронным системам цис-бутадиена (А) и этилена (В). Очевидно, не МЭП оказывает решающее влияние на конформацию предреакционного комплекса. Как было отмечено выше, все определяет взаимодействие активных орбиталей. Однако возникающий проигрыш в энергии электростатического взаимодействия объясняет,

почему эта разрешенная по симметрии реакция имеет такой высокий активационный барьер.

Для существенно ионных соединений уже эффективные заряды на атомах в приближении «первого порядка» дают МЭП, пригодный для предсказания направления атаки при взаимодействии. МЭП позволяет оценить только электростатическую составляющую энергии межмолекулярных взаимодействий ( $E_{эл/стат}$ ). Но для корректного определения последней не меньшее значение может иметь, как известно, сумма индукционной (поляризационной) и дисперсионной составляющих ( $E_{инд}$  ( $E_{пол}$ ) +  $E_{дисп}$ ). Оценить эту энергию позволяет рассмотрение взаимодействия граничных МО реагирующих молекул.

### **Метод граничных орбиталей.**

#### **Теория жестких и мягких кислот и оснований**

Метод граничных орбиталей, предложенный Фукуи (1952), определяет относительную реакционную способность соединений по энергии граничных МО: верхней занятой (ВЗМО) нуклеофила или нижней вакантной (НВМО) электрофила [2]. Положительная энергия НВМО определяет нуклеофильные свойства молекулы, отрицательная – электрофильные. Предпочтительные места атаки определяются индексом реакционной способности – граничной плотностью электрона  $f_r$  на атоме  $r$ :

$$f_r = 2 \sum_{\mu \in r} \sum_{\nu \in r} c_{i\mu}^* c_{i\nu} \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} dV, \quad (14)$$

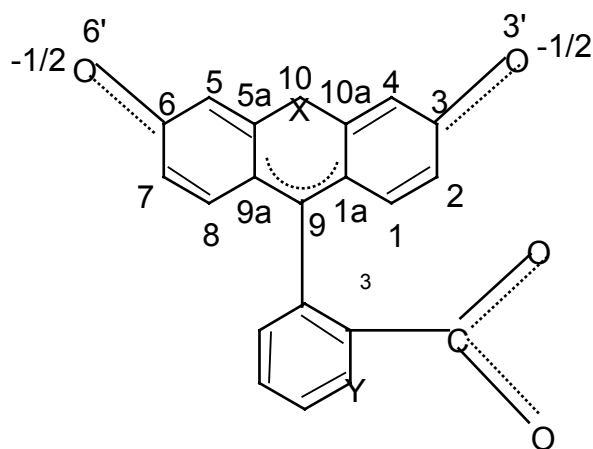
где  $c_{i\mu}$ ,  $c_{i\nu}$  – коэффициенты разложения ВЗМО (НВМО)  $i$  по АО  $\chi_{\mu}$ ,  $\chi_{\nu}$  атома  $r$ .

Все соединения делятся на два больших класса. Региоселективность взаимодействия в одном из них определяются зарядами на атомах  $q_i$ , во втором – граничной плотностью электрона на атоме  $f_r$ .

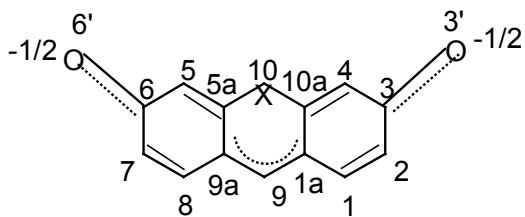
Рассмотрим дианионные формы ксантеновых красителей I–III как комбинацию более простых соединений IV–VII (рис. 16). В последнее время интерес к этим красителям возрос в связи с использованием их дианионов в качестве эффективных сенсibilизаторов фоторазложения воды под действием видимого света, а подобных им систем – в качестве материалов для производства лазеров на красителях. Особый

интерес представляет вопрос о переносимости ИРС соединений IV–VII на дианионные формы ксантовых красителей I–III. Анионы I–V являются нуклеофилами в основном электронном состоянии и электрофилами в электронно-возбужденном состоянии. Независимо от природы гетероатома и карбоксиарильного заместителя (а также при отсутствии последнего) центрами электрофильной атаки соединений I–V в основном электронном состоянии являются атомы углерода  $C^{1a}$ ,  $C^{9a}$  с максимальной плотностью электрона на ВЗМО  $f_C$ ; центром нуклеофильной атаки в электронно-возбужденном состоянии – атом углерода  $C^9$  с максимальной плотностью электрона на НВМО  $f_C$  (Табл. 1). Легко видеть, что граничная плотность электрона  $f_C$  слабо зависит от наличия карбоксиарильного заместителя. При изучении свойств реакционных центров дианионных форм ксантовых красителей I–III можно ограничиться расчетом более простых соединений IV, V.

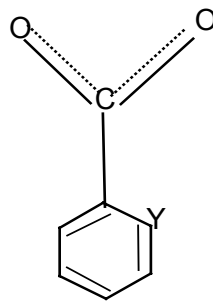
Соединения из двух указанных классов точно соответствуют двум категориям [2], которые были установлены Пирсоном и названы «мягкими» и «жесткими» кислотами и основаниями (как Бренстеда, так и Льюиса). При этом «жесткие» кислоты ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$  и т.д.) должны быстрее реагировать с «жесткими» основаниями ( $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_3$ ,  $RNH_2$  и т.д.), а «мягкие» кислоты – с «мягкими» основаниями.



I – III



IV, V



VI, VII

Рис. 16. Дианионы ксантеновых красителей: **I** 9-(2-карбоксифенил)-3,6-дигидроксиксантилия  $X = O, Y = C$ ; **II** 9-(2-карбоксифенил)-3,6-дигидрокситиоксантилия  $X = S, Y = C$ ; **III** 9-(2-карбоксопиридил)-3,6-дигидроксиксантилия  $X = O, Y = N$ . Анионы **IV** 9Н-3,6-дигидрокситиоксантилия  $X = S$ ; **V** 9Н-3,6-дигидроксиксантилия  $X = O$ ; **VI** 2-карбоксифенила  $Y = C$ ; **VII** 2-карбоксопиридина  $Y = N$ .

Квантовая химия объясняет предпочтительность взаимодействия «мягкий-мягкий» сильным взаимодействием ВЗМО нуклеофила – НВМО электрофила с небольшой разностью энергий и значительной поляризуемостью (рис. 17). Поляризуемость характеризует степень деформации электронной плотности молекулы под действием электростатического поля, создаваемого партнером по реакции. Считается, что высокая поляризуемость обеспечивается значительной удаленностью электронной пары от атомного ядра – большим ионным радиусом. Действительно, все представленные в табл. 1 анионы являются «мягкими» соединениями. Известно, что в фотокаталитических системах выделения водорода из воды в щелочной среде происходит восстановление электронно-возбужденных состояний красителей I–III под действием довольно мягких нуклеофилов – триэтанолamina, фенола, этанола; причем более мягкий триэтаноламин эффективнее, чем два других нуклеофила. Региоселективность взаимодействия этих реагентов определяется вкладом АО в граничные МО, а не распределением зарядов на атомах. Распределением зарядов на атомах контролируются сольватационные эффекты, которые в полярном растворителе могут быть значительны.

Таблица 1

Граничная плотность электрона  $f_r$  (а.е.) на атомах дианионных форм ксантеновых красителей и более простых соединений I–V <sup>\*)</sup>

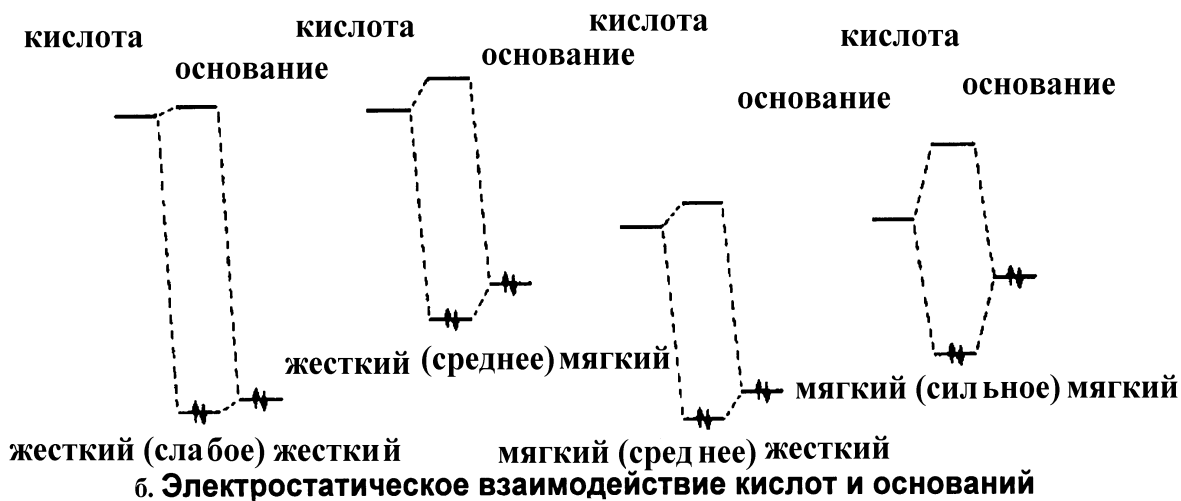
МО <sup>**)</sup>	Атом	I	II	III	IV	V
<b>ВЗМО</b>	<b>C<sup>1a</sup></b>	<b>0.46</b>	<b>0.46</b>	<b>0.46</b>	<b>0.48</b>	<b>0.48</b>
	C <sup>2</sup>	0.19	0.18	0.19	0.19	0.19
	C <sup>3*</sup>	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11
	C <sup>4</sup>	0.21	0.22	0.21	0.21	0.21
<b>НВМО</b>	<b>C<sup>9</sup></b>	<b>0.68</b>	<b>0.65</b>	<b>0.68</b>	<b>0.62</b>	<b>0.66</b>
	C <sup>1</sup>	0.18	0.15	0.18	0.16	0.18
	C <sup>2</sup>	0.10	0.06	0.11	0.09	0.13
	C <sup>10a</sup>	0.11	0.15	0.11	0.11	0.10

<sup>\*)</sup> Химические названия соединений I–V и нумерация атомов даны на рис. 16 ; <sup>\*\*)</sup> Структура граничных МО приведена с учетом наличия в соединениях I–V плоскости симметрии. Атомы с  $f_r < 0.1$  а.е. не указаны.

Предпочтительность взаимодействия «жесткий-жесткий» на первый взгляд не столь очевидна: с точки зрения орбитальных взаимодействий вариант «жесткий-мягкий» энергетически более выгоден. Клопман объяснил предпочтительность взаимодействия «жесткий-жесткий» тем, что жесткие соединения, обладая малым радиусом и незначительной поляризуемостью, являются источниками сильного МЭП. Высокая энергия электростатического взаимодействия компенсирует небольшую стабилизацию предреакционного комплекса за счет взаимодействия граничных МО. Пирсон предложил другое объяснение, полагая, что частичные заряды на атомах жестких соединений больше, чем на атомах «мягких» систем. Отсюда следует предпочтительность взаимодействия «жесткий-жесткий».

Рис. 17. Четыре возможных случая кислотно-основного взаимодействия (в скобках указан тип взаимодействия с точки зрения теории ЖМКО) : а. Граничных МО; б. МЭП кислоты (пунктирная линия) и основания (сплошная линия совпадает с ионным радиусом)

### а. Граничные взаимодействия ВЗМО кислоты и НВМО основания



### б. Электростатическое взаимодействие кислот и оснований



Концепция Пирсона охватывает два различных типа реакций: «контролируемые граничными орбиталями» и «контролируемые зарядом». Реакция считается *орбитально контролируемой*, если основным вкладом в энергию ММВ предреакционного комплекса является  $E_{\text{инд}} (E_{\text{пол}}) + E_{\text{дисп}}$ . В этом случае ВЗМО нуклеофила и НВМО электрофила отделены от других занятых и вакантных МО энергетической щелью не менее 1эВ. Реакция считается *зарядово контролируемой*, если основным вкладом в энергию ММВ предреакционного комплекса является  $E_{\text{эл/стат}}$ . При этом величина энергетической щели, отделяющей ВЗМО нуклеофила и НВМО электрофила от других занятых и вакантных МО гораздо меньше 1 эВ. Так, рассмотренная выше реакция Дильса-Альдера, по крайней мере на начальных стадиях, является зарядово контролируемой, чем и объясняется ее достаточно высокий энергетический барьер. Реакция электрофильного замещения монозамещенных бензолов (рис. 2) на стадиях I, III и IV является зарядово контролируемой, на стадии II – орбитально контролируемой.

Заметим, что поскольку МЭП отражает распределение полной плотности заряда, включающей ядра, а не электронной плотности МО, то он имеет предсказательную силу лишь в отношении реакций, контролируемых распределением зарядов на атомах. Граничная плотность электрона  $f_r$  на атоме  $r$ , напротив, определяет оптимальные места атак лишь в орбитально контролируемых реакциях.

### Абсолютная жесткость и абсолютная мягкость молекулярных систем

Пирсон (1986) ввел в рамках теории МО индексы абсолютных химической «жесткости»  $\eta$  и «мягкости»  $S$  [10]:

$$S = \frac{1}{2\eta},$$

$$\eta = \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{НВМО}} - \epsilon_{\text{ВЗМО}}), \quad (15)$$

где  $\epsilon_{\text{НВМО}}$ ,  $\epsilon_{\text{ВЗМО}}$  – энергия НВМО и ВЗМО соответственно.

Приведенные в табл. 2 значения абсолютной жесткости и мягкости позволяют исследовать влияние природы гетероатома и карбоксиарильного заместителя на реакционную способность и электронный спектр дианионных форм ксантовых красителей. Моделирующие дигидроксиксантилиевый фрагмент красителя анионы IV, V являются мягкими нуклеофилами.

**Таблица 2**

Абсолютная мягкость  $S$  и жесткость  $\eta$  дианионных форм некоторых ксантовых красителей и более простых соединений

Соединение *)	Качественная оценка	Мягкость $S$ , эВ <sup>-1</sup>	Жесткость $\eta$ , эВ
I. Дианион 9-(2-карбоксифенил)-3,6-дигидроксиксантилия	Мягкий	0.154	3.248
II. Дианион 9-(2-карбоксифенил)-3,6-дигидрокситиоксантилия	Мягкий	0.160	3.132
III. Дианион 9-(2-карбоксипиридил)-3,6-дигидроксиксантилия	Мягкий	0.154	3.240
IV. Анион 9Н-3,6-дигидрокситиоксантилия	Мягкий	0.159	3.137
V. Анион 9Н-3,6-дигидроксиксантилия	Мягкий	0.154	3.241
VI. Анион 2-карбоксифенила	Жесткий	0.123	4.057
VII. Анион 2-карбоксипиридина	Жесткий	0.126	3.957

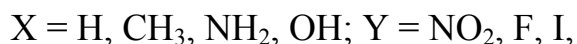
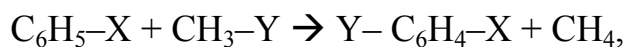


\*) Соединения I–VII представлены на рис. 16.

Модели карбоксиарильных заместителей анионы – VI, VII – жесткие нуклеофилы. Поэтому влияние карбоксиарильного заместителя должно сводиться к электростатическому эффекту. Поскольку оба фрагмента красителя заряжены отрицательно, их сближение должно сопровождаться сильным электростатическим отталкиванием, в результате которого энергии всех занятых и вакантных МО должны повышаться примерно на одинаковую величину. При этом существенного изменения структуры МО происходить не должно (что подтверждается данными табл. 1) и расстояния между энергетическими уровнями должны сохраняться. Действительно, значения  $S$  и  $\eta$  красителей I, III и более простого аниона V, а также красителя II и аниона IV одинаковы. Таким образом, карбоксиарильный заместитель, существенно повышая нуклеофильность красителей I–III, должен мало влиять на их спектр поглощения. Действительно, батохромный (длинноволновый) сдвиг длинноволновой полосы спектра поглощения красителя I по сравнению с более простым анионом V составляет всего 0.054 эВ (5 нм). Замена гетероатома O  $\rightarrow$  S приводит к небольшому уменьшению жесткости  $\eta$  (и увеличению мягкости  $S$ ) красителя II по сравнению с красителем I., что коррелирует с наблюдаемым небольшим 0.09 эВ (18 нм) батохромным сдвигом длинноволновой полосы спектра поглощения красителя II по сравнению с красителем I. Итак, при изучении влияния на свойства дианионных форм ксантеновых красителей I–III как природы гетероатома, так и карбоксиарильного заместителя, можно ограничиться расчетом модельных соединений IV, V и IV – VII, соответственно.

Введение ИРС абсолютных жесткости  $\eta$  и мягкости  $S$  стерло четкую границу между жесткими и мягкими соединениями: каждой системе присущи оба эти свойства (табл. 3). Теперь понятие предпочтительности взаимодействий «жесткий-жесткий» и «мягкий-мягкий» заменяются понятием предпочтительности взаимодействий соединений электрофильной и нуклеофильной природы с близкими значениями  $\eta$  и  $S$ .

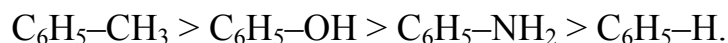
Так, согласно значениям  $S$  и  $\eta$  в реакции электрофильного замещения у ароматического углерода :



реакционная способность электрофильных молекул  $\text{CH}_3\text{-Y}$  будет возрастать в ряду повышения мягкости:



а нуклеофильных молекул  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-X}$  – в ряду увеличения жесткости:



**Таблица 3**

Абсолютные мягкость  $S$  и жесткость  $\eta$  некоторых органических соединений алифатической и ароматической природы

Молекула	$S$	$\eta$
<b>НУКЛЕОФИЛЫ</b>		
$\text{CH}_3\text{-H}$	0.055	9.127
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	0.070	7.135
$\text{CH}_3\text{-OH}$	0.066	7.526
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$	0.105	4.762
$\text{H-C}_6\text{H}_5$	0.140	3.579
$\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	0.110	4.537
$\text{OH-C}_6\text{H}_5$	0.110	4.567
<b>ЭЛЕКТРОФИЛЫ</b>		
$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	0.090	5.585
$\text{CH}_3\text{-F}$	0.061	8.251
$\text{CH}_3\text{-I}$	0.088	5.691
$\text{I-C}_6\text{H}_5$	3.831	0.261
$\text{F-C}_6\text{H}_5$	0.444	1.126
$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	0.965	0.518
$\text{CN-C}_6\text{H}_5$	0.536	0.933

### Функции Фукуи

Абсолютные жесткость  $\eta$  и мягкость  $S$  связаны с локальной жесткостью  $h(\mathbf{r})$  и локальной мягкостью  $s(\mathbf{r})$  функцией Фукуи  $f(\mathbf{r})$  [10]:

$$s(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) S,$$

$$\eta(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}). \quad (16)$$

Согласно определению Парра и Янга *функциями Фукуи* называются функции, определяющие локальные изменения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  при увеличении  $f^+(\mathbf{r})$  или уменьшении  $f^-(\mathbf{r})$  числа электронов в системе :

$$\begin{aligned} f^+(\mathbf{r}) &= \rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0}(\mathbf{r}), \\ f^-(\mathbf{r}) &= \rho_{N_0}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0-1}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (17)$$

Использование карт функций Фукуи для определения наиболее предпочтительных мест электрофильной, нуклеофильной и радикальной атак на примере молекулы  $\text{H}_2\text{CO}$  представлено на рис.18. Наиболее предпочтительным центром нуклеофильной атаки является атом углерода, которому соответствует глобальный максимум функции Фукуи  $f^+(\mathbf{r})$ , а электрофильной и радикальной атак – атом кислорода, которому соответствуют глобальные максимумы функции Фукуи  $f^-(\mathbf{r})$  и функции Фукуи  $f^0(\mathbf{r}) = (f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r}))/2$ , соответственно.

На рис. 19 представлены характеристики нуклеофильных свойств молекул монозамещенных бензолов на примере молекулы бензальдегида  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$  – карты функции Фукуи  $f^-(\mathbf{r})$  и МЭП в плоскостях 1 и 2. Плоскости 1 и 2 (левая часть рис. 19, а) перпендикулярны плоскости ароматического кольца и проходят через атомы углерода в пара (p)- и мета (m)-положениях по отношению к заместителю X (плоскость 1) и в мета (m)- и орто (o)-положениях (плоскость 2). На карте функции Фукуи  $f^-(\mathbf{r})$  контуры соединяют точки с одинаковыми значениями функции  $f^-(\mathbf{r})$  : жирные линии –  $f^-(\mathbf{r}) = 0$ , отрицательные значения  $f^-(\mathbf{r})$  уменьшаются, а положительные увеличиваются с интервалом между контурами 0.002 (рис. 19, б). На карте МЭП контуры соединяют точки с одинаковыми значениями МЭП : жирные линии – МЭП = 0, отрицательные значения МЭП уменьшаются с интервалом между контурами 0.002, положительные – увеличиваются с интервалом между контурами 0.5. Согласно карте функции Фукуи (рис. 19, б) электрофильная атака возможна по атомам углерода в мета- (m) и орто-положениях (o) по отношению к заместителю  $X = \text{CHO}$ , где значения функции  $f^-(\mathbf{r})$  положительны. Мета-положение, более предпочтительно, так как здесь плотность контуров больше. Электрофильная атака по атому углерода в пара-положении (p) существенно затруднена : значения функции  $f^-(\mathbf{r})$  в области атома p отрицательны. Теоретическая оценка относительной предпочтительности реакционных центров  $m > o \gg p$  полностью совпадает с экспериментальной. Согласно карте МЭП (рис. 19, в) относительная активность реакционных центров  $m \gg p > o$  для атомов углерода в пара-

и

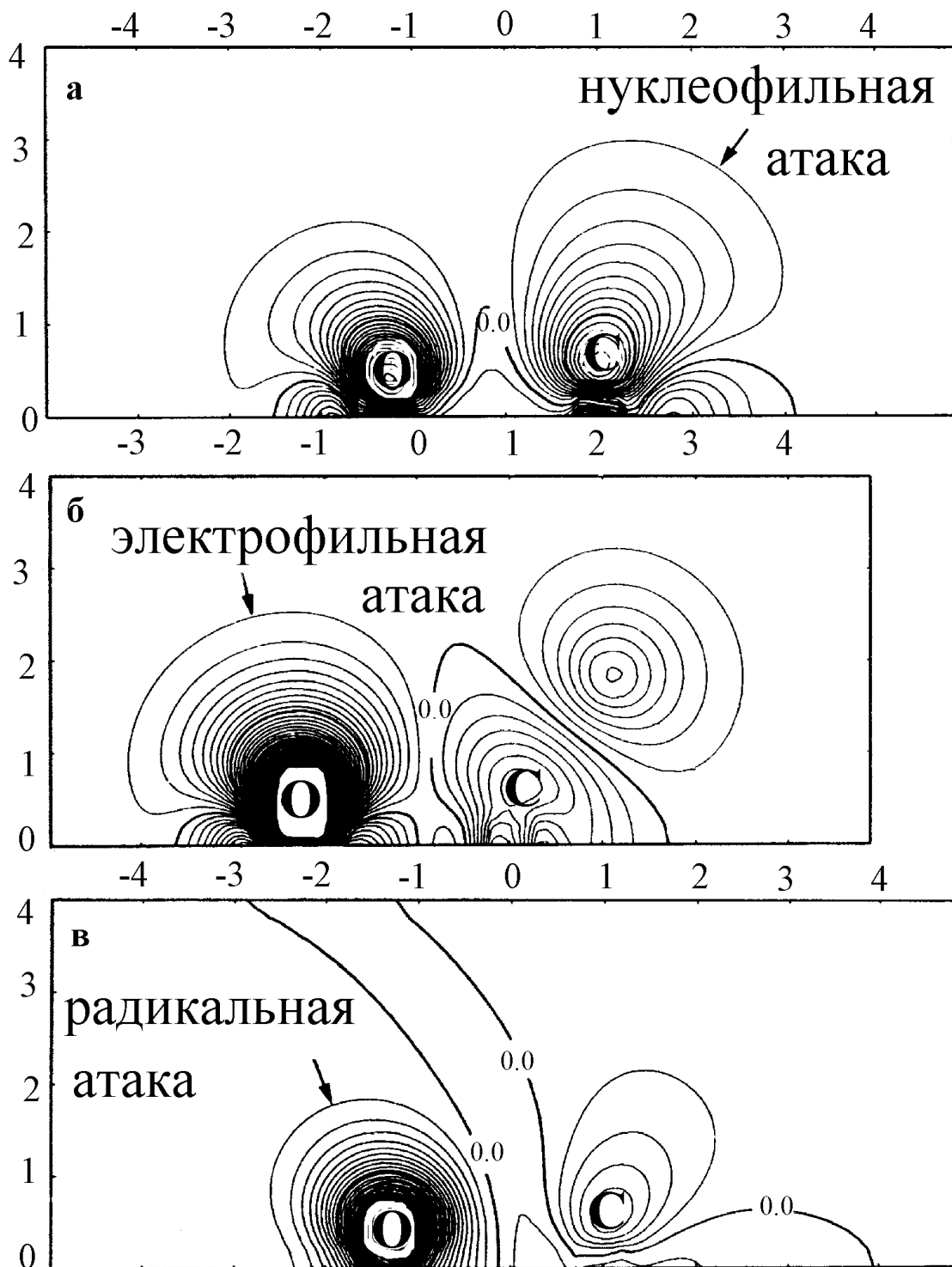


Рис. 18. Контурная карта функции Фукуи для молекулы  $\text{H}_2\text{CO}$  (интервал между контурами 0.005 а.е.) :  $f^+(\mathbf{r})$  в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы  $\text{H}_2\text{CO}$  (а) ;  $f^-(\mathbf{r})$  в плоскости молекулы  $\text{H}_2\text{CO}$  (б) ;  $f^0(\mathbf{r})$  в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы  $\text{H}_2\text{CO}$  (в). Координата атома углерода на оси абсцисс 1.015 а.е., атома кислорода  $-1.27$  а.е.

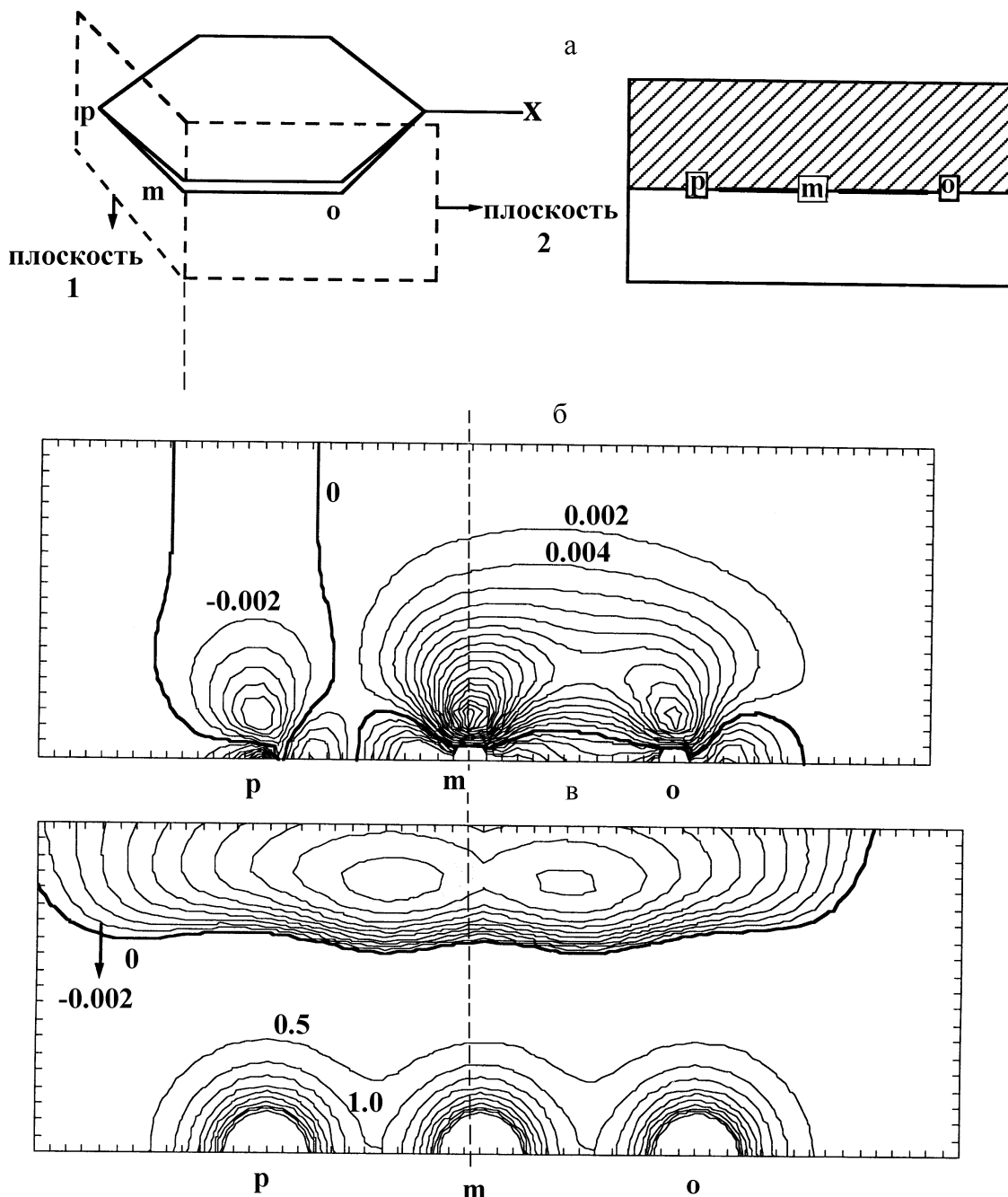


Рис. 19. Функция Фукуи и МЭП в молекулах монозамещенных бензолов: а. Схематический вид контурной карты функции Фукуи и МЭП (справа) получен совмещением сечений плоскостями 1 и 2 (слева); б. Контурная карта функции Фукуи  $f^-(r)$  молекулы  $C_6H_5-CHO$  в плоскостях 1 и 2; в. Контурная карта МЭП молекулы  $C_6H_5-CHO$  в плоскостях 1 и 2.

орто-положениях (р и о) противоречит экспериментальной оценке. Очевидно, молекула бензальдегида является мягким соединением. Ее реакционную способность предсказывает карта функции Фукуи (рис. 19, б).

### Валентность атома и порядок связи

Реакционную способность молекул с давних пор было принято характеризовать такими статическими ИРС, как валентность атомов и кратность связей. В квантовой химии соответствующие индексы валентности  $V_A$ , порядка связи по Коулсону  $P_{AB}$  или по Вайбергу  $I_{AB}$  определяются структурой МО  $\mu$  и  $\nu$  атомов А и В, точнее произведениями диагональных и недиагональных элементов матрицы зарядов и порядков связей  $P_{\mu\nu}$  и матрицы интегралов перекрывания  $S_{\mu\nu}$ :

$$P_{AB} = \sum_{\mu \in A, \nu \in B} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad \dots$$

$$I_{AB} = \sum_{\mu \in A, \nu \in B} |P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}|^2 \quad (11)$$

$$V_A = \sum_{B \neq A} P_{AB} \quad (12)$$

Индексы связей сохраняют свои значения при отклонении длины связи от равновесной. Например, индексы связей СС в молекулах этана, этилена и ацетилена при варьировании равновесной длины связи от ординарной до тройной сохраняют близость к значениям соответственно 1.0, 2.0, 3.0 (табл. 4).

**Таблица 4**

Индексы Вайберга  $I_{CC}$ , вычисленные при межатомных расстояниях, равных равновесным длинам связей  $R_{CC}$  в молекулах этана, этилена и ацетилена.

Молекула	$R_{CC} = 1.52 \text{ \AA}$	$R_{CC} = 1.34 \text{ \AA}$	$R_{CC} = 1.20 \text{ \AA}$
$H_3C-CH_3$	0.99	1.03	1.07
$H_2C=CH_2$	1.95	1.99	2.02
$HC \equiv CH$	2.91	2.94	2.96

Важной особенностью индексов  $V_A$ ,  $P_{AB}$ ,  $I_{AB}$  является их инвариантность относительно унитарного преобразования базисных орбиталей.

### Энергия диссоциации химической связи в молекулярной системе

Недавно при анализе колебаний молекул был предложен новый ИРС – энергия активации реакции разрыва химической связи (табл. 5). При феноменологическом изучении взаимодействий молекул с поверхностью металла [11] оказалось, что

потенциал взаимодействия хорошо аппроксимируется потенциалом Морза с параметрами  $D_e$  и  $a$ :

$$V(\mathbf{r}) = D_e [1 - \exp(-a\mathbf{r})]^2, \quad (18)$$

где  $\mathbf{r}$  – координата смещения атома из положения равновесия.

При использовании эффективного оператора энергии ангармонической колебательной задачи был введен индекс реакционной способности  $D$ , который для каждой валентной связи в молекулярной системе рассчитывается как параметр  $D_e$  потенциала Морза с поправкой на энергию нулевых колебаний:

$$D = D_e - E_{\text{нк}}, \quad (19)$$

Теоретические и экспериментальные оценки энергии связи  $CY$  в молекулах вида  $YCX_3$  представлены в табл. 5: они находятся в весьма удовлетворительном согласии.

В случае связей, локализованных в квантово-химическом смысле, при диссоциации по которым симметрия системы сохраняется, индекс реакционной способности  $D$  совпадает по величине с энергией активации разрыва этой связи и предоставляет возможность оценки последней из колебательного спектра молекулы. Этот индекс реакционной способности развивает направление, связанное с расчетами в приближении реагирующей молекулы индексов энергии активации и теплового эффекта химической реакции, которые подробно рассмотрены выше.

**Таблица 5**

Индекс реакционной способности  $D$  на основе потенциала Морза и экспериментальные значения  $D_3$  энергии связей  $CY$  в молекулах  $YCX_3$ .

Параметры <sup>*)</sup>	$DCCl_3$	$HCCL_3$	$HCF_3$	$ClCF_3$	$ICF_3$
$D_e, \text{см}^{-1}$	32437.2	30675.3	38660.0	30500.0	19393.4
$E_{\text{нк}}, \text{см}^{-1}$	1137.4	1487.3	1535.1	267.1	166.8
$D, \text{кДж/моль}$	374.5	349.2	444.2	361.7	230.0
$D_3, \text{кДж/моль}$	$369.2 \pm 7^{**)}$	358.2	$446.4 \pm 4.2$	$360.2 \pm 3.3$	231.5

<sup>\*)</sup>  $D_e$  – параметр потенциала Морза,  $E_{\text{нк}}$  – энергия нулевых колебаний осциллятора  $CH$  ( $CD$ ).  $1 \text{ см}^{-1} = 1.1964807 \cdot 10^{-2} \text{ кДж/моль}$ ; <sup>\*\*)</sup> Увеличение энергии связи в молекуле  $(CH_3)_3SiH$  при изотопном замещении  $H \rightarrow D$  плюс  $D_3$  ( $HCCL_3$ ).

**Орбитальные модели взаимодействия молекул с поверхностью.**

**Хемосорбция**

Хемосорбцией (локализованной адсорбцией) называется процесс образования химической связи между молекулярной системой адсорбата и поверхностью твердого тела, кинетика которого описывается теорией абсолютных скоростей химических реакций (см. (2)). Чтобы описать хемосорбцию необходимо создать адекватную квантово-химическую модель, в качестве которой естественно использовать модель молекулярного кластера [11]. Параметры этой модели могут сравниваться с экспериментальными величинами, полученными методами кинетики и термохимии с использованием уравнений (3) – (7) или метода индексов реакционной способности. Кластер состоит из частицы адсорбата и некоторого количества частиц адсорбента, для которых решаются уравнения Хартри-Фока-Рутана. Когда этот подход был предложен (1980-1983), состояние вычислительной техники позволяло рассчитать кластеры, состоящие всего из 5-10 атомов адсорбента. На столь малых кластерах не удавалось добиться сходимости результатов с ростом их размера и воспроизвести структурные и энергетические характеристики твердого тела (например, энергию уровня Ферми – аналога ВЗМО в твердом теле). Поэтому был сделан вывод, что кластерная модель не обеспечивает плавный переход от кластера к твердому телу, а следовательно, она непригодна и для расчета хемосорбции на его поверхности. В середине 80-х годов было, однако, установлено, что осцилляции энергии хемосорбции с ростом размера кластера объясняются наличием на границе кластера оборванных связей. Достаточно их «насытить», чтобы уже на небольших кластерах (10-20 атомов) добиться не только сходимости энергии хемосорбции, но и согласия ее величины с экспериментом. Отсюда вывод: адсорбционная связь имеет локализованный характер. Основным фактором, определяющим ее энергию, является перекрытие между орбиталями адсорбата и небольшого числа атомов на поверхности адсорбента. Расчеты хемосорбции атома водорода на поверхности никеля показали, что добавление или изъятие 1 электрона приводит к сдвигу уровня Ферми на 7 эВ и к изменению энергии хемосорбции лишь на 0.1 эВ. Можно полагать, что энергия уровня Ферми твердого тела не оказывает существенного влияния на энергию хемосорбции.

Развитие в последние годы новых экспериментальных методов – электронной спектроскопии высокого разрешения (до  $10^{-15}$  с), получения ультравысокого вакуума (для обеспечения чистоты эксперимента и высокой точности измерений), выращивания практически бездефектных монокристаллов – стимулировало интенсивные квантово-



химические исследования хемосорбции. Оказалось, что даже расчеты в ограниченных базисах (например, 3-21G) кластеров из нескольких сотен атомов достаточны для воспроизведения энергии уровня Ферми в ионных кристаллах. Так, была рассчитана адсорбция малых молекул ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) на поверхности ионных монокристаллов  $\text{NaCl}$ . Кластер содержал одну или несколько молекул адсорбата и 200-300 ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

Поиск недорогого и эффективного подхода к изучению хемосорбции привел к феноменологическому методу ВОС-МР (нормировка порядка связи – потенциал Морза) для исследования хемосорбции атомов и молекул на поверхности металла. В основе метода лежат следующие четыре приближения:

- энергия любого двухцентрового связывающего взаимодействия описывается потенциалом Морза (18). Двухцентровый порядок связи равен экспоненциальному члену потенциала Морза  $\chi = \exp(-ar)$ ;
- полный порядок связи объединенной системы из атомов частицы адсорбата и атомов на поверхности металла, с которыми образуются адсорбционные связи, нормирован на 1;
- приближение аддитивности связей;
- приближение ближайших соседей.

При этом было выявлено высокое качество описания связей между атомами потенциалом Морза. Метод ВОС-МР позволил адекватно интерпретировать хемосорбцию атомов на поверхности переходных металлов при малой степени покрытия. Энергетические характеристики хемосорбции молекул и многоатомных радикалов могут получаться в худшем согласии с экспериментом. Этот результат можно существенно улучшить путем введения многочастичного оператора энергии для колебательной задачи. Результатом приложения оператора энергии на основе потенциала Морза явилось введение нового индекса реакционной способности  $D$  (19).

### **Квантовая химия каталитических реакций**

Квантовая химия не предлагает для изучения гомогенного катализа принципиально новых методов, отличных от описанных выше. Некоторая специфика, тем не менее, существует. Она связана с тем, входит или нет молекула катализатора в

переходное состояние химической реакции. В первом случае речь идет о наиболее эффективных разновидностях гомогенного катализа, например о таутомерном бифункциональном катализе. Необходимо рассчитать супермолекулу, состоящую из молекул исходных веществ и молекулы катализатора во всех особых точках ППЭ. При этом особое внимание следует уделять тому, к каким изменениям энергетических характеристик и индексов реакционной способности привело изменение структуры переходного состояния, пред- и послереакционных комплексов химической реакции в результате катализа. Учет каталитического влияния растворителя и твердотельной матрицы, когда их молекулы не входят в переходное состояние химической реакции, описан выше.

### Литература

1. Флениген М., Коморницки Э., Мак-Ивер Дж. // Полуэмпирические методы расчета электронной структуры./ под ред. Дж. Сигала, Т. 2. – М. : Мир, 1980. С. 5-64.
2. Л. Салем. Электроны в химических реакциях. – М. : Мир. – 1985 – 288 с.
3. Физическая химия. В 2 кн. Кн 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учеб. для вузов/ К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.; Под ред. К.С. Краснова – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк. – 1995– 319 с.
4. Г.М. Жидомиров, А.А. Багатурьянц, А.И. Абронин Прикладная квантовая химия. – М. : Химия. – 1979 – 295 с.
5. Никитин Е.Е., Уманский С.Я.// Современные проблемы квантовой химии/ под ред. А.В. Тулуба, М.Э. Веселова – Л.: Наука – 1991 – 264 с.
6. В. И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. – М. : Химия. – 1986 – 246 с.
7. В. И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. Теория строения молекул. / Серия “Учебники и учебные пособия”. Ростов-на-Дону : Феникс. – 1997 – 560 с.
8. A. Szabo, N.S. Ostlund Modern Quantum Chemistry. Mineola, N. Y.: Dover Pub. Inc. – 1996 – 450 p.
9. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.J.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, A.Montgomery// J.Comput.Chem. 1993. V. 14 N 11. P. 1347-1363.
10. Geerlings P., Langenaeker W., De Proft F., Baeten A. // Molecular electrostatic potentials: concepts and applications. / J.S. Murrau, K. Sen Eds. / Theoretical and computational chemistry, Vol. 3. 1996. Amsterdam, Lausanne, N. Y., Oxford, Shannon, Tokyo : Elsevier Sci. B. V. P. 587-617.
11. Metal-surface reaction energetics. Theory and applications to heterogeneous catalysis, chemisorption and surface diffusion. / Ed. Shustorovich E. N. Y.– 1991 – 232 p.