

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО

К.Я. Бурштейн П.П. Шорыгин

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ
РАСЧЕТЫ
в органической химии
и молекулярной спектроскопии**

Ответственный редактор
доктор химических наук М.В. Базилевский

Москва "НАУКА"
1989

УДК 530.145:(547+543.42)

Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии/ К. Я. Бурштейн, П.П. Шорыгин. - М.: Наука, 1989. 104с. - ISBN 5-02-001321-8.

В книге представлены квантовохимические расчеты поверхностей потенциальной энергии органических реакций, геометрии и относительной стабильности короткоживущих промежуточных продуктов и переходных состояний. Рассмотрен учет сольватации растворов в квантовохимических расчетах. Показано, как применяются квантовохимические расчеты для определения спектрохимических параметров молекул. Основное внимание уделено анализу точности расчетов.

Книга предназначена для специалистов в области органической и физической химии, спектроскопии.

Табл. 25. Ил. 13. Библиогр.: 225 назв.

Рецензенты; доктора химических наук И.А. Абронин, Н.Д. Чувылкин
Редактор Я. Г. Явкина

Quantum chemical calculations in organic chemistry and molecular spectroscopy / K.Ya. Burshtein, P.P. Shorygin. — Moscow: Nauka Publ, 1989. — 104 p.

This book shows that quantum chemical calculations are possible to predict and account for "chemical" behavior. It is mainly concerned with the applications of the molecular orbital theory to structural, thermodynamic, and kinetic properties of molecules as well as molecular spectroscopy. It may serve as an entry to this field and may be recommended to all who are interested in chemical reactivity. It gains insight to the strengths and weaknesses of the both semiempirical and ab initio computational methods and gives anyone a good start in this field. Tabl. 25. Il. 13. Bibliogr.: 225 ret.

ПРЕДИСЛОВИЕ

1970 - 1980-е годы были временем очень быстрого развития вычислительных методов квантовой химии. В результате появилась возможность рассчитывать геометрию и оценивать стабильность промежуточных продуктов и переходных состояний, а также вычислять профили поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции. Экспериментальное получение подобной информации для большинства реакций связано с преодолением значительных трудностей, вызванных многостадийным характером процессов, синхронным протеканием отдельных элементарных стадий и очень малым временем жизни промежуточных продуктов. Развитие вычислительных методов квантовой химии и появление быстродействующих ЭВМ позволили рассчитывать многие характеристики органических соединений, в том числе и нестабильных, а также переходных состояний. Точность этих расчетов получается вполне удовлетворительной по термохимическим стандартам. Поэтому квантовохимические расчеты в настоящее время используются в качестве одного из физико-химических методов исследования для получения данных, необходимых для установления механизмов сложных органических реакций.

Перечисленные выше вопросы рассматривались в ряде монографий [1, 2]. Однако со времени их издания прошло много лет, а квантовая химия развивалась так быстро (разрабатывались более совершенные вычислительные методы, исследовались их области применения), что любая монография устаревала буквально за два-три года.

К середине 1980-х годов прогресс в области разработки новых методов замедлился и центр тяжести квантовохимических работ сместился в область приложений. Поэтому, с нашей точки зрения, появилась необходимость в написании книги, предназначенной для широкого круга химиков-органиков и спектроскопистов, в которой были бы рассмотрены возможности современных квантовохимических методов и пути их использования в органической химии.

Настоящая книга написана на основе нашего опыта проведения совместных работ с синтетическими лабораториями Института органической химии им. Н.Д. Зелинского АН СССР. В ней показано, как квантовохимические расчеты могут помочь химикам-экспериментаторам при установлении структуры и изучении реакционной способности органических соединений. В отличие от книг других авторов на эту тему мы сократили до минимума описание математического аппарата квантовой химии, так как при решении прикладных задач готовыми программами пользуются как приборами, не интересуясь их внутренним устройством. Такое изложение делает книгу доступной широкому кругу химиков-органиков и спектроскопистов.

Основное внимание в книге уделено вопросам, которые встают перед исследователем при решении прикладных задач, а именно: а) выбору методики проведения квантовохимических расчетов по готовым программам; б) точности, с которой современные квантовохимические методы позволяют рассчитать термодинамические и спектроскопические параметры органических молекул и переходных состояний; в) практике применения результатов квантовохимических расчетов и современных представлений теории молекулярных орбиталей в тонком органическом синтезе и в физико-химических исследованиях строения молекул. На ряде примеров показано, на-

сколько эффективно комплексное использование результатов квантовохимических расчетов и эксперимента при изучении строения и реакционной способности органических соединений.

Мы не ставили цели дать исчерпывающий обзор прикладных квантовохимических работ. Их опубликовано очень много. Квантовохимические расчеты все чаще и чаще используют в экспериментальных исследованиях, но каждая из них представляет интерес лишь для узкого круга специалистов в своей области органической химии или молекулярной спектроскопии.

В книге основное внимание сосредоточено на характеристике наиболее широко распространенных подходов к решению прикладных задач методами квантовой химии по готовым программам, которые теперь имеются почти во всех институтах химического профиля. Химики, занимающиеся тонким органическим синтезом, и специалисты в области молекулярной спектроскопии найдут в ней всю необходимую информацию для того, чтобы научиться использовать результаты квантовохимических расчетов при анализе своих экспериментальных данных.

Авторы

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АО - атомная орбиталь

МО - молекулярная орбиталь

ЛКАО - линейная комбинация атомных орбиталей

МО ЛКАО - молекулярные орбитали, представленные в виде линейных комбинаций атомных орбиталей

ССП — самосогласованное поле

ППЭ — поверхность потенциальной энергии

Сокращенные названия приближений

ППДП — полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (в зарубежной литературе CNDO)

ЧПДП — частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (в зарубежной литературе INDO)

ПДДП — пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием (в зарубежной литературе NDDO)

Сокращенные названия полуэмпирических методов

ППДП/2 — полуэмпирический метод, предложенный Поплом, Сантри и Сегалом, в котором использовано приближение ППДП, второй вариант (первый вариант этого метода в настоящее время не используется)

ЧПДП — аналогичный метод, в котором использовано приближение ЧПДП

ППДП/БУ — полуэмпирический метод, предложенный Бойдом и Уайтхедом, в котором использовано приближение ППДП

МЧПДП/, МЧПДП/2, МЧПДП/3 — три модифицированных варианта метода ЧПДП, предложенных Дьюаром с сотрудниками

МПДП — полуэмпирический метод, разработанный Дьюаром с сотрудниками, в котором использовано приближение ПДДП

МПДП/Н — модифицированный вариант метода МПДП для расчетов параметров систем с водородными связями

АМ1 — новый вариант метода МПДП, разработанный Дьюаром с сотрудниками

Сокращенные названия неэмпирических методов

ОСТ-3ГФ — расчет методом ССП с использованием базиса слейтеровского типа, каждая слейтеровская орбиталь аппроксимирована набором из трех гауссовых функций

3-21ГФ; 4-31ГФ; 6-31ГФ — расчеты методом ССП с использованием валентно-расщепленных базисов, в которых каждая слейтеровская орбиталь для электронов внутренних оболочек аппроксимирована набором из трех, четырех или шести гауссовых функций, а каждая валентная слейтеровская орбиталь — двумя наборами гауссовых функций

6-31ГФ* — расчет методом ССП с использованием базиса 6-31ГФ, в который дополнительно включены *d*-орбитали для всех тяжелых атомов

6-31ГФ** — расчет методом ССП с использованием базиса 6-31ГФ*, в который дополнительно включены *p*-орбитали для атомов водорода

Сокращенные названия методов учета электронной корреляции

КВ — метод конфигурационного взаимодействия

IEPA — приближение независимых электронных пар

CEPA — приближение связанных электронных пар

ВВЕДЕНИЕ

Квантовая механика и статистическая физика в принципе позволяют дать исчерпывающее объяснение любым экспериментальным данным о реакционной способности органических соединений и предсказать возможные направления реакций. Однако для реализации этих возможностей необходимо располагать очень мощными ЭВМ и достаточно точными вычислительными методами. За последние годы в этих областях был достигнут существенный прогресс. Химические институты получили возможность широко использовать быстродействующие ЭВМ, а благодаря быстрому развитию квантовой химии были разработаны достаточно эффективные полуэмпирические и неэмпирические варианты метода молекулярных орбиталей (МО), которые можно использовать для изучения реакционной способности больших молекул, представляющих интерес не только для органической химии, но даже для биохимии. С их помощью удастся установить, какие факторы определяют направление и относительный выход продуктов реакции, а также получить недоступную для эксперимента информацию о геометрии и электронной структуре переходных состояний. Однако в условиях многообразия и неравноценности квантовохимических методов представляется целесообразным охарактеризовать конкретные возможности каждого из них, отметить преимущества и недостатки и оценить перспективы развития путей их применения в органической химии.

Подробное описание теории МО можно найти в целом ряде монографий (см., например, [1, 2]). Однако при проведении прикладных квантовохимических расчетов нет необходимости углубляться в изучение ее основ. Необходимо иметь лишь общее представление о теории МО, уметь пользоваться квантовохимическими программами и научиться извлекать полезную информацию из результатов расчета. Поэтому в настоящем разделе дано лишь краткое описание теории МО и расшифрованы сокращенные названия методов, которые наиболее широко используются в отечественной и зарубежной литературе в области органической химии.

В основе современной квантовой химии лежит уравнение Шрёдингера для стационарных состояний. Его обычно решают в адиабатическом приближении, т.е. в предположении, что ядерную и электронную волновые функции можно разделить и решать уравнения для движения ядер и электронов отдельно. В этом приближении уравнение Шрёдингера для электронной волновой функции записывается следующим образом:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

где $\hat{H}$ — гамильтониан системы, т.е. сумма операторов кинетической и потенциальной энергий; $\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ — волновая функция для системы из n частиц, которая зависит от их расположения в пространстве и спинов; E — полная электронная энергия. Однако точно решить это уравнение удастся лишь в случае одноэлектронных систем. Поэтому в квантовохимических расчетах используются приближенные методы. Среди них наиболее широкое распространение получил метод Хартри—Фока [1, 2], или метод самосогласованного поля (ССП). В этом методе полагается, что каждый электрон движется в поле атомных ядер, положение которых фиксировано в пространстве, и в эффективном (усредненном) поле других электронов. Многоэлектронную волновую функцию ищут в виде антисимметризованного произведения спин-орбиталей, т.е. од-

ноэлектронных МО $\varphi_i(\mu)$, умноженных на спиновые волновые функции α или β соответствующего электрона:

$$\Psi = A \det[\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(1')\beta(1')\dots\varphi_n(n')\beta(n')], \quad (2)$$

где $2n$ — число электронов в молекуле; μ — номер электрона. Значение коэффициента A определяется условием нормировки $|\Psi|^2$ к единице. В приближении Хартри—Фока уравнение Шрёдингера переходит в систему интегрально-дифференциальных уравнений для движения каждого отдельного электрона:

$$F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (3)$$

где F — фокиан (гамильтониан в приближении ССП), ε_i — энергии МО.

Молекулярные орбитали $\varphi_i(\mu)$ обычно ищут в виде линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) $\chi_i(\mu)$

$$\varphi_m(\mu) = \sum C_{mi} \chi_i(\mu), \quad (4)$$

где C_{mi} — искомые коэффициенты.

Таким образом, совокупность атомных орбиталей (АО) χ_i является физически наглядным базисом для построения молекулярной волновой функции φ_m . Обычно количество базисных АО недостаточно велико, т.е. базис является неполным. Основное требование к неполному базисному набору АО заключается в том, чтобы он мог достаточно точно передать распределение электронной плотности в молекуле, т.е. базис должен быть достаточно сбалансированным. К сожалению, на практике выполнить это условие бывает трудно. Атомные орбитали хорошо аппроксимируют распределение электронной плотности в изолированных атомах, но их использование при расчетах волновых функций молекул может приводить к погрешностям, связанным с неспособностью передать некоторые особенности изменения электронного распределения при образовании валентных связей. Поэтому в случае молекул приходится расширять атомные базисные наборы χ_i путем включения в них дополнительных функций.

Для определения коэффициентов C_{mi} используется вариационная процедура минимизации полной электронной энергии молекулы E . Рутан показал [3], что коэффициенты C_{mi} , соответствующие минимальной величине, могут быть определены из следующей системы уравнений:

$$\sum_j (F_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_{mj} = 0, \quad (5)$$

где

$$F_{ij} = F'_{ij} + \sum_{k,l} P_{kl} (\langle ij | kl \rangle - \frac{1}{2} \langle ik | jl \rangle); \text{ условие нормировки } \sum_{i,j} C_{mi} C_{nj} C_{ij} = \begin{cases} 1, m = n \\ 0, m \neq n \end{cases}$$

Суммирование ведется по всем базисным орбиталям χ_i, χ_j, χ_k и χ_l ;

S_{ij} — интервал перекрывания АО χ_i и χ_j , F'_{ij} — матричный элемент одноэлектронного гамильтониана, в который включены кинетическая энергия электронов и энергия взаимодействия электронов и атомных ядер; P_{kl} — матрица зарядов и порядков связей; $\langle ij | kl \rangle$ — интеграл кулоновского взаимодействия двух электронов:

$$\langle ij | kl \rangle = \iint \chi_i(\mu) \chi_j(\mu) (1/r_{\mu\alpha}) \chi_k(\alpha) \chi_l(\alpha) d\tau_\mu dr. \quad (6)$$

В этом выражении интегрирование производится по всему пространству декартовых координат: $r_{\mu\alpha}$ — расстояние между электронами μ и α .

Для решения нелинейной системы уравнений (5) применяется метод самосогла-

сования, в котором в качестве нулевого приближения берется совокупность коэффициентов C_{mi} , причем выбор их может быть довольно произвольным. По коэффициентам нулевого приближения строят матрицу F_{ij} ; по ней, решая уравнения (5), находят набор коэффициентов C_{mi} , который используют для построения новой матрицы F_{ij} и т.д., пока матричные элементы F_{ij} и коэффициенты C_{mi} не перестанут изменяться.

На практике обычно пользуются как полуэмпирическими, так и неэмпирическими методами. Они различаются методикой вычисления матричных элементов, описывающих взаимодействие электронов между собой и электронов и атомных ядер в уравнениях (5). В полуэмпирических методах для этой цели используются приближенные эмпирические формулы и известные из эксперимента параметры атомов. В неэмпирических методах проводится непосредственный аналитический расчет матричных элементов. Для неспециалиста название "неэмпирический" является синонимом слова "точный", но в действительности это не так. Неэмпирические методы также являются приближенными, прежде всего из-за неполноты использованного базиса. Большинство неэмпирических расчетов проводят в базисах небольшого и среднего размеров. Это вносит существенную ошибку в результаты расчета, так как такие базисные наборы не могут передать некоторые особенности распределения электронной плотности в молекулах. В результате все без исключения параметры молекул вычисляются с некоторой ошибкой. Было бы желательно (хотя на практике это сделать очень трудно из-за больших затрат машинного времени) использовать достаточно большие базисы, которые обеспечивают выход на так называемый хартри-фоковский предел, когда дальнейшее увеличение числа базисных орбиталей не влияет на полученные результаты. Но даже в этом случае мы найдем не точное решение уравнения Шрёдингера, а лишь его решение в приближении Хартри-Фока. Для получения точного решения уравнения Шрёдингера необходимо еще учесть электронную корреляцию (см. ниже).

Полуэмпирические расчеты в настоящее время чаще всего проводят в валентных приближениях ППДП, ЧПДП и ПДДП [4].

В перечисленных выше приближениях волновые функции рассчитывают только для валентных электронов, а электроны внутренних оболочек включают в остов молекулы; используют минимальный слейтеровский базис; пренебрегают некоторой частью матричных элементов кулоновского взаимодействия электронов. Последнее допущение является наиболее существенным, так как оно позволяет значительно упростить расчет. Количество матричных элементов кулоновского взаимодействия электронов (6) очень велико, оно пропорционально числу базисных орбиталей в четвертой степени, поэтому при увеличении базиса в 2 раза необходимо вычислить в 16 раз больше кулоновских интегралов (6). Их расчет требует очень больших затрат машинного времени и для многих соединений, представляющих интерес с точки зрения органической химии, на современных ЭВМ практически неосуществим.

В полуэмпирических методах пренебрегают большей частью кулоновских интегралов (6), которые имеют небольшую абсолютную величину, но точность расчета при этом заметно снижается (величина каждого кулоновского интеграла, которым пренебрегают, мала, но их количество велико). Это удастся частично компенсировать за счет удачного подбора параметров. В приближении ППДП учитываются только одноцентровые интегралы типа $\langle ii|ii \rangle$ и двухцентровые интегралы типа $\langle ii|kk \rangle$ (χ_i и χ_k принад-

лежат разным атомам). В приближении ЧПДП дополнительно учитываются кулоновские интегралы, у которых все четыре орбитали χ_i , χ_j , χ_k и χ_l принадлежат одному атому. В приближении ПДДП, кроме интегралов, которые учитываются в приближениях ППДП и ЧПДП, в расчет дополнительно включаются интегралы $\langle ik|jl \rangle$, у которых орбитали χ_i и χ_k принадлежат одному атому, а χ_j и χ_l — другому.

Для вычисления одноцентровых матричных элементов в полуэмпирических методах, как правило, используются данные эксперимента по атомным спектрам, а двухцентровые обычно рассчитывают по эмпирическим формулам, которые приближенно отражают зависимость взаимодействия электронов и атомных ядер и электронов между собой от взаимного расположения атомных орбиталей.

Для определения параметров двухцентровых интегралов, входящих в эмпирические формулы, приходится привлекать данные не только для атомов, но и для малых молекул. При этом задача решается неоднозначно и различия в способах подбора параметров характеризуют модификации методов ППДП, ЧПДП и ПДДП. Рациональней подбор параметров позволяет смягчить недостатки приближений ППДП, ЧПДП и ПДДП и даже самого метода ССП.

Для расчета свойств основного состояния органических молекул в настоящее время широко используются следующие полуэмпирические методы: ППДП/2 [5, 6] и ППДП/БУ [7] (приближение ППДП), ЧПДП [8] и различные варианты метода МЧПДП [9 — 13] (приближение ЧПДП), МПДП и АМ1 [14—16] (приближение ПДДП). Параметры в методах ППДП/2 и ЧПДП подобраны так, чтобы воспроизвести распределение электронной плотности в малых молекулах, которое дает неэмпирический расчет в минимальном слейтеровском базисе. Эти методы позволяют рассчитать геометрию и дипольные моменты молекул. Их можно использовать для расчета индексов реакционной способности, но для вычисления поверхностей потенциальной энергии органических реакций и параметров переходных состояний данные методы не годятся.

Параметры в методе ППДП/БУ подобраны так, чтобы воспроизвести кривые Морзе для двухатомных молекул. Этот метод позволяет рассчитать геометрию, потенциалы ионизации и энергии атомизации молекул, но хорошее согласие с экспериментом получается только для малых молекул. С увеличением размера молекулы расхождение данных расчета и эксперимента становится больше. Кроме того, метод ППДП/БУ существенно переоценивает стабильность переходных состояний для большинства органических реакций. Параметры, которые используются в методах МЧПДП/2, МЧПДП/3, МПДП и АМ1 для оценки величины матричных элементов, подобраны так, чтобы воспроизвести геометрию и теплоты образования органических соединений. Кроме геометрии и теплот образования, эти методы позволяют неплохо вычислить потенциалы ионизации и дипольные моменты молекул, а также геометрию переходных состояний и энергии активации. В настоящее время их довольно широко используют для расчета поверхностей потенциальной энергии органических реакций. В большинстве случаев получаются удовлетворительные результаты. При вычислении геометрии и относительной стабильности интермедиатов и переходных состояний метод МПДП обычно дает лучшее согласие с экспериментом по сравнению с методами МЧПДП/2 и МЧПДП/3. Это связано, по-видимому, с более точным учетом кулоновского взаимодействия электронов.

Расчетов с использованием метода AM1 пока опубликовано очень мало, поэтому мы не можем охарактеризовать область его применения. По-видимому, он дает примерно такие же результаты, как метод МПДП. Метод AM1 отличается от МПДП способами подбора параметров и формулой для вычисления энергии отталкивания остова. За счет более совершенной методики подбора параметров удастся немного повысить точность вычисления теплот образования молекул, содержащих атомы кислорода и азота. За счет изменения формулы для вычисления энергии отталкивания остова удалось несколько улучшить согласие с экспериментом при расчете межмолекулярных взаимодействий. Однако количественное улучшение согласия с экспериментом, которое при этом получается, по имеющимся в настоящее время данным невелико.

В неэмпирических методах все матричные элементы взаимодействия электронов и атомных ядер и электронов между собой вычисляются с помощью аналитического расчета необходимых интегралов в некотором базисе АО. Наиболее точно распределение электронной плотности в атомах можно передать с помощью слейтеровских АО, т.е. функций типа $\exp(-\alpha r)$, $r\exp(-\alpha r)$, $x\exp(-\alpha r)$, $y\exp(-\alpha r)$ и т.д. Однако со слейтеровскими орбиталями очень трудно вычислить интегралы, которые входят в фокиан для молекул. Поэтому в качестве базисных АО обычно берут гауссовы функции — для s -орбиталей: $\exp(-\alpha r^2)$;

для p -орбиталей: $x\exp(-\alpha r^2)$, $y\exp(-\alpha r^2)$, $z\exp(-\alpha r^2)$;

для d -орбиталей: $x^2\exp(-\alpha r^2)$, $y^2\exp(-\alpha r^2)$, $z^2\exp(-\alpha r^2)$, $xy\exp(-\alpha r^2)$, $xz\exp(-\alpha r^2)$, $yz\exp(-\alpha r^2)$.

Это так называемые примитивные гауссовы функции. С ними относительно легко вычислять матричные элементы, но, когда их мало, они плохо воспроизводят распределение электронной плотности в атомах и молекулах. В связи с этим гауссовых орбиталей приходится брать намного больше, чем слейтеровских. Обычно используют так называемые сгруппированные базисы, в которых каждая базисная орбиталь представляет собой линейную комбинацию из нескольких примитивных гауссовых функций.

В настоящее время для изучения реакционной способности и строения органических соединений наиболее широко используются базисы, предложенные Поплом с соотр.: минимальный базис ОСТ-3ГФ, валентно-расщепленные базисы 3-21ГФ, 4-31ГФ, 6-31ГФ, валентно-расщепленные базисы с поляризационными орбиталями 6-31ГФ* и 6-31ГФ**, валентно-расщепленные базисы с диффузными s - и p -орбиталями 3-21+ГФ и 4-31+ГФ [17—21].

ОСТ-3ГФ — минимальный базис, в котором каждая слейтеровская орбиталь аппроксимирована линейной комбинацией из трех гауссовых функций.

3-21ГФ, 4-31ГФ, 6-31ГФ — валентно-расщепленные базисы, в которых каждая слейтеровская орбиталь для электронов внутренних оболочек аппроксимирована линейной комбинацией соответственно из трех, четырех и шести гауссовых функций, а для валентных электронов вместо каждой слейтеровской орбитали используются две линейные комбинации гауссовых функций: одна — из двух (базис 3-21ГФ) или трех (базисы 4-31ГФ и 6-31ГФ), а другая — из одной примитивной гауссовой функции. В этих трех базисах одинаковое число сгруппированных гауссовых функций, но число примитивных функций в базисах 6-31ГФ и 4-31ГФ больше, чем в базисе 3-21ГФ.

Использование базисов 6-31ГФ и 4-31ГФ позволяет получить более точную аппроксимацию распределения электронной плотности, особенно вблизи атомных ядер, однако точность результатов при вычислении большинства физико-химических параметров молекул повышается незначительно, а затраты машинного времени возрастают существенно (наиболее сильно в расчетах с оптимизацией геометрии). Поэтому в прикладных работах в настоящее время наиболее широко используется базис 3-21ГФ.

6-31ГФ* и 6-31ГФ** - валентно-расщепленные базисы с поляризационными *d*-орбиталями. В базис 6-31ГФ* включены поляризационные *d*-орбитали на *p*-элементах, т.е. на атомах углерода, азота и т.д., а в базис 6-31ГФ** — *d*-орбитали на *p*-элементах и *p*-орбитали на атомах водорода. Включение в базис поляризационных орбиталей существенно повышает точность расчета, но, к сожалению, при этом очень сильно возрастают затраты машинного времени.

3-21+ГФ и 4-31+ГФ – с дополнительными диффузными *s*- и *p*-орбиталями – используются в квантовохимических расчетах физико-химических параметров анионов. При образовании аниона из электрически нейтральной молекулы МО становятся более диффузными. Этот эффект не удастся передать при использовании валентно-расщепленных базисов, подобранных для расчета незаряженных молекул, поэтому точность неэмпирического расчета для анионов в таких базисах оказывается существенно ниже, чем для нейтральных соединений. Повышение точности может быть достигнуто за счет дополнительного включения в базис диффузных *s*- и *p*-орбиталей. Это наиболее экономичный способ повышения точности неэмпирических расчетов для анионов. Затраты машинного времени при этом возрастают лишь в 1,5 раза. При изучении анионов можно также использовать базисы с поляризационными орбиталями, так как *d*-орбитали на *p*-элементах и *p*-орбитали на атомах водорода являются диффузными функциями, но в этом случае затраты машинного времени на выполнение расчета возрастают сильнее.

Таким образом, мы видим, что все неэмпирические квантово-химические методы являются в большей или меньшей степени приближенными и их результаты очень сильно зависят от выбора базиса. Увеличение числа базисных функций обычно позволяет точнее передать распределение электронной плотности в молекулах и его изменение в ходе химических реакций. Вообще говоря, желательно расширять базис до выхода на хартри-фоковский предел. Однако сделать это удастся лишь для простейших молекул. Для более сложных соединений приходится идти на компромисс между точностью расчета, с одной стороны, и затратами машинного времени (стоимостью расчета, возможностями ЭВМ) - с другой. Поэтому при изучении таких соединений приходится ограничиваться базисами среднего и даже минимального размеров, но тогда в расчет вносится значительный элемент произвола и теряется его универсальность, т.е. оказывается, что различные параметры молекул нужно рассчитывать в разных базисах.

Кроме того, использование приближения Хартри-Фока (метода ССП) также может вносить немалую ошибку в результаты расчета. В этом приближении вероятность найти электрон в некоторой точке пространства не зависит от местонахождения других электронов, распределение в пространстве которых задано одноэлектронными волновыми функциями. В результате двум электронам с одинаковыми спинами не запрещено занимать одну и ту же точку пространства. В действительности электроны с

одинаковыми спинами стремятся избежать находиться не только в одной точке пространства, но даже близко друг от друга. Другими словами, электроны движутся независимо, т.е. их движение носит коллективный характер. Пренебрежение этим эффектом, который принято называть электронной корреляцией, приводит к существенному завышению энергии взаимодействия электронов и, как следствие, завышению полной энергии молекулы.

Учет электронной корреляции является весьма трудоемкой задачей, требующей очень больших затрат машинного времени. Для этой цели в настоящее время чаще всего используют различные варианты метода конфигурационного взаимодействия, теории возмущений или метода электронных пар. В методе конфигурационного взаимодействия [1] многоэлектронную волновую функцию Φ ищут в виде линейной комбинации большого числа детерминантов Ψ_k :

$$\Phi = \sum C_k \Psi_k, \quad (7)$$

где C_k — коэффициенты разложения; Ψ_k (где $k \geq 1$) — детерминанты, которые построены из одноэлектронных волновых функций основного состояния и отличаются от Ψ_0 (волновой функции основного состояния, рассчитанной в приближении Хартри-Фока) тем, что один, два или более электронов перешли с занятых МО на вакантные.

Расчеты по теории возмущений основаны на предположении, что электронная корреляция относительно мало меняет волновую функцию основного состояния. В программе ГАУССИАН-80, которая наиболее широко в настоящее время применяется для неэмпирических квантово-химических расчетов, корреляционные поправки учитываются по теории возмущений Мёллера—Плезетта. В работах [22, 23] был предложен вариант метода МПДП с учетом электронной корреляции по теории возмущений Бриллюэна—Вигнера (КМПДП).

В методе электронных пар использовано формальное выражение, в котором корреляционная энергия записана как сумма корреляционных эффектов от каждой электронной пары [24]. Простейшим вариантом этого метода является приближение независимых электронных пар (в зарубежной литературе принято сокращенное обозначение IEPA). В данном приближении не учитывается взаимодействие электронных пар, поэтому уравнение для каждой электронной пары решается отдельно, а полная корреляционная энергия вычисляется как сумма корреляционных энергий всех электронных пар. IEPA является относительно дешевым (с точки зрения затрат машинного времени) методом учета корреляционных эффектов, но энергия электронной корреляции в этом приближении получается сильно завышенной.

В приближении связанных электронных пар (в зарубежной литературе принято сокращенное обозначение CEPA) [25] учитывается взаимодействие электронных пар, поэтому уравнения можно решить только с помощью итерационной процедуры. Результаты получаются более точными, но затраты машинного времени на такой расчет необычайно велики. Так, расчет с учетом энергии электронной корреляции методом CEPA для переходного состояния в реакции $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl} = \text{ClCH}_3 + \text{Cl}^-$ с фиксированной геометрией потребовал свыше 10 ч на ЭВМ с быстродействием около 10 млн операций в секунду (для сравнения расчет для этого переходного состояния без учета энергии электронной корреляции на аналогичной ЭВМ требует 15—20 мин).

Во Введении мы дали краткое описание квантово-химических методов. Более детальное знакомство с ними практически не требуется для решения прикладных задач. Это связано с тем, что на основе анализа приближений, сделанных при разработке того или иного квантово-химического метода, как правило, не удастся установить область его применения и очертить круг задач, которые можно решить с его помощью. К сожалению, многие квантово-химические методы, которые лучше обоснованы с теоретической точки зрения, на практике дают плохие результаты и поэтому не применяются, а более грубые модели с удачно подобранными параметрами широко используются. Это связано с тем, что в любом квантово-химическом методе сделано достаточно много различных приближений. В некоторых методах ошибки, к которым приводят эти приближения, частично компенсируют друг друга и в результате получается хорошее согласие с экспериментом. Сказать заранее, будет или не будет иметь место такая компенсация, нельзя, поэтому выяснить область применения и охарактеризовать точность каждого конкретного метода можно лишь на основе численного эксперимента и систематизации опубликованного расчетного материала. Знание этого вопроса (какие параметры молекулы каким методом следует вычислять и какие при этом могут получиться ошибки) отличает "опытного" квантового химика от "неопытного". В следующих разделах книги мы постараемся помочь нашему читателю стать "опытным" квантовым химиком.

Глава 1

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

При изучении реакционной способности органических соединений квантово-химическими методами могут быть использованы различные подходы. Наиболее простым из них является расчет так называемых индексов реакционной способности, т.е. зарядов на атомах, порядков связей, энергий граничных МО и т.д. В некоторых случаях таким путем удастся объяснить экспериментально наблюдаемые результаты и сделать некоторые предсказания, но для большинства органических реакций этот подход непригоден. Более полную информацию о реакционной способности органических соединений и механизмах реакций дают расчеты геометрии, относительной стабильности и электронной структуры предполагаемых интермедиатов. На этом пути обычно удастся дать объяснение экспериментальных результатов, так как скорость и тепловой эффект каждой отдельно взятой элементарной стадии реакции обычно коррелируют. Наиболее полную информацию о реакции дает вычисление геометрии и относительной стабильности переходных состояний, но такие расчеты наиболее трудно выполнить, кроме того, их точность, как правило, низкая. Однако для некоторых реакций этот подход является единственно возможным. Все три подхода к изучению реакционной способности органических соединений рассмотрены в настоящей главе. Здесь мы ограничимся рассмотрением только газофазных систем. Для них расчеты наиболее широко распространены, так как их легче выполнить и в случае некоторых реакций результаты, полученные в газовой фазе, можно перенести на жидкую фазу.

1.1. ВЫЧИСЛЕНИЕ ГЕОМЕТРИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В большинстве прикладных квантовохимических работ приходится вычислять геометрию органических соединений. Такие расчеты проводят как для стабильных молекул, так и для короткоживущих интермедиатов и переходных состояний. Эти данные позволяют получить интересную информацию об их строении и поэтому представляют самостоятельный интерес с точки зрения химиков-органиков. Кроме того, знание геометрии необходимо для вычисления теплот образования, тепловых эффектов и энергий активации реакций. В связи с этим возникает вопрос о точности вычисления геометрии органических соединений приближенными методами квантовой химии, которые повсеместно применяются. К сожалению, сделать это на основе сравнения с экспериментом удастся только для достаточно стабильных соединений. Рассмотреть аналогично вопрос о точности расчета геометрии переходных состояний и короткоживущих интермедиатов нельзя из-за отсутствия необходимой экспериментальной информации (зависимость результатов квантовохимического расчета геометрии переходных состояний от выбора метода и от выбора базиса будет проанализирована в разд. 1.6.).

Данные статистического анализа результатов квантовохимических расчетов геометрических параметров стабильных органических молекул небольшого размера, содержащих одинарные и кратные связи, приведены в табл. 1.1 и 1.2. В табл. 1.1 показано, с какой точностью можно рассчитать геометрию молекул неэмпирическим методом и как меняются результаты расчетов в зависимости от выбора базиса. Рассмотрим вначале вопрос о точности расчета межатомных расстояний. Обращает на себя внимание хорошее согласие с экспериментом, которое получается при использовании минимального и валентно-расщепленных базисов. Расширение базиса приводит к уменьшению межатомных расстояний в валентных связях. В очень больших базисах, которые дают результаты, по точности близкие к хартри-фоковскому пределу, вычисленные межатомные расстояния получаются заметно меньше экспериментальных значений. Учет электронной корреляции приводит к увеличению длин валентных связей и к уменьшению ошибок расчета. Из этих данных становится ясным, почему неэмпирические расчеты в валентно-расщепленных базисах дают такое хорошее согласие с экспериментом. Это объясняется взаимной компенсацией ошибок, которые связаны с неполнотой использованного базиса и неучетом электронной корреляции.

Сложнее обстоит дело с расчетом валентных углов. Если у молекулы нет неподеленных электронных пар, то расчет в валентно-расщепленном базисе приводит к хорошему согласию с экспериментом, но для расчета валентных углов в молекулах с неподеленными электронными парами в базис необходимо включить поляризационные орбитали. В частности, для молекулы аммиака расчеты в базисах без поляризационных орбиталей более чем на 10° завышают значения валентных углов и занижают в 2—3 раза высоту барьера инверсии. Поляризационные *d*-орбитали на атоме азота подмешиваются в основном к занятым МО неплоских структур. Это приводит к стабилизации пирамидальной конформации аммиака и к уменьшению вычисленных значений валентных углов [27]. К сожалению, включение в базис *d*-орбиталей в несколько раз увеличивает время расчета, поэтому в большинстве работ, опубликованных за последние

время, вычисление геометрии молекул как без электронных неподеленных пар, так и с электронными неподеленными парами проведено в валентно-расщепленном базисе 3-21 ГФ без поляризационных орбиталей. При использовании этих результатов для решения прикладных задач следует учитывать, что полученные значения валентных углов при гетероатомах сильно завышены.

Таблица 1.1. Абсолютные ошибки, которые получаются при расчете длин валентных связей и значений валентных углов неэмпирическими методами [26]

Неэмпирический расчет в базисе	Ошибки	
	длины валентных связей, нм	валентные углы, град
ОСТ-3ГФ	0,002—0,003	3-4
Валентно-расщепленные базисы, биэкспоненциальные базисы, расширенные базисы без поляризационных орбиталей	0,001	Сильное завышение валентных углов у молекул типа H ₂ O и NH ₃
Валентно-расщепленные и биэкспоненциальные базисы с поляризационными орбиталями	0,001*	1—2
Хартри - фоковский предел	0,005*	1—2
Большие базисы с учетом электронной корреляции	Очень хорошее согласие с экспериментом	

* Вычисленные значения обычно меньше экспериментальных величин.

Подчеркнем еще одно интересное обстоятельство, которое необходимо учитывать при выполнении прикладных работ. Затраты машинного времени на вычисление геометрии молекулы неэмпирическим методом определяется числом примитивных, а не сгруппированных гауссовых функций. Поэтому время расчета геометрии в базисах ОСТ-3ГФ и 3-21 ГФ практически одинаковое, а точность расчета в базисе 3-21 ГФ получается значительно выше. Поэтому целесообразнее использовать базис 3-21ГФ.

Наряду с неэмпирическими методами для вычисления геометрии органических молекул широко используются и полуэмпирические методы. Среди них наиболее точные результаты для большинства типов соединений дают методы МПДП и МЧПДП/3. Методом МПДП получается хорошее согласие с экспериментом практически для всех геометрических параметров молекул (см. табл. 1.2).

Длины валентных связей, вычисленные этим методом, отличаются от экспериментальных значений лишь на 0,0014 нм, а валентные углы — на 2,8°.

Таблица 1.2. Абсолютные значения ошибок при расчете длин валентных связей и валентных углов методами МПДП и МЧПДП/3 [15]

Геометрический параметр	Количество расчетов	Абсолютная ошибка	
		МПДП	МЧПДП/3
Все типы связей	228	Валентная связь, нм	
		0,0014	0,0022
C—H	56	0,0009	0,0019
C—C	96	0,0012	0,0016
N—H	9	0,0006	0,0019
N—C	17	0,0010	0,0029
N—N	9	0,0032	0,0074
O—H	7	0,0011	0,0010
O—C	22	0,0016	0,0025
O—N	8	0,0026	0,0026
O—O	3	0,0117	0,0043
Валентный угол, град			
Все типы углов	91	2,8	5,6
Углы при C	62	2,0	4,4
Углы при N	15	3,2	7,1
Углы при O	9	8,5	10,7
Углы между плоскостями в бициклических соединениях	5	1,6	5,9

Приблизительно такие же ошибки при вычислении геометрии молекул получаются при использовании неэмпирических методов, если расчеты проводятся в валентно-расщепленных и биэкспоненциальных базисах без поляризационных орбиталей. Метод МЧПДП/3 для большинства молекул дает менее точные результаты: расхождение между вычисленными межатомными расстояниями в валентных связях и данными эксперимента в среднем в 1,5 раза больше, чем в методе МПДП. Однако для некоторых геометрических параметров, например для межатомных расстояний в связях O—O, метод МЧПДП/3 дает более точные результаты.

1.2. РАСЧЕТ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ

Потенциалы ионизации (ПИ) органических молекул обычно вычисляют по теореме Купманса, которая связывает ПИ k -го электрона (I_k) с энергией ε_k хартри-фоковской орбитали исходной молекулы, с замкнутой оболочкой: $I_k = -\varepsilon_k$. Для большинства соединений расчеты в этом приближении дают удовлетворительное согласие с экспериментальными вертикальными ПИ и поэтому широко используются для интерпретации данных фотоэлектронной спектроскопии. Кроме того, расчеты ПИ по теореме Купманса используются для изучения реакционной способности некоторых органических соединений (см. следующий раздел).

Наибольшее количество опубликованных расчетов ПИ выполнено методами МЧПДП/3 и МПДП. В табл. 1.3. приведены результаты расчетов ПИ методом МПДП.

Из этих данных видно, что согласие с экспериментом получается хорошее. Для соединений с тяжелыми атомами точность расчета ПИ немного снижается. Для метода МПДП характерно заметное завышение ПИ. Так, для соединений, содержащих атомы брома, ПИ получаются завышенными в среднем почти на 1 эВ, а для соединений олова и иода — на 1,3 эВ. Однако эти ошибки носят систематический характер, и их удастся уменьшить с помощью подбора соответствующих инкрементов [28, 29].

Таблица 1.3 Потенциалы ионизации, эВ

Соединение	МПДП	Эксперимент	Отнесение*	Соединение	МПДП	Эксперимент	Отнесение*
Метан	13,9	14,0	1t ₂	Аммиак	32,9	27,0	1a ₁
	30,6	22,9	1a ₁	Цианистый водород	13,4	13,6	1π
Этан	12,7		1e _g		14,3	14,0	3σ
	13,3	12,1	2a _{1g}		21,6	20,0	2σ
	15,1	15,0	1e _u	Азот	14,9	15,6	2σ _g
	24,8	20,4	1a _{2u}		16,2	17,0	1π _u
Этилен	10,2	10,5	1b _{1u}		21,1	18,8	1σ _u
	12,6	12,8	1b _{1g}	Вода	12,2	12,6	1b ₁
	14,6	14,7	2a _g		14,5	14,7	2a ₁
	15,8	15,9	1b _{2u}		19,1	18,5	1b ₂
Ацетилен	11,0	11,4	1π _u		40,0	32,2	1a ₁
	15,9	16,4	2σ _g	Диоксид углерода	12,8	13,8	1π _g
	21,0	18,7	1σ _u		17,7	17,6	1π _u
Бензол	9,4	9,2	1e _{1g}		17,8	18,1	2σ _u
	12,5	11,5	2e _{2g}	Формальдегид	21,2	19,4	2σ _g
	12,6	12,3	1a _{2g}		11,0	10,9	2b ₂
	14,4	13,8	2e _{1u}		14,2	14,4	1b ₁
	15,2	14,7	1b _{2u}		16,3	16,0	2a ₁
	16,8	15,4	1b _{1u}		16,9	16,8	1b ₂
	17,5	16,9	2a _{1u}				
Аммиак	11,2	10,9	2a ₁				
	16,7	16,0	1e				

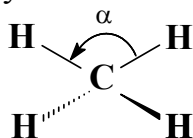
* Отнесение, сделанное на основе данных метода МПДП, для всех перечисленных в таблице соединений совпадает с общепринятым.

Для небольших соединений расчеты ПИ проводят неэмпирическими методами. При этом получают значения ПИ не только для валентных электронов, но и для электронов внутренних оболочек. Эти результаты можно использовать для интерпретации данных как фотоэлектронной, так и рентгеноэлектронной спектроскопии. Основным недостаток расчетов ПИ с использованием теоремы Купманса заключается в том, что в этом приближении не учитываются реорганизация электронной структуры и изменение геометрии, корреляционной энергии, а для соединений с тяжелыми атомами и релятивистских поправок при отрыве электрона. ПИ с учетом перечисленных выше эффектов можно вычислить по формуле $I = E(M) - E(M^{+ \cdot})$, где $E(M)$ и $E(M^{+ \cdot})$ — полные энергии молекулы и ее катион-радикала. Если использовать геометрию исходной молекулы при вычислении полной энергии катион-радикала, то получится так называемый вертикальный ПИ. Однако у большинства органических соединений учет элек-

тронной релаксации незначительно меняет ПИ, кроме того, этот вклад частично компенсируется изменением корреляционной энергии, поэтому расчеты в приближении Купманса широко используются в прикладных работах.

Кроме вертикального ПИ, можно рассчитать и адиабатический (учетом изменения геометрии молекулы при ионизации). Для этого вычисление $E(M^+)$ следует проводить с оптимизацией геометрии. Для некоторых соединений вертикальные и адиабатические ПИ сильно отличаются. Так, для молекулы метана вертикальный ПИ больше адиабатического на 1,7 эВ, для силана — на 1,2 эВ. Данные по вертикальным и адиабатическим ПИ используются при анализе колебательной структуры линий в фотоэлектронных спектрах (см. гл. 3) и для изучения механизмов ионизации органических соединений.

В качестве примера рассмотрим результаты работы [30], в которой было изучено влияние механических деформаций на образование заряженных частиц в полимерах. Из эксперимента известно, что при очень сильном сжатии в сочетании со сдвигом происходит спонтанная ионизация полимера, т.е. ПИ сильно деформированного полимера снижается до нуля. Механизм этого эффекта был рассмотрен [30] на примере молекулы метана.



На рис. 1.1 приведены результаты расчета теплот образования (полных энергий) метана и его катион-радикала в зависимости от угла α , а также зависимость ПИ от этого угла. Из этих данных видно, что потенциальная кривая для молекулы метана является почти параболой. Энергия деформации быстро возрастает с отклонением величины α от равновесного значения $109,5^\circ$. Для катион-радикала метана потенциальная кривая имеет качественно другую форму, которая обусловлена эффектом Яна—Теллера. Угол α , равный $109,5^\circ$, соответствует локальному максимуму полной энергии, а углы 60 и 160° - минимумам. Особо отметим, что вычисленный профиль потенциальной энергии для катион-радикала имеет существенно более пологую форму по сравнению с аналогичной кривой для молекулы метана.

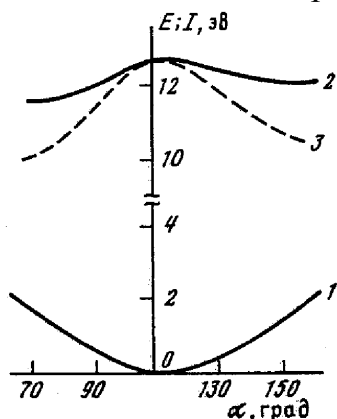


Рис. 1.1. Зависимость полных энергий метана (1) и его катион-радикала (2), а также зависимость ПИ метана (3) от угла Н—С—Н.

За ноль принята полная энергия равновесной конформации метана.

Приведенные результаты на первый взгляд противоречат нашей интуиции, однако их легко объяснить на основе анализа симметрии занятых электронами МО. Молекула метана в равновесном состоянии имеет симметрию T_d , и ее верхняя занятая МО является трижды вырожденной. При удалении с нее электрона (без учета геометрической релаксации) образуется катион-радикал с трижды вырожденным основным состоянием. По теореме Яна—Теллера вырожденные состояния у нелинейных соединений неустойчивы и энергетически выгодными являются деформации геометрии, которые понижают их симметрию. Деформация валентных углов катион-радикала метана понижает его симметрию и, следовательно, энергетически выгодна, т.е. понижает его полную энергию. Из-за этого ПИ молекулы метана при деформациях, которые понижают ее симметрию, снижается.

Данный результат можно сформулировать в более общем виде: если верхняя занятая МО у молекулы вырождена или почти вырождена, то механические деформации, которые снижают симметрию молекулы и снимают вырождение, приводят к уменьшению ее ПИ. В случае вырожденных МО этот вывод обусловлен эффектом Яна—Теллера, а в случае почти вырожденных МО — псевдоэффектом Яна—Теллера. Уменьшение ПИ приблизительно равно энергии механической деформации в основном состоянии.

Аналогичный результат был получен и для пропана, причем было показано, что при механической деформации молекулы, когда изменяется несколько геометрических параметров, в уменьшение ПИ вносит вклад суммарная энергия деформации. В этом заключается качественное различие в механизмах влияния деформаций на ионизацию и на деструкцию (разрыв валентных связей) полимера. Например, для разрыва макромолекулы полиэтилена требуется сосредоточить на одной валентной связи $C-C$ энергию 3,5 эВ, что при квазиоднородном растяжении достаточно большого участка цепи макромолекулы требует десятки электрон-вольт упругой энергии. Для ионизации полиэтилена необходимо затратить заметно больше энергии, чем на разрыв одной связи $C-C$ (потенциал ионизации полиэтилена составляет около 7 эВ), но эта энергия может быть рассредоточена по нескольким степеням свободы, так как в снижение ПИ вносит вклад суммарная энергия деформации фрагмента полимерной цепи. Поэтому ионизация может происходить легче, чем деструкция.

1.3. РАСЧЕТ ИНДЕКСОВ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Для некоторых реакций наблюдается хорошая корреляция между выходами конечных продуктов и так называемыми индексами реакционной способности. В качестве индексов обычно используют заряды на атомах, порядки связей, энергии граничных МО, квадраты коэффициентов разложения граничных МО по базису АО (парциальные электронные плотности) и т.д. Здесь термином "граничные МО" обозначены верхняя занятая и нижняя вакантная МО соединения. Наиболее часто пользуются зарядами на атомах и параметрами граничных МО, поэтому мы остановимся только на этих индексах реакционной способности.

Почему же имеют место корреляции между индексами реакционной способности и выходом конечных продуктов реакций? Вообще говоря, выходы конечных продуктов реакции определяются свободными энергиями активации, а индексы реакционной способности характеризуют энергию межмолекулярных взаимодействий для дос-

таточно удаленных друг от друга реагентов. Однако для некоторых реакций эти параметры (свободные энергии активации и энергии межмолекулярных взаимодействий) количественно связаны друг с другом, т.е. с увеличением энергии взаимодействия между реагентами свободная энергия активации уменьшается.

Энергию межмолекулярного взаимодействия при сближении реагентов можно условно разбить на вклады трех типов: кулоновские, орбитальные и стерические. Энергия кулоновского взаимодействия зависит от распределения электронной плотности или от зарядов на атомах реагентов. Поэтому для некоторых реакций удастся найти корреляцию между зарядами на атомах и выходом конечных продуктов реакции. Так, нуклеофильные реагенты (атакующий центр заряжен отрицательно) присоединяются преимущественно к атомам, на которых локализованы большие положительные заряды, а электрофильные (атакующий центр заряжен положительно), наоборот, — к атомам, на которых локализованы большие отрицательные заряды.

Корреляции между выходом конечных продуктов реакции и зарядами на атомах широко используются химиками-синтетиками для объяснения экспериментальных данных, и здесь все более или менее ясно. Отметим только, что понятие заряда на атоме имеет условный характер. На атоме в действительности локализован лишь заряд ядра, электроны внутренних оболочек находятся вблизи ядер, а валентные электроны локализованы между атомами. Обычно при вычислении заряда на атоме в квантовой химии пользуются анализом электронных заселенностей, предложенным Маллиkenом [31]. В этом приближении заряд q_A на атоме А вычисляется по следующей формуле:

$$q_A = Z_A - \sum_{i,j \in A} P_{ij} S_{ij}$$

Здесь сумма берется по всем орбиталям i и j атома А; Z_A — заряд ядра; P_{ij} - матрица зарядов и порядков связей; S_{ij} - матрица интегралов перекрывания. В полуэмпирических методах обычно пользуются упрощенной формулой $q_A = Z_A - \sum_{i \in A} P_{ii}$

Величины зарядов на атомах, вычисленные в этом приближении, в неэмпирических расчетах очень сильно зависят от выбора базиса, а в полуэмпирических — от выбора метода. Заряды на атомах, вычисленные в разных базисах (неэмпирические расчеты) и разными методами (полуэмпирические расчеты), могут различаться в 1,5—2 раза, но качественные результаты (знак и относительная величина заряда) обычно остаются одинаковыми. В неэмпирических расчетах заряды на атомах при расширении базиса обычно увеличиваются по абсолютной величине.

Формально заряды на атомах в приближении Малликена можно вычислить в любом базисе, но при включении в него сильно диффузных орбиталей результаты становятся сомнительными, так как атому приписывается электронная плотность, которая в действительности от него сильно удалена. В частности, не следует использовать анализ заселенностей по Малликену при включении в базис поляризационных орбиталей (расчеты в базисах 6-31ГФ* и 6-31ГФ**) и диффузных s - и p -орбиталей (расчеты в базисе 3-21+ГФ). Отметим также, что заряды на атомах, вычисленные методом ППДП/2, обычно близки к результатам неэмпирического расчета в минимальном базисе, а методы МЧПДП/3 и МПДП дают приблизительно такое же распределение электронной плотности, как неэмпирические расчеты в валентно-расщепленных базисах.

При использовании зарядов на атомах для изучения реакций, которые идут в одну стадию или у которых первая стадия определяет направление и выход конечных продуктов, достаточно рассчитать электронную структуру исходных реагентов и провести корреляцию между вычисленными зарядами на атомах и направлением реакции. Такие работы хорошо известны. В частности, так обычно объясняют влияние заместителей на направление реакций нуклеофильного и электрофильного замещения ароматических соединений. Однако для большинства реакций подобные корреляции провести не удастся. Иногда можно найти корреляцию между электронным строением интермедиата, который образуется на одной из элементарных стадий, и выходами конечных продуктов реакции. В этом случае квантово-химические расчеты приходится проводить для различных метастабильных промежуточных продуктов и отбирать из них интермедиаты, электронная структура которых позволяет объяснить экспериментально наблюдаемое направление реакции. Так, на основе расчета электронной структуры тиофеновых α,β -непредельных кетонов в работах [32, 33] не удалось объяснить направление реакции нитрования в сильно кислых средах, поэтому пришлось провести расчеты для протонированных форм, установить, какие интермедиаты, образующиеся при протонировании, являются наиболее устойчивыми, и лишь на основе анализа их электронной структуры удалось найти корреляцию между направлением нитрования и зарядами на атомах. Однако для большинства реакций подобные корреляции найти не удастся. Под термином "орбитальное взаимодействие" понимают взаимодействие между молекулярными орбиталями реагентов при их сближении. Это взаимодействие имеет квантово-механическое происхождение. По своей природе оно близко к хорошо известному химикам эффекту сопряжения. Рассмотрим механизм орбитального взаимодействия на качественном уровне. При сближении реагентов X и Y между их орбиталями ϕ_X и ϕ_Y возникает перекрывание и, как следует из квантовой теории, разность энергий $E(\phi_X) - E(\phi_Y)$ увеличивается по абсолютной величине.

Пусть $E(\phi_X) >$, тогда взаимодействие между ϕ_X и ϕ_Y приведет к уменьшению $E(\phi_X)$ и увеличению $E(\phi_Y)$ на одинаковые значения (рис. 1.2). Если ϕ_X и ϕ_Y — занятые орбитали соединений X и Y, то полная энергия системы X...Y не изменится (рис. 1.2,а), но если ϕ_X — занятая орбиталь, а ϕ_Y — вакантная, то произойдет понижение полной энергии реагентов (рис. 1.2,б), другими словами, между реагентами появится орбитальное взаимодействие. Таким образом, при сближении реагентов X и Y взаимодействие занятых МО ϕ_{Xi} и вакантных МО ϕ_{Yk}^* приводит к понижению положения занятых МО ϕ_{Xi} на шкале энергий и к стабилизации системы X...Y. К аналогичному результату приводит взаимодействие занятых МО ϕ_{Yk} и вакантных МО ϕ_{Xi}^* .

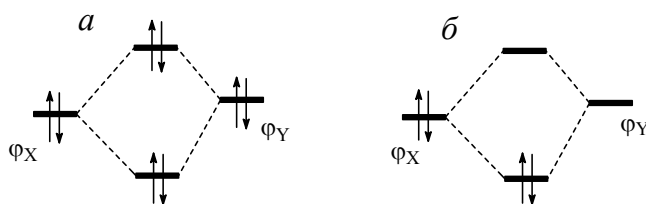


Рис. 1.2. Орбитальное взаимодействие реагентов X и Y

Энергию орбитального взаимодействия можно оценить во втором порядке теории возмущений [2]:

$$E_{orb} = \sum_{i,j,k,l} \beta_{kl}^2 C_{ik}^2 C_{jl}^{*2} S_{kl}^2 / (E_j^* - E_i) + \sum_{i,j,k,l} \beta_{kl}^2 C_{ik}^{*2} C_{jl}^2 S_{kl}^2 / (E_i^* - E_j)$$

Здесь сумма по i берется по всем занятым (первое слагаемое) и всем вакантным (второе слагаемое) МО X, сумма по j берется по всем вакантным (первое слагаемое) и занятым (второе слагаемое) МО Y, сумма по k берется по всем АО X, по l — по всем АО Y; β_{kl} — коэффициент, имеющий размерность энергии; C_{ik} и C_{jl} — коэффициенты разложения МО X и Y по базисным АО; S_{ij} — интеграл перекрывания; E_i^* , E_j^* , E_i и E_j — энергии МО ϕ_{Xi}^* , ϕ_{Yj}^* , ϕ_{Xi} и ϕ_{Yj} .

Стабилизация системы X...Y за счет орбитального взаимодействия любых пар МО обратно пропорциональна разности их энергий, т.е. чем дальше друг от друга лежат орбитали на шкале энергий, тем слабее они взаимодействуют. Поэтому на практике обычно пользуются приближением граничных орбиталей, т.е. учитывают взаимодействие лишь между двумя МО, для которых разность энергий минимальна. В этом приближении энергия орбитального взаимодействия зависит от энергий граничных МО и от коэффициентов разложения этих МО по базису АО. Любую из этих величин можно использовать в качестве индекса реакционной способности, но наиболее часто пользуются разностью энергий граничных МО. Так, в работах [34, 35] при изучении реакции Дильса—Альдера циклических диенов (циклопентадиена, гексахлорциклопентадиена и тетрахлор-1,2-бензохинона) с диенофилами (монозамещенными ацетиленами, сопряженными аминами, сопряженными диенами и триенами) была обнаружена корреляция между выходами конечных продуктов реакции и положением граничных МО на шкале энергий. Этот результат свидетельствует, что для данной реакции определяющую роль играет орбитальное взаимодействие.

Индексы реакционной способности весьма широко применяются в прикладной квантовой химии, однако с их помощью можно решать лишь весьма ограниченный круг вопросов. В большинстве случаев они не позволяют определить ни направление, ни относительную скорость реакции, поэтому для изучения реакционной способности органических соединений приходится применять более сложные методики (расчеты тепловых эффектов и поверхностей потенциальной энергии). В качестве примера рассмотрим результаты работы [36], в которой был изучен механизм присоединения СН-кислот типа XCH_2CO_2Et ($X = CO_2Et, COMe, CN$) к α,β -непредельным альдегидам в условиях межфазного катализа. Из эксперимента было известно, что эта реакция может идти по двум направлениям: карбанион, генерированный из СН-кислоты, может присоединиться к карбонильному атому углерода и к β -атому углерода связи $C=C$.

Предполагалось, что в первом случае направление реакции определяется электростатическим взаимодействием (зарядовый контроль), а во втором — орбитальным (орбитальный контроль). Влияние заместителей на направление присоединения при этом объясняли изменением относительной величины электростатического и орбитального взаимодействий. Однако результаты квантово-химических расчетов [36] показали, что это не так. Оказалось, что такие заместители, как хлор, метильная и фенильная группы, практически не меняют относительную величину орбитального и электростатического взаимодействий, хотя и меняют направление присоединения.

Все попытки объяснить влияние заместителей на направление реакции с помощью статических индексов реакционной способности окончились безрезультатно.

Дальнейшее исследование показало, что в данном случае на направление присоединения основное влияние оказывает стерический эффект. Мы специально привели этот пример, так как при изучении присоединения заряженного реагента к ненасыщенному атому углерода, как правило, удается найти корреляцию между направлением присоединения и индексами реакционной способности (обычно π - или $\pi+\sigma$ -электронными зарядами на атомах), но даже и здесь, как видим, есть исключения. Для других классов органических реакций область применения индексов реакционной способности уменьшается.

В заключение этого раздела подчеркнем еще одно очень важное обстоятельство. При поиске корреляций между индексами реакционной способности и выходами продуктов реакции необходимо располагать достаточно большим материалом для сравнения. Если имеются данные лишь для 5—7 родственных соединений, то статистическая вероятность сделать ошибочное заключение будет очень велика. Кроме того, при поиске корреляций между результатами квантовохимических расчетов для газофазных моделей и данными эксперимента, полученными в растворе, необходимо помнить, что растворитель очень сильно меняет электронную структуру ионов, при этом наиболее значительно меняются энергии МО.

1.4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ

Теплоты образования молекул являются фундаментальными термохимическими величинами. Однако их значение для многих органических соединений неизвестны, поэтому квантовохимические расчеты этих величин представляют большой интерес с точки зрения органической химии.

Параметры полуэмпирических методов МЧПДП/3 и МПДП подобраны так, чтобы наилучшим образом воспроизвести экспериментальные теплоты образования органических соединений при нормальных условиях. Средняя ошибка при вычислении теплот образования молекул методом МЧПДП/3 составляет 38 кДж/моль, а методом МПДП — 25 кДж/моль [37].

Сложнее вычислить теплоты образования и теплоты атомизации молекул неэмпирическими методами. Даже для небольших молекул неэмпирический расчет в базисе 6-31ГФ* приводит к ошибкам в теплотах образования, превышающим 100 кДж/моль. Это связано с неполнотой использованного базиса и неучетом энергии электронной корреляции. С увеличением размера молекулы ошибки в неэмпирически вычисленных теплотах образования хотя и возрастают, но в значительной степени носят систематический характер. Поэтому их можно уменьшить с помощью коррекции конечных результатов по аддитивной схеме. Если предположить, что при образовании молекул из атомов ошибки вследствие неполноты использованного базиса и пренебрежения электронной корреляцией одинаковы для всех молекул, то при вычислении энергий атомизации E_A можно воспользоваться следующей формулой:

$$E_A = -E - \sum_p \varepsilon_p n_p$$

где E — полная энергия молекулы, вычисленная неэмпирическим методом;
 n_p — число атомов с номером p (p — номер атома в периодической системе элементов) в молекуле; ε_p — эмпирический (корректирующий) параметр для атома с номером p ; сумма берется по всем атомам с номерами p , из которых состоит молекула. В коррек-

тирующие инкременты можно включить также энергию нулевых колебаний.

Таблица 1.4 Экспериментальные теплоты образования и ошибки при вычислении этих величин квантовохимическими методами (кДж/моль)

Молекула	Экспериментальная величина H_A	Ошибка при вычислении методом		
		3-21ГФ	6-31ГФ*	МПДП
Метан	-75	-4	2	25
Этан	-85	1	8	2
Пропан	-104	2	8	0
Этилен	-52	-7	-10	12
Пропилен	21	8	-10	0
<i>цис</i> -Бутен-2	-8	—	15	-9
<i>транс</i> -Бутен-2	-13	-13	13	-9
$H_2C=CH_2$	-18	-16	12	9
$H_2C=C=CH_2$	192	-11	-29	-8
$H_2C=CH-CH=CH_2$	109	-20	52	12
C_2H_2	228	-7	-33	12
$CH_3C\equiv CH$	186	2	-25	-15
$CH_3C\equiv CCH_3$	146	2	20	-44
$HC\equiv C-C\equiv CH$	475	6	45	-46
Циклопропан	53	-35	-10	-6
Циклопропен	278	-77	-44	8
Циклобутен	158	-47	-34	-26
Бензол	83	-11	45	6
H_2O	-243	-20	-11	-14
H_2O_2	-136	77	13	-24
CO	-111	39	56	85
CO ₂	-395	31	64	79
CH ₃ OH	-202	22	-21	-39
C ₂ H ₅ OH	-236	23	-20	-29
CH ₂ O	-109	15	33	-29
HCOOH	-381	47	-54	-8
CH ₃ CHO	-167	15	83	-11
CH ₃ COCH ₃	-218	17	-32	10
CH ₃ OCH ₃	-185	48	-44	-30
NH ₃	-46	-4	-17	20
N ₂ H ₄	96	32	-8	-36
<i>цис</i> -HN=NH	214	-33	-16	-72
HN ₃	295	-72	44	11
CH ₃ NH ₂	-23	14	0	-8
CH ₃ NHCH ₃	-18	22	8	-9
HCN	136	37	5	11
CH ₃ CN	88	58	14	-8
CH ₃ NC	150	34	—	102
N $\equiv$ C—C $\equiv$ N	310	94	6	-33
HNO ₂	-79	-15	—	-92
N ₂ O	80	-64	-16	47
Средняя ошибка		29	25	26

При расчете теплот образования методами 3-21 ГФ и 6-31 ГФ* использованы корректирующие параметры из табл. 1.5.

Аналогичные корректирующие параметры могут быть подобраны для вычисления теплот образования молекул при нормальных условиях: $H_A^0 = E - \sum_p n_p e_p$

где e_p - соответствующий эмпирический корректирующий параметр (поправка).

Расчеты с эмпирически подобранными значениями параметров e_p показали, что с их помощью можно уменьшить ошибку в вычислении теплот образования органических молекул: при использовании базиса ОСТ-3 ГФ — до 45 кДж/моль, а при использовании базисов 3-21ГФ и 6-31ГФ* — соответственно до 29 и 25 кДж/моль (табл. 1.4). Значения поправок e_p приведены в табл. 1.5.

Таблица 1.5 **Корректирующие параметры e_p (ат.ед.¹) для расчета теплот образования молекул неэмпирическими методами [37]**

Атом	Метод		
	ОСТ-3ГФ	3-21 ГФ	6-31ГФ*
H	-0,57429	-0,56908	-0,56912
C	-37,40983	-37,67347	-37,88940
N	-53,74645	-54,14898	-54,46617
O	-73,77352	-74,36308	-74,78492

¹ 1 ат.ед.= 2626 кДж/моль.

Дальнейшего повышения точности расчета можно достигнуть при использовании корректирующих параметров e_p , которые зависят не только от типа атома, но и его ближайшего окружения. Так, в работе [38] корректирующие параметры подобраны для атомов H, C, N и O, причем значение e_H для атома водорода зависит от того, с каким атомом этот водород валентно связан: [e_H = 0,57171 (связь с атомом C), 0,56524 (связь с атомом N) и 0,56524 (связь с атомом O), e_C =37,883, e_N =54,472 и e_O =74,800 атомных единиц для расчетов в базисе 6-31ГФ*]. Из этих данных видно, что численные значения e_H для атомов водорода, валентно-связанных с атомами углерода, азота и кислорода, различаются на 0,02 ат.ед., или 50 кДж/моль.

Такие поправки нельзя использовать при расчете поверхностей потенциальной энергии, так как в ходе реакции всегда образуются структуры, в которых одни связи частично разорваны, а другие частично образованы, и нельзя сказать, между какими атомами есть валентная связь, а между какими ее нет. Однако поправки такого типа можно использовать для расчета тепловых эффектов реакций и для решения многих других прикладных задач.

1.5. РАСЧЕТ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Величина теплового эффекта позволяет оценить термодинамическую возможность протекания химической реакции или отдельной элементарной стадии. В общем случае теплота реакции не коррелирует с ее скоростью, но в ряде однотипных органических реакций, в которых участвуют родственные соединения, такая корреляция иногда наблюдается. Поэтому данные о тепловых эффектах широко применяются для изучения реакционной способности органических соединений. Для большинства реакций экспериментальные данные о тепловых эффектах отсутствуют, поэтому квантово-

химические расчеты этих величин получили широкое распространение. Следует, однако, отметить, что расчет тепловых эффектов для квантовой химии является весьма сложной задачей, так как эту величину необходимо знать с точностью до около 4 кДж/моль. Некоторые авторы называют ошибку в 4 кДж/моль "химической точностью" [39]. Как видно из предыдущего раздела, средняя ошибка квантовохимического расчета теплот образования органических соединений составляет около 25 кДж/моль. При расчете тепловых эффектов реакций ошибки еще больше. Этой точности недостаточно для решения прикладных задач, однако для однотипных реакций, в которых участвуют родственные соединения, относительную величину теплового эффекта квантовохимические расчеты передают значительно точнее. Для таких реакций нередко удается достичь "химической точности" и получить данные, которые помогут химику-экспериментатору при изучении реакционной способности органических соединений и механизмов сложных реакций.

Таблица 1.6 Теплоты реакций изомеризации (кДж/моль)

Реакция	МПДП	Эксперимент
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{H} \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	12	6
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{cyclopropene}$	105	86
$\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{cyclopropene}$	26	32
$\text{trans-alkene} \rightarrow \text{gauche-alkane}$	2	2
$\text{alkene} \rightarrow \text{alkene}$	4	4
$\text{alkene} \rightarrow \text{alkene}$	23	12
$\text{alkene} \rightarrow \text{alkene}$	13	-5
$\text{alkene} \rightarrow \text{alkene}$	2	8
$\text{alkene} \rightarrow \text{alkene}$	31	31
$\text{alkene} \rightarrow \text{alkene}$	5	4
$\text{alkane} \rightarrow \text{alkane}$	42	-23
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NH}$	27	30
$\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{H} \rightarrow \text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$	8	0
$\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3\text{NC}$	170	60
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3$	48	49
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O} \rightarrow \text{cyclopropanone}$	113	113
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{HCOOCH}_3$	67	87
$\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{O} \rightarrow \text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	7	2

Для вычисления тепловых эффектов органических реакций применяют как полуэмпирические, так и неэмпирические квантово-химические методы. Из полуэмпирических наиболее широко используются схемы МЧПДП/3 и МПДП, причем метод МПДП дает более точные результаты. В табл. 1.6 приведены результаты расчетов этим мето-

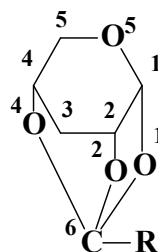
дом тепловых эффектов некоторых реакций изомеризации. Из этих данных видно, что для некоторых реакций согласие теории с экспериментом хорошее, но в отдельных случаях, например для реакции $\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3\text{NC}$ ошибка получается очень большой (около 100 кДж/моль). Поэтому при проведении прикладных расчетов необходимо первоначально на простых моделях убедиться, что для данной реакции или для данного класса реакций метод МПДП дает правильные результаты. Если ошибки получаются большими, но носят систематический характер, их можно устранить, введя соответствующие инкременты.

Результаты неэмпирических расчетов тепловых эффектов органических реакций очень сильно зависят от выбора метода [40-51]. В валентно-расщепленных базисах для реакций с участием насыщенных молекул ошибки составляют около 40 кДж/моль, но, если в молекулах есть кратные связи или молекулы являются напряженными, ошибки обычно увеличиваются приблизительно в 2 раза и достигают 80 кДж/моль [26, 40, 41].

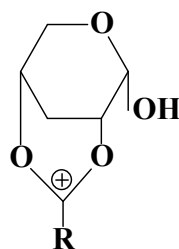
Более точные результаты получаются для так называемых изодесмических реакций, т.е. для реакций, в которых число валентных связей каждого типа сохраняется, а изменяется лишь их взаимное расположение. Этому условию удовлетворяет, в частности, реакция ацетонитрила с метаном $\text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3 + \text{HCN}$.

При вычислении тепловых эффектов этих реакций с использованием базисов 3-21 ГФ и 4-31ГФ ошибки не превышают 20 кДж/моль [42—50]. Для неизодесмических реакций точность расчета существенно ниже. Особенно большие ошибки получаются при расчете тепловых эффектов реакций, в которых участвуют молекулы с малыми циклами, так как неэмпирический расчет в валентно-расщепленных базисах существенно недооценивает стабильность напряженных молекул по сравнению с соответствующими ациклическими соединениями [51]. Включение в базис поляризационных орбиталей уменьшает ошибку до 5-10 кДж/моль [42, 43], т.е. расчеты в базисах с поляризационными орбиталями позволяют вычислить тепловые эффекты реакции с почти "химической точностью". Исключение составляют реакции, в которых происходит гомолитический разрыв валентных связей. В этом случае ошибки при вычислении тепловых эффектов даже при использовании базисов с поляризационными орбиталями превышают 100 кДж/моль, что обусловлено необходимостью учета электронной корреляции [43—46].

В качестве примера использования данных квантовохимических расчетов тепловых эффектов органических реакций для изучения их механизмов рассмотрим результаты работы [52]. В ней был изучен механизм реакции 1,2,4-*o*-ацетил- α -D-ксилопиранозы со спиртами в условиях кислотного катализа.

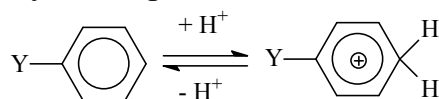


На основе анализа строения конечных продуктов этой реакции экспериментаторы предполагали, что на первой стадии происходит протонирование атома кислорода O^1 и образуется ацилоксониевый ион следующего строения:

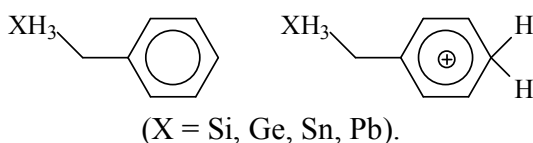


Этот ацилоксониевый ион далее вступает в реакцию с молекулами спирта. Однако дать ответ на вопрос, почему протонируется атом кислорода O^1 и не протонируются атомы кислорода O^2 , O^4 и O^5 , не удалось. Остался не выясненным также механизм превращения протонированной по O^1 формы исходной молекулы в ацилоксониевый ион. Для решений этой задачи в работе [52] были привлечены методы квантовой химии. С их помощью были рассмотрены четыре возможных направления протонирования исходной молекулы: по атомам кислорода O^1 , O^2 , O^4 и O^5 . Было показано, что при присоединении протона к атомам кислорода O^1 , O^2 и O^4 разрыв валентных связей соответственно C^6-O^1 , C^6-O^2 и C^6-O^4 термодинамически выгоден и происходит без активационного барьера, при этом образуются соответствующие ацилоксониевые ионы. Протонирование идет преимущественно по атому кислорода O^1 , так как такое направление реакции является термодинамически наиболее выгодным. Таким образом, направление этой реакции можно объяснить термодинамическим фактором. На второй стадии реакции ацилоксониевый ион вступает в реакцию со спиртом. По данным квантово-химических расчетов [52] ее направление можно объяснить распределением электронной плотности в ацилоксониевом ионе.

В качестве второго примера использования данных квантово-химических расчетов тепловых эффектов реакций для изучения реакционной способности рассмотрим результаты работы [53]. В ней было изучено влияние заместителей на сродство к протону бензильных соединений. Согласно многочисленным экспериментальным данным, заместители, включающие систему связей $-C-X$ (X — атом тяжелого металла), повышают относительную стабильность карбкатионов с π -связями. В частности, заместители $Y = (CH_3)_3PbCH_2$ и $PhCH_2HgCH_2$ приводят к существенному смещению равновесия в пользу карбкатиона в следующей реакции:



Для этих заместителей константы σ_p^+ , характеризующие равновесие в данной реакции, достигают величины -1,1 (заметим для сравнения, что у такого заместителя, как CH_3O- , с достаточно сильными π -электронодонорными свойствами, данная константа равна -0,75). Однако вопрос о механизме стабилизации карбкатионов оставался открытым. В связи с этим в работе [53] было проведено изучение электронного строения бензильных соединений кремния, германия, олова и свинца, а также их протонированных форм:



Первоначально было показано, что квантово-химический расчет позволяет вос-

произвести данные, известные из эксперимента, т.е. что по данным расчета сродство к протону возрастает при введении в молекулу заместителя с тяжелым атомом (табл. 1.7). После этого была выяснена причина увеличения сродства к протону. Оказалось, что при введении в молекулу заместителя с тяжелым атомом σ -орбитали сближаются с π -орбиталями по своему положению на шкале энергий. В результате у неплоских конформеров усиливается смешивание σ - и π -орбиталей. Это приводит к тому, что положительный заряд у протонированных форм соединений с тяжелыми атомами сильнее делокализован, а увеличение делокализации заряда приводит к стабилизации соединения. Таким образом, экспериментально наблюдаемый эффект является следствием смешивания σ - и π -орбиталей, или σ, π -сопряжения.

Таблица 1.7 Сродство к протону (кДж/моль) бензильных соединений $C_6H_5CH_2XH_3$

X	Неплоский конформер	Плоский конформер
Si	8,4	1,7
Ge	14,3	2,0
Sn	16,0	2,0
Pb	23,1	2,0

Примечание. За нуль принято сродство к протону этилбензола.

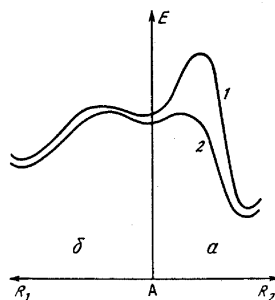
Таблица 1.8 Барьеры внутреннего вращения (кДж/моль) в бензильных соединениях $C_6H_5CH_2XH_3$ и их протонированных формах $C_6H_6CH_2XH_3$ вокруг связи C—C между бензольным кольцом и метиленовой группой [53].

X	Бензильное соединение	Протонированная форма
C	10	10
Si	11	23
Ge	12	24
Sn	13	27
Pb	18	39

σ, π -Сопряжение усиливается при переходе к бензильным соединениям с более тяжелыми атомами, причем в протонированных формах оно проявляется сильнее, чем в электрически нейтральных. Об этом свидетельствуют данные табл. 1.8, в которой видно, что барьер внутреннего вращения при переходе от этилбензола к бензильным соединениям олова и свинца возрастает в 1,3—1,7 раза. Скорее всего, этот рост связан с увеличением размера атома X и частично с усилением эффекта σ, π -сопряжения. В аналогичных карбокатионах барьер внутреннего вращения возрастает в 2—4 раза. Столь значительное увеличение барьера не может быть связано с изменением стерических эффектов, так как они должны быть примерно одинаковыми в карбокатионах и электрически нейтральных молекулах; скорее всего, оно связано с усилением эффекта сопряжения за счет сближения σ - и π -орбиталей на шкале энергии при переходе к бензильным соединениям с тяжелыми атомами.

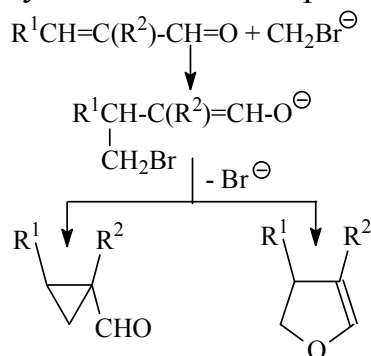
Рис. 1.3. Влияние заместителя на направление реакции образования 4,5-дигидрофуранов (a) и

формилциклопропанов (б). А — исходный интермедиат; R_1 и R_2 — координаты реакций; 1 — $R^2=H$ или CH_3 ; 2 — $R^2=CHO$.



Выше был приведен пример, когда направление реакции (протонирования 1,2,4-*о*-ацетил- α -D-ксилопиранозы) определяется величиной теплового эффекта. Однако на опыте далеко не всегда протекает термодинамически наиболее выгодная реакция. Как было указано, скорость реакции определяется свободной энергией активации и в общем случае не коррелирует с ее теплотой. Решая прикладные задачи, приходится достаточно часто сталкиваться с такими реакциями. В качестве примера рассмотрим результаты, полученные в работе [54]. Из эксперимента было известно, что карбанионы, генерированные в условиях межфазного катализа из броммалонового эфира, присоединяются к незамещенным или монозамещенным в β -положении α,β -непредельным альдегидам $R^1CH=C(R^2)CHO$, образуя или формилциклопропаны ($R^2=H, CH_3$), или формил-4,5-дигидро-фураны ($R^2=CHO$) (см. схему реакций на стр. 35).

Однако выяснить причины такого влияния заместителей на направление реакции экспериментаторы не смогли. Поэтому для изучения ее механизма были привлечены методы квантовой химии. Расчет тепловых эффектов показал, что реакция, которая приводит к образованию конечных продуктов с пятичленным циклом, является термодинамически более выгодной и этот результат не зависит от заместителя. Действительно, формилциклопропаны содержат напряженный трехчленный цикл и поэтому являются термодинамически менее устойчивыми по сравнению с дигидрофуранами.



При детальном изучении механизма этой реакции было показано, что скорости двух конкурирующих процессов, которые приводят к образованию циклопропанов и дигидрофуранов, не коррелируют с их тепловыми эффектами, т.е. направление реакции определяется не ее термодинамикой, а кинетикой. Если $R^2=H$ или CH_3 , то на пути образования термодинамически более устойчивых дигидрофуранов лежит достаточно высокий активационный барьер. При комнатной температуре направление реакции определяется кинетическим фактором. В результате образуются термодинамически менее выгодные формилциклопропаны. При $R^2=CHO$ активационный барьер на пути

образования 4,5-дигидрофуранов резко снижается и направление реакции определяется термодинамическим фактором, поэтому в результате реакции образуются более устойчивые формил-4,5-дигидрофураны (рис. 1.3).

1.6. РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ И ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ

Для получения наиболее полной информации о механизме реакции необходимо вычислить многомерную поверхность потенциальной энергии (ППЭ), т.е. рассчитать зависимость полной энергии от координат атомных ядер. Наиболее интересными и важными при изучении механизма реакции являются так называемые стационарные точки на ППЭ. Под этим термином понимают минимумы и седловые точки на ППЭ (рис. 1.4). В стационарных точках производные полной энергии E по всем независимым координатам x_i равны нулю:

$$g_i = \partial E / \partial x_i = 0 \text{ (для любого } i\text{)}.$$

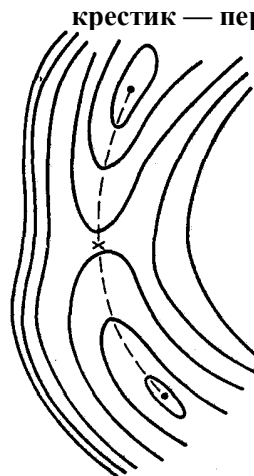
В точке минимума полной энергии матрица вторых производных $f_{ij} = \partial^2 E / \partial x_i \partial x_j$ имеет только положительные собственные значения, а в седловой точке - одно отрицательное собственное значение. Минимумы полной энергии соответствуют устойчивым структурам и интермедиатам, а седловые точки — переходным состояниям.

Основная трудность, с которой мы сталкиваемся при расчете ППЭ для органических реакций с участием многоатомных молекул, заключается в необходимости вычисления полной энергии реагентов для очень большого числа точек.

Рис. 1.4. Стационарные точки на ППЭ
а — минимум локальный или глобальный;
б — седловая точка



Рис. 1.5. Простейшая ППЭ
Темные кружки – исходные реагенты
и продукты реакции;
крестик — переходное состояние.



Если в реагентах содержится лишь 10 атомов (обычно их значительно больше), то их положение в пространстве для нелинейной системы описывается 24 независимыми координатами. Для надежного построения полной ППЭ для каждой независимой координаты необходимо взять по крайней мере около 10 точек, таким образом полную энергию необходимо вычислить около 10^{24} раз. Это невероятно большая величина, и такое количество вычислений проделать практически невозможно. Поэтому при построении ППЭ обычно варьируют не все независимые степени свободы, а лишь некото-

рые из них, чаще всего один или два геометрических параметра, которые наиболее сильно меняются в ходе реакции, а по всем остальным степеням свободы проводят оптимизацию, т.е. находят их оптимальные значения (соответствующие минимуму полной энергии) для каждой точки ППЭ. Для разделения всех степеней свободы на те, которые надо варьировать, и те, которые можно оптимизировать, используют химическую интуицию. Переход от варьирования к оптимизации для большинства степеней свободы при построении ППЭ позволяет очень сильно сократить затраты машинного времени и делает расчет ППЭ практически возможным для реакций с участием достаточно больших органических соединений.

Типичный вид простейшей двумерной ППЭ показан на рис. 1.5. Здесь минимумы соответствуют исходным реагентам и конечным продуктам реакции, а седловая точка - переходному состоянию. Минимумы на рисунке соединены пунктирной линией, которая проходит по дну долины на ППЭ через седловую точку. Эта линия показывает путь реакции в двумерном (в общем случае многомерном) пространстве или траекторию движения реагентов в ходе реакции.

На рис. 1.5. показана простейшая ППЭ. Для большинства реакций ППЭ имеют более сложный вид. На них может быть более двух глубоких минимумов, которые соответствуют исходным реагентам и различным конечным продуктам реакции (если реакция может идти по нескольким направлениям). Кроме того, может быть несколько мелких локальных минимумов, соответствующих интермедиатам. Реакция может идти по нескольким траекториям через разные переходные состояния и приводить к разным конечным продуктам. При вычислении константы скорости $k = k_0 \exp(-E_{\text{акт}}/RT)$ элементарных реакций с участием органических молекул обычно пользуются теорией переходного состояния. В рамках этой теории для вычисления энергии активации $E_{\text{акт}}$ и предэкспоненты k_0 необходимо знать потенциальную энергию, геометрию, а также полный набор колебательных частот исходных реагентов и переходного состояния.

Для бимолекулярной реакции



$$k_0 = k_B T Q^{\#} / (h Q_A Q_B),$$

где k_B и h - универсальные постоянные; T - температура; Q_A , Q_B и $Q^{\#}$ - статистические суммы исходных реагентов A и B и переходного состояния $AB^{\#}$.

Каждая из этих статистических сумм является произведением трансляционной, вращательной и колебательной статистических сумм

$$Q = Q_{\text{тр}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}},$$

$$Q_{\text{тр}} = [mk_B T / (2\pi h^2)]^{3/2},$$

где m — масса молекулы или переходного состояния;

$$Q_{\text{вр}} = \pi^{7/2} (8k_B T / h^2)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}$$

где I_A , I_B и I_C - моменты инерции;

$$Q_{\text{кол}} = \prod_i (1 - \exp(h\nu_i / k_B T))$$

где ν_i — колебательные частоты (произведение берется по всем колебательным степеням свободы).

Для вычисления энергии активации $E_{\text{акт}}$ и предэкспоненты k_0 по теории переходного состояния необходимо знать геометрию, потенциальную энергию и полные наборы колебательных частот соединений A , B и переходного состояния. Геометрия нужна

для определения моментов инерции в формуле для $Q_{вр}$, значения потенциальной энергии - для расчета $E_{акт}$, колебательные частоты - для вычисления вклада энергии нулевых колебаний в $E_{акт}$ и колебательной статсуммы $Q_{кол}$.

Таблица 1.9 Вычисленные энергии активации (кДж/моль) для реакций, приведенных на схемах I - V [56]

Реакция	МПДП	КМПДП	ХФ	КХФ*
1	400	331	344	327
2	523	420	483	419
3	627	589	638	559
4	343	316	315	286
5	396	271	212	202
6	458	390	437	402
7	405	299	455	361
8	84	96	119	131
9	538	502	550	—
10	568	540	483	430
11	458	382	411	436
12	425	347	426	403
13	453	323	348	378
14	341	349	338	353
15	318	268	278	262
16	78	38	26	23
17	360	201	218	161
18	444	352	397	326
19	609	467	538	428
20	370	238	254	200
21	399	372	452	390
22	286	280	250	186
23	403	310	420	—
24	437	275	319	259

*При расчете энергии активации использована геометрия переходного состояния, предварительно вычисленная в приближении Хартри—Фока.

Таким образом, мы видим, что для определения константы скорости реакции нет необходимости рассчитывать всю ППЭ. Достаточно найти на ней лишь стационарные точки. Геометрию исходных реагентов для любой реакции можно найти с помощью минимизации полной энергии. Эту задачу сравнительно легко решить. Гораздо сложнее найти геометрию переходного состояния. Переходные состояния являются седловыми точками на ППЭ. Они похожи на минимумы, поскольку в них, как и в минимумах, градиент полной энергии по координатам равен нулю, но их нельзя найти с помощью минимизации полной энергии. В работе [55] было предложено искать переходные состояния с помощью минимизации квадрата модуля градиента, т.е. минимизировать сумму квадратов производных полной энергии по всем независимым координатам:

$$\sigma = \sum_i g_i^2$$

Минимизация этого выражения действительно позволяет найти переходные со-

стояния, однако сделать это достаточно сложно. Выражение для σ имеет очень много минимумов, так как не только стационарные точки дают минимумы для σ , но и любой изгиб ППЭ типа плеча приводит к появлению минимума для этой величины. Поэтому предложенная методика [55] пригодна лишь в непосредственной близости от седловой точки, и основная трудность при расчете геометрии переходных состояний этим методом заключается в том, что исходная (стартовая) геометрия, с которой начинается поиск, должна быть достаточно близка к конечной (истинной) геометрии переходного состояния. Определять стартовую геометрию приходится на основе интуитивных соображений, так как из эксперимента получить хотя бы приближенную информацию о геометрии переходных состояний невозможно. Поэтому успешный поиск переходных состояний с помощью минимизации выражения для σ в значительной степени зависит от опыта исследователя.

Наибольший интерес вызывает вопрос о точности, с которой можно рассчитать геометрию переходного состояния и энергию активации методами квантовой химии. К сожалению, мы не располагаем достаточно полным набором данных эксперимента по энергиям активации для различных типов реакций с участием маленьких молекул, а экспериментальные значения геометрических параметров переходных состояний получить невозможно. Поэтому в настоящем разделе нам пришлось ограничить рассмотрение вопроса о точности расчета переходных состояний методами квантовой химии сопоставлением результатов, которые были получены полуэмпирическими и неэмпирическими методами (см. [56, 57] и ссылки в них).

В табл. 1.9 и 1.10 сопоставлены данные расчета параметров переходных состояний для реакций, изображенных на схемах I—V (см. стр. 40), методами МПДП и КМПДП (метод МПДП с учетом электронной корреляции), неэмпирическим методом в приближении Хартри-Фока без учета и с учетом электронной корреляции.

В таблицах неэмпирический расчет в приближении Хартри-Фока без учета электронной корреляции обозначен ХФ, с учетом электронной корреляции - КХФ [56, 57].

Таблица 1.10 Статистический анализ результатов расчета геометрии переходных состояний и энергий активации методами МПДП и КМПДП [56, 57]

Вычисленная величина	Число расчетов	Абсолютная ошибка* ¹	
		МПДП	КМПДП
Длина валентных связей* ² , нм	112	0,0057	0,0056
из них			
активных* ³	70	0,0078	0,0073
пассивных* ³	42	0,0018	0,0025
Валентный угол* ² , град	58	7,9	6,2
Торсионный угол* ² , град	20	11,6	7,9
Энергия активации, кДж/моль	24	55	45
		90* ⁴	36* ⁴

*¹ По сравнению с данными неэмпирического расчета в приближении Хартри-Фока.

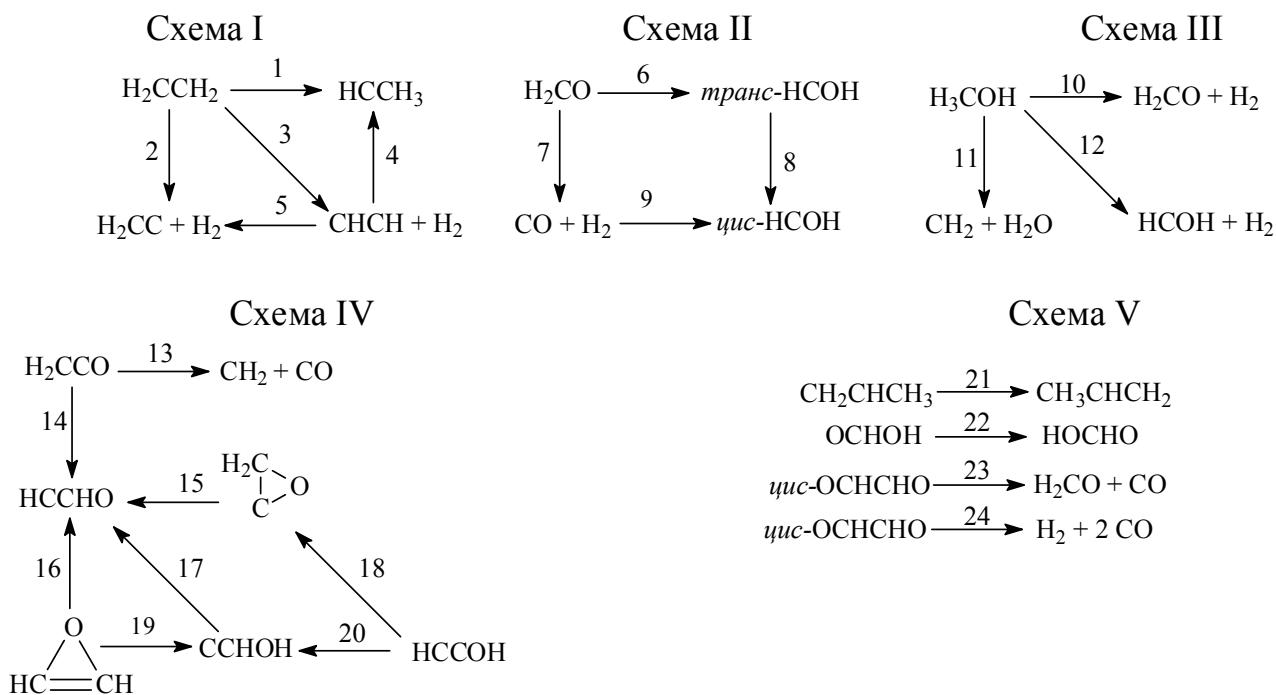
*² Для переходного состояния.

*³ Активные связи разрываются или образуются в ходе реакции, пассивные связи в ходе реакции формально остаются неизменными.

*⁴ По сравнению с данными неэмпирических расчетов с учетом электронной корреляции.

Для реакций, изображенных на схемах I - III, расчеты с оптимизацией геометрии

в приближении Хартри-Фока проведены в базисе 6-31ГФ*, для реакций, изображенных на схемах IV и V, - в базисе 3-21ГФ или 4-31ГФ. Электронная корреляция учитывалась только при вычислении энергии активации. Эти расчеты проведены по теории возмущений Мёллера-Плестетта с точностью до четвертого порядка включительно или в приближении связанных электронных пар.



Из этих данных видно, что геометрические параметры переходных состояний, вычисленные методами МПДП и КМПДП, находятся в хорошем согласии с данными неэмпирических расчетов без учета электронной корреляции. Однако для длин валентных связей, которые формально разрываются или образуются в ходе реакции (активные связи), расхождение результатов, полученных полуэмпирическими и неэмпирическими методами, заметно больше, чем для валентных связей, которые в ходе реакции остаются формально неизменными (пассивные связи). Сопоставить результаты расчета геометрии переходных состояний методами МПДП и КМПДП с данными неэмпирических расчетов с учетом электронной корреляции невозможно из-за почти полного отсутствия в литературе последних. При расчете энергий активации величины, полученные методами МПДП и КМПДП, отличаются на 15 - 20% от значений, вычисленных неэмпирическим методом без учета электронной корреляции. При сравнении с данными неэмпирических расчетов с учетом электронной корреляции оказывается, что метод КМПДП дает более близкие результаты. Это, по-видимому, связано с выбором реакций для тестирования. В отобранных реакциях учет электронной корреляции может заметно изменить результаты расчета, так как для сравнения авторам работ [56, 57] пришлось взять лишь те химические превращения, для которых из литературы были известны результаты вычислений неэмпирическими методами с использованием достаточно большого базиса и с учетом электронной корреляции. Такие расчеты, естественно, были опубликованы лишь для тех реакций, в которых электронная

корреляция играет существенную роль. Для других типов реакций литературные данные отсутствуют, и их получение связано с очень большим объемом вычислений.

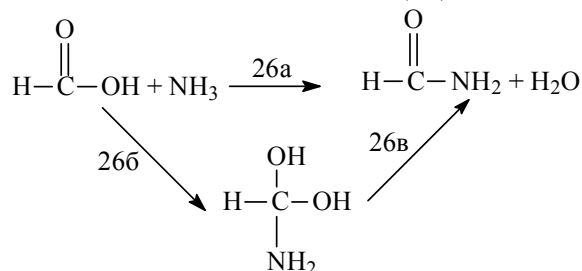
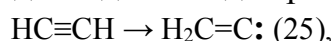
Таблица 1.11

Вычисленные тепловой эффект Q и энергия активации $H^\ddagger$ реакции (25) (кДж/моль)

Метод	Q	$H^\ddagger$	$H^\ddagger_{обр}$
ХФ/3-21ГФ	162	270	108
ХФ/6-31ГФ*	144	213	69
МП2/6-31ГФ*	191	203	12
МП3/6-31ГФ*	178	207	31
МП3/6-311ГФ**	181	201	20
МП4/6-311ГФ**	193	202	9
С учетом нулевых колебаний	185	189	4

Примечание. Использованы следующие обозначения: ХФ — расчет в приближении Хартри-Фока; МП2, МП3 и МП4 — расчеты с учетом электронной корреляции во втором, во втором и третьем и во втором, третьем и четвертом порядках теории возмущений Меллера-Плезетта. В методах МП3/6-31ГФ**, МП3/6-311ГФ** и МП4/6-311ГФ** использована геометрия, вычисленная предварительно методом МП2/6-31 ГФ*; $H^\ddagger_{обр}$ - энергия активации обратной реакции.

Некоторое представление о влиянии базиса и электронной корреляции на результаты неэмпирических расчетов высоты активационных барьеров можно получить из табл. 1.11 и 1.12, в которых приведены данные для реакций



Для реакции (25) зависимость достаточно сильная [58-60], для (26) - слабая [61]. Существенное влияние электронной корреляции на результаты расчета высоты активационных барьеров можно ожидать для реакций, в ходе которых образуются бирадикалы, карбены и родственные им структуры. Кроме того, электронную корреляцию обязательно надо учитывать при расчете ППЭ для реакций гомолитического разрыва валентных связей.

Таблица 1.12 Энергии активации реакций (26) (кДж/моль) [61]

Метод	(26a)	(26б)	(26в)	Метод	(26a)	(26б)	(26в)
ХФ/3-21ГФ	176	161	181	МП2/6-31ГФ*	180	167	165
МП2/3-21ГФ	126	150	134	ХФ/6-31ГФ**	265	224	213
ХФ/6-31ГФ	218	197	192	МП2/6-31ГФ**	176	163	162
МП2/6-31ГФ	156	174	145	МП3/6-31ГФ**	202	170	185
ХФ/6-31ГФ*	271	231	217	МП4/6-31ГФ**	197	174	176

Примечание. Обозначения те же, что и в предыдущей таблице. Во всех расчетах использована геометрия молекул и переходных состояний, вычисленная предварительно методом ХФ/3-21ГФ.

Вопрос о влиянии электронной корреляции на геометрию переходных состояний был рассмотрен в работе [62]. В ней методом МПДП без учета и с учетом электронной корреляции была рассчитана геометрия переходных состояний для реакций, изображенных на схемах I - V, и показано, что учет электронной корреляции изменяет межатомные расстояния в среднем не более чем на 0,003 нм, при этом изменения длины активных валентных связей, т.е. тех, которые разрываются или образуются в ходе реакции, не превышают 0,004 нм, а пассивных, т.е. тех, которые в ходе реакции остаются формально теми же, 0,001 нм, валентные углы меняются менее чем на 3°. Эти небольшие изменения геометрических параметров незначительно меняют структуру переходного состояния и практически не сказываются на результатах расчета энергии активации. На основе этих данных в работе [62] был сделан вывод о том, что корреляционные эффекты можно не учитывать при квантовохимических расчетах геометрии переходных состояний. Аналогичных исследований, выполненных неэмпирическими методами, в настоящее время нет.

1.7. РАСЧЕТЫ ДЛЯ СИСТЕМ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

Системы с водородными связями играют важную роль в химии и биологии, поэтому для их изучения широко применяются как экспериментальные, так и теоретические методы. Квантовохимические расчеты для систем с водородными связями проводят полуэмпирическими (ППДП/2, ППДП/БУ, МЧПДП/3Н и МПДП/Н) и неэмпирическими методами. Наибольшее число работ, опубликованных за последние 20 лет, выполнено методами ППДП/2 и ОСТ-3 ГФ [63]. Однако эти методы имеют ряд существенных недостатков. Для большинства систем они в 1,5 - 2 раза переоценивают энергию образования водородных связей и на 0,02—0,03 нм занижают их длину. Кроме того, при решении прикладных задач, наряду с вычислением энергии и длины водородной связи обычно приходится рассчитывать термохимические параметры соединений и комплексов с водородными связями. Методы ППДП/2 и ОСТ-3ГФ не позволяют этого сделать, в результате область их применения при изучении реакционной способности систем с водородными связями ограничена. Ими пользовались в течение длительного времени только потому, что более точных и столь же экономичных методов не было.

Таблица 1.13

Вычисленные энергии водородных связей (кДж/моль) [64]

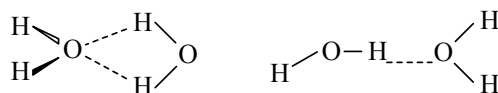
Комплекс	ППДП/БУ	ППДП/2	ОСТ-3ГФ	4-31ГФ	Экспсримен
$\text{H}_2\text{O} \dots \text{OH}$	184	302	294	172	142
$\text{H}_2\text{O} \dots \text{O}_2\text{H}_3$	87	155	155	126	97
$\text{H}_3\text{O}^+ \dots \text{OH}_2$	113	252	250	185	136 - 155

В работе [64] была сделана попытка использовать для изучения реакционной способности систем с водородными связями метод ППДП/БУ. Оказалось, что по сравнению с методами ППДП/2 и ОСТ-3ГФ он дает заметно более точные результаты при расчете энергий водородных связей. Это особенно хорошо видно на примере прочности водородных связей в заряженных системах (табл. 1.13), точность получается примерно такая же, как в неэмпирических расчетах с использованием базиса 4-31ГФ [65].

Однако метод ППДП/БУ существенно занижает длину водородных связей (немного сильнее, чем методы ППДП/2 и ОСТ-ЗГФ) и дает большие ошибки при расчете термодинамических параметров органических соединений. Поэтому метод ППДП/БУ, так же как и методы ППДП/2 и ОСТ-ЗГФ, вряд ли целесообразно использовать при количественном решении прикладных задач.

Для изучения реакционной способности органических и биоорганических систем с водородными связями необходим метод, который позволял бы одновременно вычислять как термодинамические параметры молекул и переходных состояний, так и параметры систем с водородными связями. В настоящее время этим требованиям удовлетворяют методы МЧПДП/ЗН и МПДП/Н [66 -71], которые являются модифицированными вариантами широко известных методов МЧПДП/З и МПДП. Основным недостатком методов МЧПДП/З и МПДП заключается в том, что они не могут быть использованы для изучения систем с водородными связями, хотя последние очень часто встречаются при решении прикладных задач, особенно когда мы имеем дело с биоорганическими соединениями. В методах МЧПДП/ЗН и МПДП/Н этот недостаток устранен за счет небольшой модификации некоторых эмпирических формул, которые используются для оценки матричных элементов. Кроме этих двух методов, для расчета параметров систем с водородными связями можно использовать метод АМ1, но по точности он заметно уступает методу МПДП/Н.

Неэмпирические расчеты для систем с водородными связями в настоящее время чаще всего проводят с использованием валентно-расщепленных базисов (обычно 3-21ГФ или 4-31ГФ). Их выбор связан с необходимостью идти на компромисс между точностью расчета и затратами машинного времени. Расчеты в этих базисах немного завышают энергию образования водородных связей, занижают их длину (расстояние между гетероатомами), а также существенно переоценивают стабильность циклических структур с водородными связями. Так, при использовании базисов 3-21ГФ и 4-31ГФ циклический димер воды получается стабильнее линейного [65].



Циклическая структура комплекса аниона с водой стабильнее линейной [72]



и т.д., хотя из эксперимента известно, что линейные структуры являются более стабильными. Включение в базис поляризационных орбиталей устраняет эти недостатки [73]. Таким образом, мы видим, что при использовании неэмпирических методов расчеты для систем с водородными связями желательно проводить в базисах с поляризационными орбиталями, т.е. использовать базис 6-31ГФ* или 6-31ГФ**, однако сделать это практически очень трудно, так как системы с водородными связями, которые представляют интерес для органической химии и биохимии, обычно имеют большие размеры и их свойства не удается моделировать с помощью простых систем, состоящих из небольших молекул.

В табл. 1.14 - 1.16 сопоставлены результаты квантовохимических расчетов параметров систем с водородными связями методами ППДП/2, МПДП/Н и 4-31ГФ. Из этих

данных видно, что методы МПДП/Н и 4-31ГФ дают приблизительно одинаковые результаты. Следует, однако, отметить, что метод МПДП/Н в отличие от 4-31ГФ правильно передает относительную стабильность линейных и циклических систем с водородными связями. Метод ППДП/2 существенно уступает по точности методам МПДП/Н и 4-31ГФ.

Таблица 1.14

Энергии водородных связей (кДж/моль) [70]

Y—H...X		ППДП/2	МПДП/ВС	4-31ГФ	Эксперимент
Y—H	X				
H ₂ O	H ₂ O*	37	18	34	21
H ₂ O	OH ⁻	302	134	172	142
H ₂ O	OH ⁻ • H ₂ O	155	88	126	97
H ₂ O	OH ⁻ • 2H ₂ O	105	63	97	76
H ₃ O ⁺	H ₂ O	252	130	185	137 - 155
H ₃ O ⁺ • H ₂ O	H ₂ O	147	97	130	92 - 97
H ₃ O ⁺ • 2H ₂ O	H ₂ O	105	80	109	71
NH ₃	H ₂ O	19	8	15	—
H ₂ O	NH ₃	46	12	33	—
NH ₃	NH ₃	19	4	14	19
NH ₄ ⁺	H ₂ O	—	82	118	71
NH ₄ ⁺ • H ₂ O	H ₂ O	—	71	—	63
NH ₄ ⁺ • 2H ₂ O	H ₂ O	—	63	—	55
NH ₄ ⁺ • 3H ₂ O	H ₂ O	—	47	—	50
NH ₄ ⁺	NH ₃	—	155	130	105
NH ₄ ⁺ • NH ₃	NH ₃	—	97	—	76
NH ₄ ⁺ • 2NH ₃	NH ₃	—	71	—	59
NH ₄ ⁺ • 3NH ₃	NH ₃	—	59	—	50
FH	H ₂ O	63	38	59	30
H ₂ O	FH	13	21	21	—
FH	NH ₃	84	50	63	—
NH ₃	FH	6	9	13	—
FH	FH*	39	37	33	21 - 29
FH	F ⁻	428	197	—	168 - 252
H ₂ O	F ⁻ *	334	130	—	97
H ₂ O	F ⁻ • H ₂ O*	—	97	—	71
H ₂ O	F ⁻ • 2H ₂ O*	—	76	—	59
H ₂ O	F ⁻ • 3H ₂ O*	—	50	—	55

*Данные для наиболее стабильной линейной структуры.

При решении прикладных задач в случае систем с водородными связями часто возникает необходимость вычислять сечения ППЭ для реакций переноса протона между гетероатомами, так как эти процессы сопровождают многие органические и биологические реакции. Расчет сечения ППЭ переноса протона провести относительно легко, но при этом необходимо учитывать сильную зависимость результата от длины водородной связи. Так, в системах H₂O...OH и H₂O...H₃O⁺ при расстояниях O...O меньше 0,25 нм на сечении ППЭ получается только один минимум, который соответствует положению протона посередине между атомами кислорода. При расстоянии

О...О больше 0,25 нм на сечении ППЭ будут уже два минимума, соответствующие положению протона либо у одного атома кислорода, либо у другого. Потенциальный барьер между этими минимумами очень быстро возрастает с увеличением расстояния между атомами кислорода [64, 74, 75]. В работе [64] показано, что в ходе переноса протона расстояние О...О может немного уменьшиться и при этом активационный барьер переноса протона будет снижаться. Рассмотрим в качестве примера результаты расчетов методами МПДП/Н и 4-31ГФ сечения ППЭ для синхронного переноса двух протонов в циклическом димере муравьиной кислоты.

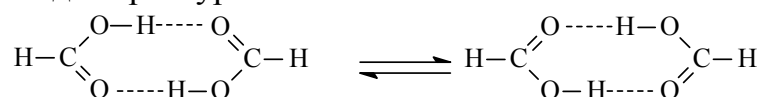


Таблица 1.15

Вычисленные расстояния (нм) между гетероатомами (X—Y) (длины водородных связей) [70]

Y—H...X		ППДП/2	МПДП/Н	4-31ГФ
Y—H	X			
H ₂ O	H ₂ O	0,254	0,262	0,283
H ₂ O	OH ⁻	0,234	0,242	0,245
H ₃ O ⁺	H ₂ O	0,234	0,244	0,236
NH ₃	H ₂ O	0,269	0,290	0,319
H ₂ O	NH ₃	0,258	0,300	0,298
NH ₃	NH ₃	0,274	0,340	0,336
NH ₄ ⁺	H ₂ O	—	0,273	0,265
NH ₄ ⁺	NH ₃	—	0,254	0,275
HF	H ₂ O	0,242	0,254	0,260
H ₂ O	HF	0,255	0,268	0,292
HF	NH ₃	0,246	0,253	0,272
NH ₃	HF	0,275	0,286	0,319
HF	PA	0,244	0,256	0,270

Таблица 1.16

Перенос электронной плотности с X на Y—Н при образовании водородных связей Y—H...X (единицы заряда электрона) [70]

Y—H...X		ППДП/2	МПДП/Н	4-31 ГФ
Y—H	X			
H ₂ O	H ₂ O	0,036	0,007	0,028
H ₂ O	NH ₃	0,059	0,007	0,037
H ₂ O	HF	—	0,014	0,028
HF	H ₂ O	0,064	0,036	0,036
HF	NH ₃	0,097	0,064	0,057
H ₂ O	OH ⁻	0,365	0,207	0,210
H ₂ O	OH ⁻ • H ₂ O	—	0,132	0,130
H ₂ O	OH ⁻ • 2H ₂ O	—	0,109	0,100
H ₃ O ⁺	H ₂ O	0,289	0,139	0,140
H ₃ O ⁺ • H ₂ O	H ₂ O	—	0,086	0,080
H ₃ O ⁺ • 2H ₂ O	H ₂ O	—	0,073	0,070

Из эксперимента известно, что высота активационного барьера этой реакции мала, однако в ряде опубликованных работ квантовохимические расчеты привели к противоположному результату [76 - 83] Это связано с тем, что не проводилась полная оп-

тимизация геометрии и не учитывалось изменение длины водородных связей в переходном состоянии. Высота активационного барьера рассматриваемой реакции, вычисленная с полной оптимизацией геометрии методами МПДП/Н и 4-31ГФ, составила менее 40 кДж/моль [69, 72]. Полученные геометрические параметры приведены в табл. 1.17. Из этих данных видно, что в ходе переноса протонов в переходном состоянии происходит сжатие димера. Длина водородной связи (расстояние между атомами кислорода) уменьшается на 0,03 - 0,04 нм. За счет этого снижается высота активационного барьера. Если зафиксировать расстояние между атомами кислорода в водородных связях, то высота активационного барьера увеличится до 280 кДж/моль.

Таблица 1.17

Межатомные расстояния (нм) димера муравьиной кислоты и переходного состояния реакции синхронного переноса двух протонов [69]

Связь	Димер			Переходное состояние	
	МПДП/Н	4-31ГФ	эксперимент	МПДП/Н	4-31ГФ
C=O	0,122	0,122	0,122	0,128	0,126
C—O	0,133	0,131	0,132	0,128	0,126
O...O	0,261	0,270	0,270	0,237	0,239
C—H	0,110	0,107	0,108	0,110	0,107

Из приведенного в настоящей главе материала читатель смог убедиться, что квантовохимические расчеты позволяют получать много полезной информации о реакционной способности органических соединений, которая представляет интерес для специалистов в области тонкого органического синтеза и физической органической химии. Это прежде всего индексы реакционной способности. В некоторых случаях они дают возможность определить направление реакции, а иногда и выход конечных продуктов. Более детальную информацию о механизме реакции удастся получить на основе расчетов тепловых эффектов и энергий активации.

Расчеты индексов реакционной способности обычно проводят полумпирическими методами (чаще всего пользуются методом ППДП/2), при этом либо используют геометрию, полученную экспериментально, либо полагают, что все межатомные расстояния и валентные углы равны своим стандартным значениям. При вычислении термодинамических параметров необходимо находить оптимальную геометрию, соответствующую минимуму полной энергии. Расчеты с оптимизацией геометрии целесообразно проводить методами МПДП или 3-21 ГФ. Эти методы позволяют вычислять геометрию как стабильных соединений, так и короткоживущих интермедиатов и переходных состояний. Для уточнения значений термодинамических параметров иногда достаточно провести расчет с фиксированной геометрией в базисе 6-31ГФ. Для получения более надежных результатов необходимо включить в базис поляризационные орбитали на всех атомах и учесть энергию корреляции. Однако практически сделать это можно лишь для систем, содержащих небольшое число атомов. Для соединений, которые представляют интерес для органической и биоорганической химии, приходится ограничиться расчетами методом МПДП. В этом случае необходимо предварительно на небольших модельных системах, для которых доступны данные хороших неэмпирических расчетов, убедиться, что метод МПДП дает для данного класса реакций правильные результаты.

УЧЕТ СОЛЬВАТАЦИИ В КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ

2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МОДЕЛЕЙ

Большинство органических реакций протекает в жидкой фазе. Очень часто растворитель изменяет не только выходы конечных продуктов, но и механизм реакции. В газовой фазе многие реакции идут по радикальному механизму, а в растворе - по ионному. Поэтому при квантовохимическом изучении реакционной способности органических соединений необходимо учитывать взаимодействие со средой.

В основе современных представлений о взаимодействии растворенных соединений с растворителем лежат ставшие классическими работы Борна, Дебая, Леннарда-Джонса, Лондона, Кирквуда и Онзагера. Эти работы, их дальнейшее развитие и роль в химии подробно проанализированы в монографии [84]. Однако использовать непосредственно приведенные там результаты для учета сольватации в квантовохимических расчетах не удастся, поэтому были разработаны более простые модели, которые позволяют рассчитать энергию сольватации с достаточно высокой степенью точности. Прежде чем перейти к описанию этих моделей, рассмотрим возможные типы сольватации.

Сольватацию принято разделять на два типа - специфическую и неспецифическую. Для первой характерно существование в растворах структурно-определенных образований между сольватом и сольвентом, время жизни которых заметно превышает период свободного колебания этой выделенной системы. Примерами подобных образований являются водородные связи, комплексы с переносом заряда и т.д. Для всех них характерны структурная определенность и относительно большая величина энергии взаимодействия, которая может иногда превышать 10% от энергии химической связи, а также существенное перераспределение заряда между растворенным соединением и растворителем.

Несколько особняком лежит случай сольватации малых одно-, двух- и некоторых трех- и четырехатомных ионов. Для этих соединений характерны все перечисленные особенности, но связь оказывается необычайно прочной. Так, энергия гидратации OH^- составляет 445 кДж/моль, H_3O^+ 382 кДж/моль, NH_3 344 кДж/моль. Такие структуры, по-видимому, было бы правильнее рассматривать как координированные.

В случае неспецифической сольватации энергия взаимодействия между растворенным соединением и молекулами растворителя невелика и не может создать сольватационные оболочки с жестко-фиксированной структурой. Основной вклад в энергию сольватации этого типа вносят ван-дер-ваальсово взаимодействие и электростатическое взаимодействие дипольных моментов растворенного соединения и молекул растворителя.

Методы квантовой химии, которые в настоящее время используются для описания сольватационных эффектов, можно разделить на две большие группы, дискретные и континуальные. Дискретные подходы обычно имеют дело с описанием какого-либо выделенного объема системы растворенное соединение-растворитель с включением до

десяти молекул последнего. Эти молекулы располагают вокруг растворенного соединения в определенной системе (приближение "супермолекулы", различные варианты модели точечных диполей или зарядов). Подобное описание близко к химическому определению специфической сольватации. Они различаются лишь тем, что в расчет частично включается неспецифическое взаимодействие растворенного соединения и растворителя.

В некоторых работах рассматривались дискретные системы, содержащие 200-300 молекул растворителя (метод Монте-Карло с атом-атомными потенциалами). Такие большие кластеры пригодны для описания как специфического, так и неспецифического взаимодействия растворенного соединения с растворителем. Однако расчеты для них связаны с очень большими затратами машинного времени. Поэтому для учета неспецифической сольватации широкое распространение получили континуальные модели (сольватонная модель, модель самосогласованного поля реакции). В них не учитывается микроскопическая структура растворителя, поэтому отпадает необходимость определять строение сольватационной оболочки. Благодаря этому расчет становится существенно проще.

Полную энергию молекулы в растворителе можно представить как сумму двух отдельных вкладов: $E_{полн} = E_M + E_C$, где E_M — энергия изолированной молекулы; E_C — энергия сольватации. В предположении отсутствия специфического взаимодействия между растворенным соединением и растворителем, т.е. существенного перераспределения заряда между ними (этот случай будет рассмотрен отдельно), E_C является суммой трех вкладов:

$$E_C = E_{эл} + E_{дисп} + E_{кав}.$$

где $E_{эл}$ - энергия электростатического взаимодействия между собственными и наведенными зарядами растворенного соединения и молекулами растворителя;

$E_{дисп}$ - дисперсионная составляющая энергии взаимодействия, учитывающая ван-дер-ваальсово взаимодействие; $E_{кав}$ - так называемая кавитационная энергия, т.е. энергия реорганизации растворителя, необходимая для образования полости, в которой помещается растворенное соединение. Расчеты с учетом всех трех вкладов в энергию сольватации показали, что для наиболее интересных полярных и заряженных систем в полярных растворителях, когда сольватация может существенно изменить результаты газофазных расчетов, $E_{эл}$ превышает $E_{дисп}$ и $E_{кав}$; кроме того, оказалось, что именно $E_{эл}$ существенно изменяется в ходе реакции, а небольшие изменения $E_{дисп}$ и $E_{кав}$ в значительной мере компенсируют друг друга. Это привело к разработке ряда моделей, в которых сольватация учитывается в электростатическом приближении (различные варианты модели точечных диполей или зарядов, большинство континуальных моделей).

В настоящее время предложено много разных способов учета сольватации. Ниже будут рассмотрены лишь те из них, которые получили наиболее широкое распространение.

2.2. СОЛЬВАТОННАЯ МОДЕЛЬ

Эта модель была предложена Джано [85] и Клопманом [86]. В ее основе лежит предположение, что с каждым атомом растворенного соединения связан индуцированный в растворителе электрический заряд - сольватон. Заряд сольватона по абсолютной

величине равен заряду на атоме, который его индуцировал, но имеет противоположный знак. Сольватоны не взаимодействуют между собой. Энергия взаимодействия между сольватоном С и атомом А вычисляется по следующей формуле:

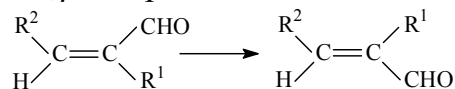
$$E_{CA}=q_Cq_Ae^2(\varepsilon - 1)/(2r\varepsilon)$$

где r — радиус атома А, если сольватон С индуцирован зарядом данного атома, или расстояние между атомами А и В, если сольватон индуцирован зарядом атома В; q_C и q_A — заряды сольватона С и атома А в единицах заряда электрона; e - заряд электрона; ε - диэлектрическая проницаемость среды.

Чаше для оценки E_{CA} используют аналогичное выражение с кулоновскими интегралами, взятыми из квантовохимического расчета, т.е. e^2/r полагается равным γ_{AA} , если сольватон С индуцирован зарядом на атоме А, или γ_{AB} , если сольватон С индуцирован зарядом атома В (γ_{AA} и γ_{AB} — одно- и двухцентровые кулоновские интегралы соответственно; см.разд. 1.2). Для энергии сольватации в этом приближении можно записать следующее выражение, где сумма берется по всем атомам растворенной молекулы:

$$E_C = \sum_{A,B} q_A q_B [(\varepsilon - 1) / 2\varepsilon] \gamma_{AB}$$

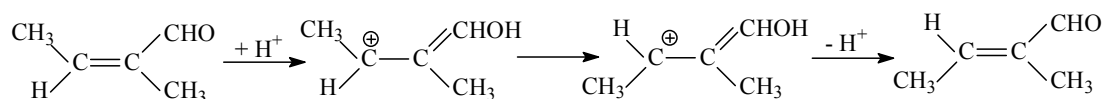
В качестве примера использования сольватонной модели для изучения механизмов органических реакций рассмотрим результаты работы [87], в которой изучена Z,E-изомеризация α,β -дизамещенных α,β -непредельных альдегидов.



Расчеты были проведены методами ППДП/2 и МЧПДП/3. Эта реакция связана с внутренним вращением вокруг двойной связи $C=C$ и в газовой фазе идет с очень высоким активационным барьером 200 - 250 кДж/моль. Преодолеть такой активационный барьер при нормальных условиях очень трудно, поэтому скорость газофазной реакции будет ничтожно мала.

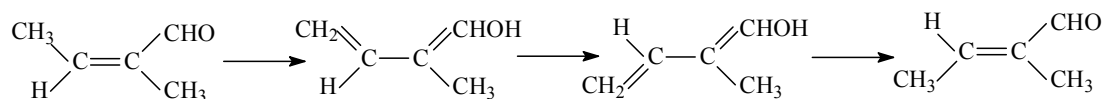
Для реакции в растворе можно предложить следующие два механизма катализа, которые позволяют снизить активационный барьер.

1. Если растворитель обладает кислотными свойствами, то становится возможной протонизация исходного соединения, после чего по данным квантохимических расчетов активационный барьер реакции должен уменьшиться до 105 - 110 кДж/моль.



Учет влияния растворителя с использованием сольватонной модели (величина ε полагалась равной 5 и 10) приводит к дополнительному понижению высоты активационного барьера, и он становится равным 75 - 85 кДж/моль. Реакции с таким активационным барьером могут проходить при нормальных условиях. Таким образом, если растворитель обладает кислотными свойствами, то он может существенно ускорить реакцию Z,E-изомеризации α,β -дизамещенных α,β -непредельных альдегидов.

2. Если растворитель способен катализировать перенос атома Н от группы CH_3 к CO , то становится возможным второй механизм увеличения скорости изомеризации:



Высота активационного барьера изомеризации, проходящей по второму механизму, определяется высотой активационного барьера переноса протона от группы CH_3 к карбонильному кислороду. Эта реакция, согласно результатам квантовохимических расчетов в газовой фазе, требует затраты около 65 кДж/моль. Учет сольватации повышает эту величину до 80 кДж/моль. Если растворитель обладает хорошей способностью к переносу протона (такой же, как вода), то высота активационного барьера будет близка к тепловому эффекту реакции, т.е. активационный барьер будет немногим выше 80 кДж/моль. С таким активационным барьером реакция может проходить при нормальных условиях.

Сольватонная модель проста и экономична. Однако она обладает рядом серьезных недостатков. Самый неприятный из них заключается в том, что сольватоны локализуются в непосредственной близости от атомов растворенной молекулы, которые их индуцировали, т.е. фактически проникают внутрь молекулы. В случае ионов сольватонная модель учитывает изменение энергии сольватации только за счет изменения степени делокализации заряда, хотя в действительности определяющим фактором в данном случае является их объем. Если изменение степени делокализации заряда коррелирует с изменением объема иона, то сольватонная модель будет давать правильные результаты. Из этого становятся ясными ограничения области ее применения. В частности, сольватонная модель не может учесть эффекты экранирования заряда неполярными группами или молекулами реагентов. По этой причине ее нельзя применять в комбинации с приближением "супермолекулы" при необходимости учесть эффект специфической сольватации.

В заключение настоящего раздела отметим еще одно важное обстоятельство. Выше было указано, что заряды на атомах, вычисленные разными методами, сильно различаются. Из-за этого сольватонная модель, будучи примененной в рамках разных методов, дает разные результаты. Она неплохо работает с методом ППДП/2. Мы пробовали использовать ее также в расчетах методами МЧПДП/2, МЧПДП/3 и МПДП, но результаты получились гораздо хуже.

2.3. МОДЕЛЬ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ РЕАКЦИИ

В рамках макроскопической теории (шарик с фиксированным распределением зарядов погружен в среду с диэлектрической проницаемостью ϵ , заряды локализованы внутри шарика) энергия взаимодействия с растворителем задается электростатическим классическим потенциалом

$$U = \sum_{i=0}^{\infty} U_i, \text{ где } U_0 = (q^2/2\alpha)(1 - 1/\epsilon); \quad U_1 = (\mu^2/2\alpha^3)[2(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)]$$

и т.д. Здесь q , μ и α - заряд, дипольный момент и радиус шарика соответственно. Первый член этого ряда называют борновским, второй - онзагеровским. Следующие члены ряда зависят от квадрупольного и более высоких мультипольных моментов шарика. Для электрически нейтральных шариков $U_0=0$ и первым ненулевым членом ряда будет U_1 . В работах Тапия с сотр. [88 - 92] предложено добавить аналог члена U_1 к гамильто-

ниану изолированной молекулы и учесть таким способом взаимодействие с растворителем. В результате ими было получено следующее выражение для вычисления гамильтониана молекулы, находящейся в растворителе:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \vec{\mu} \mathbf{g} < \psi | \vec{\mu} \psi >$$

где $\mathbf{g}$ - тензор, который определяется восприимчивостью электростатического поля молекулы средой. В работах [88 - 92] он задавался в параметрической форме.

Этот метод учета взаимодействия с растворителем получил название модели самосогласованного поля реакции. Основные его недостатки очевидны. Они заключаются в необходимости учета зависимости тензора $\mathbf{g}$ от значения диэлектрической проницаемости растворителя и размеров молекулы. Это нельзя сделать без очень грубых дополнительных предположений. Обычно полагают, что диагональные элементы $\mathbf{g}$ равны $2(\epsilon - 1)/[(2\epsilon + 1)\alpha^3]$, а недиагональные - нулю. Однако перенесение макроскопической формулы на микроскопический уровень, вообще говоря, неверно, диэлектрическая проницаемость при этом теряет свой физический смысл, а выбор значения параметра α (радиуса молекулы) достаточно произволен. Поэтому модель самосогласованного поля реакции имеет ограниченную область применения. Практически ею можно пользоваться при рассмотрении реакций изомеризации и переноса протона. В остальных случаях ее использование нежелательно.

2.4. ПРИБЛИЖЕНИЕ СУПЕРМОЛЕКУЛЫ

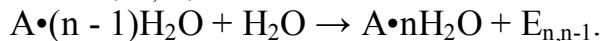
С точки зрения построения модели наиболее простым способом учета сольватации является включение большого числа молекул среды в систему, для которой проводится квантовохимический расчет. Все ее электроны (сольватируемой молекулы и молекул среды) включаются в электронный гамильтониан. Этот способ является непосредственным обобщением квантовохимических методов, развитых для отдельных молекул на случай больших систем, состоящих из нескольких или даже большого числа отдельных молекул. Если нам удастся учесть таким способом взаимодействие растворенной молекулы с большим числом молекул среды, рассчитать энергетически наиболее выгодную конформацию растворенной молекулы и конфигурацию молекул растворителя и получить для этой конфигурации электронную волновую функцию, то мы сможем объяснить или даже предсказать практически все интересующие нас свойства молекулы в растворе. При этом следует с особой осторожностью подходить к выбору квантовохимического метода, к которому в этом случае предъявляются повышенные требования, а именно он должен быть пригоден для изучения межмолекулярных взаимодействий.

Из предыдущей главы было видно, что многие квантовохимические методы, которые успешно используются для изучения реакционной способности органических соединений дают неправильные результаты при расчете параметров, характеризующих межмолекулярные взаимодействия. Например, метод МПДП дает неудовлетворительные результаты при расчете систем с водородными связями. Поэтому при использовании приближения "супермолекулы" для учета сольватации приходится выбирать достаточно совершенный квантовохимический метод. При этом возникают трудности, связанные с очень большим размером супермолекулы, которая состоит из растворенного соединения и молекул среды. Кроме того, в супермолекуле обычно неизвестно

большое число геометрических параметров, которые определяют строение сольватационной оболочки. Поэтому выполнить реально такие расчеты удастся только для систем с небольшим числом молекул среды.

Такой учет сольватации, при котором система из сольватируемой молекулы и некоторого ограниченного числа молекул растворителя рассчитывается квантовохимическим методом как одна молекула, получил название "приближения супермолекулы" [93, 94]. Расчеты в этом приближении широко распространены. К ним относятся работы, в которых вычисляются параметры для комплексов, состоящих из растворенной молекулы и одной молекулы растворителя, а также расчеты для комплексов с двумя, тремя и т.д. молекулами среды. В этих работах впервые удалось получить данные о строении и энергии взаимодействия для гидратных оболочек ионов OH^- и H_3O^+ [65]. Несколько позже аналогичными методами исследованы гидратационные оболочки простейших ионов: Li^+ , Be^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NH_4^+ [95 - 102], CH_5^+ , CH_5^- [103], алкиламмониевых ионов [104].

Методика проведения перечисленных выше работ заложила основу подхода к изучению сольватации в приближении супермолекулы. Суть этих подходов заключается в следующем. Вначале рассчитывается энергия взаимодействия иона с одной молекулой воды и определяется наиболее энергетически выгодная конформация, потом в систему добавляется еще одна молекула воды и вновь рассчитываются энергия взаимодействия и структура комплекса и т.д. В результате такого расчета получается набор величин, которые являются энергиями гидратации иона A каждой последующей молекулой воды ($E_{n,n-1}$):



Для простейших ионов эти энергии были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными методами масс-спектрометрии высоких давлений и циклотронного резонанса. Хорошее согласие с экспериментом подтвердило широкие возможности квантовохимических расчетов для изучения сольватации. Кроме того, были получены данные о числе молекул воды в первой гидратационной сфере и их конфигурация.

При переходе к более сложным молекулам расчеты в приближении супермолекулы существенно усложняются, так как центров сольватации уже много и заполнить даже всю первую гидратационную оболочку практически не удастся. Поэтому в большинстве работ придерживаются следующей последовательности:

- 1) детально изучается взаимодействие сольватируемой молекулы с одной молекулой растворителя и получается предварительное представление о строении сольватационной оболочки;

- 2) изучается влияние второй, третьей и т.д. молекул растворителя на строение сольватационной оболочки и уточняются данные, полученные на первом этапе;

- 3) в изучаемую систему вводится максимально возможное количество молекул растворителя, для которого удастся выполнить расчет, и для такой супермолекулы вычисляются все интересные величины.

Детальное изучение взаимодействия сольватируемого соединения и одной молекулы растворителя включает их сближение (с различной взаимной ориентацией) и вращение вокруг собственных локальных осей. На этом этапе получают данные об ос-

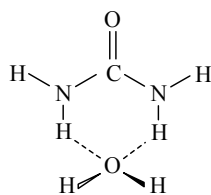
новных наиболее выгодных положениях молекул растворителя, энергиях взаимодействия в таких положениях, расстояниях между растворенным соединением и молекулами растворителя и о подвижности последних. Обычно различают три вида подвижности: в положении равновесия, вблизи положения равновесия и вдали от положения равновесия.

Подвижность в положении равновесия — возможность молекулы растворителя вращаться вокруг собственных локальных осей. Для изучения этого вида подвижности рассчитывают зависимость энергии взаимодействия растворенного соединения и молекулы растворителя от углов поворота последней вокруг ее локальных осей. Расстояние между ними при этом не меняется. Подвижность вблизи положения равновесия — возможность молекулы растворителя смещаться на небольшие расстояния от положения равновесия. Для изучения этого вида подвижности рассчитывают форму ППЭ при небольших удалениях молекулы растворителя от положения равновесия без разрыва водородных связей, которые были в положении равновесия. Подвижность вдали от положения равновесия — возможность молекулы растворителя смещаться на большие расстояния от положения равновесия. Для изучения этого вида подвижности рассчитывают ППЭ при больших удалениях молекулы растворителя от положения равновесия, когда водородные связи между ней и растворенным соединением разорваны.

На втором этапе увеличивают число молекул растворителя в супермолекуле. При этом используют данные о положениях локальных минимумов, полученные на первом этапе, и лишь уточняют их положение. На третьем этапе в супермолекулу включают максимально возможное количество молекул растворителя (исходя из возможностей ЭВМ) и проводят расчет того или иного параметра.

В качестве примера рассмотрим результаты работы [105], в которой изучено строение гидратационной оболочки мочевины. Это соединение обладает рядом уникальных свойств. Так, в его присутствии резко снижается температура, при которой в водных растворах происходит денатурация белков и других биополимеров, повышается растворимость неэлектролитов и т.д. Принято говорить, что в присутствии мочевины разрушаются водородные связи между молекулами воды, другими словами, молекулы воды в водном растворе становятся более подвижными. Это приводит к перечисленным выше химическим и биохимическим эффектам. Однако механизм этого явления на микроскопическом уровне установлен не был. Для решения этого вопроса было изучено [105] строение гидратационной оболочки мочевины с помощью квантовохимических расчетов методами ППДП/2 и ОСТ-3ГФ.

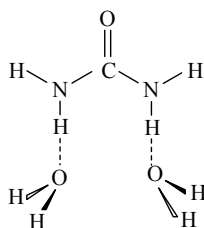
На первом этапе был проведен расчет строения комплекса, образованного одной молекулой мочевины с одной молекулой воды, и рассмотрена подвижность последней в этом комплексе. Оказалось, что наиболее устойчивый комплекс имеет следующую конфигурацию:



В этом комплексе молекула воды связана двумя водородными связями с двумя

атомами Н связей N—H, которые находятся в *транс*-положении по отношению к карбонильной группе. Расчет также показал, что в этом положении молекула воды обладает необычайно высокой подвижностью. Она может смещаться на расстояния до 0,15—0,20 нм от положения равновесия, и при этом энергия взаимодействия в комплексе почти не меняется. Таким образом, было обнаружено, что в исследованном комплексе молекулы воды и мочевины частично сохраняют свободу независимых перемещений в пространстве.

На втором этапе было увеличено количество молекул воды в комплексе, однако оказалось, что вторая молекула H₂O не может связаться с молекулой мочевины аналогично первой и образовать комплекс типа

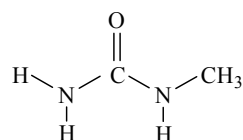


Таким образом, первая молекула воды, присоединяясь к мочеине, попадает в широкую потенциальную яму (именно этим объясняется ее высокая подвижность), но вторая молекула воды в эту потенциальную яму попасть не может, поэтому при увеличении количества молекул воды в комплексе высокая подвижность одной из них сохраняется. По-видимому, наличие этой достаточно широкой и глубокой потенциальной ямы обуславливает способность мочевины "разрушать структуру воды".

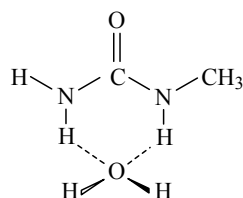
Введение мочевины в воду приводит к тому, что часть молекул воды, которые в чистом водном растворе (без мочевины) образовывали упорядоченную структуру (за счет образования водородных связей между собой), попадают в широкую потенциальную яму, созданную мочеиной. Такие молекулы не занимают определенного положения в пространстве и сохраняют способность перемещаться на большие расстояния (в пределах размеров потенциальной ямы). Поэтому как сами эти молекулы, так и молекулы воды из их непосредственного окружения не могут участвовать в образовании упорядоченной структуры воды. Подвижность молекул воды в данном случае увеличивается. Происходит как бы локальное повышение термодинамической температуры. Однако в действительности этот эффект обусловлен не повышением энергии молекулы воды, локализованной на ее вращательных и поступательных степенях свободы, а снижением потенциальных барьеров на пути ее перемещения.

Таким образом, предложен [105] механизм повышения термодинамической температуры водных растворов при добавлении в них мочевины. Квантовохимические расчеты помогли его найти, но сами по себе они не могут служить доказательством, что экспериментально наблюдаемые эффекты происходят именно по такому механизму. Для этого необходимо на основе предложенного механизма сделать предсказания, которые можно проверить экспериментально. Такие предсказания были сделаны [105]. Они касались влияния алкильных заместителей на способность мочевины повышать термодинамическую температуру водных растворов.

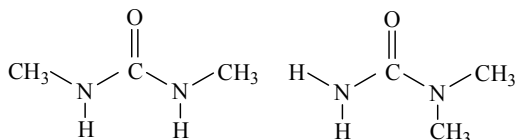
У метилмочевины наиболее устойчивой является следующая конформация:



Наличие двух связей N—H в *транс*-положении по отношению к карбонильной группе ведет к сохранению особенностей строения комплекса, описанных выше. Поэтому у метилмочевины сохраняется способность повышать термодинамическую температуру воды.



У диметилмочевины возможны два изомера



У первого из них две связи N—H в *транс*-положении по отношению к карбонильной группе, а у второго - лишь одна. Следовательно, первый изомер будет повышать термодинамическую температуру воды и приводить к тем же эффектам, что и мочевины, а второй - нет. Это теоретическое предсказание получило экспериментальное подтверждение.

Приближение супермолекулы позволяет решать многие задачи, связанные с влиянием сольватации на реакционную способность органических соединений. Однако при его использовании необходимо самое серьезное внимание уделить выбору метода расчета. При этом следует руководствоваться двумя требованиями: 1) метод расчета должен быть достаточно точным и хорошо передавать как основные свойства растворенной молекулы, так и строение сольватационных оболочек; 2) расчет в приближении супермолекулы связан с вычислением электронной волновой функции для очень большой системы, и он должен быть практически реализуем исходя из возможностей имеющихся ЭВМ, их быстродействия и памяти. До недавнего времени расчеты с учетом сольватации в приближении супермолекулы проводились методами ППДП/2 и ОСТ-ЗГФ. Именно эти методы были использованы в приведенном выше примере изучения особенностей строения гидратационной оболочки мочевины. В настоящее время предпочтительнее использовать метод МПДП/Н и неэмпирические расчеты в базисе 3-21ГФ.

2.5. МЕТОД АТОМ-АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

В приближении супермолекулы мы рассматривали систему из сольватированного соединения и некоторого числа молекул растворителя как одну большую молекулу. Такой подход является непосредственным обобщением методов квантовой химии, разработанных для расчета свойств отдельных (изолированных) соединений на межмолекулярные взаимодействия. При этом в качестве исходных частиц приходится оперировать электронами и атомными ядрами. При изучении системы, состоящей из од-

ной молекулы, такой подход является единственно возможным, так как только на этом уровне можно анализировать большинство химических свойств молекулы. При рассмотрении межмолекулярных взаимодействий появляется возможность оперировать не с электронами и атомными ядрами, а с отдельными молекулами. Для этого необходимо иметь потенциалы, описывающие межмолекулярные взаимодействия. В случае системы, состоящей из электронов и ядер, необходимо решать уравнение Шредингера, так как электроны следует рассматривать как квантовые частицы. При рассмотрении межмолекулярных взаимодействий молекулы можно рассматривать как классические объекты. Благодаря этому появляется возможность использовать для их описания эмпирические потенциальные функции. Это существенно упрощает задачу.

Различные эмпирические потенциалы, которые предлагались различными авторами для описания межмолекулярных взаимодействий, не удовлетворяют точности, необходимой при учете сольватации. Отсутствие достаточно надежных потенциалов делало невозможным использование такого подхода для изучения сольватации. Существенный прогресс в этой области был достигнут благодаря работам Клементи с сотрудниками. Ими была выдвинута идея использовать неэмпирические квантовохимические расчеты для определения потенциалов межмолекулярных взаимодействий [106—109]. Первоначально потенциалы генерировались в численной форме путем неэмпирического расчета энергии взаимодействия сольватированной молекулы и молекулы растворителя. Но, так как дальнейшее использование численного потенциала для построения сольватационной оболочки затруднительно, была подобрана аналитическая функция для его аппроксимации, которая представляла собой сумму атом-атомных потенциалов. При этом все атомы в молекуле были разбиты на классы в зависимости от того, к каким функциональным группам и в каких положениях в группах находится данный атом. В результате число классов во много раз превышало число различных атомов. Для атомов каждого класса подбирались свои атом-атомные потенциалы. Аналитическая форма, в которой производился поиск атом-атомных потенциалов, выбиралась разной и зависела от базиса, использованного в расчете. При вычислении потенциала взаимодействия между молекулами в небольших базисах обычно использовалась относительно простая аналитическая функция

$$U_{ij} = -A_{ij}/r_{ij}^6 + B_{ij}/r_{ij}^{12} + C_{ij}q_iq_j/r_{ij}$$

где U_{ij} - энергия взаимодействия между атомами i и j ; r_{ij} - расстояние между этими атомами; q_i и q_j - заряды на атомах; A_{ij} , B_{ij} и C_{ij} - эмпирические параметры, зависящие от того, к каким классам принадлежат атомы i и j .

Для нахождения потенциалов межмолекулярных взаимодействий неэмпирическими методами с использованием больших базисов, близких к хартри-фоковскому пределу, использовались более сложные аналитические функции. Расчеты в больших базисах были проведены для определения аналитических потенциалов, описывающих взаимодействие между молекулами воды. Расчеты в минимальном базисе были использованы для определения атом-атомных потенциалов, описывающих взаимодействие между молекулой воды и основаниями ДНК, аминокислотами и т.д.

Число классов атомов у молекул типа оснований ДНК и аминокислот составляет несколько десятков, число неизвестных параметров в атом-атомных потенциалах достигает нескольких сотен. При определении значений этих параметров приходится

варьировать относительное положение и взаимную ориентацию молекул в достаточно широких пределах, практически для вычисления каждого параметра приходится делать 15 - 20 расчетов. Таким образом, для расчета потенциала межмолекулярного взаимодействия молекул среднего размера типа оснований ДНК и молекул воды необходимо сделать несколько десятков тысяч расчетов полной энергии системы неэмпирическим методом. Поэтому процедура подбора параметров связана с очень большими затратами машинного времени. Но следует отметить одно благоприятное обстоятельство: по мере накопления наборов параметров и создания их банка для каждого нового соединения объем вычислений сокращается, так как оказывается возможным отнести большинство атомов к уже известным классам, для которых все параметры аналитических потенциалов известны из расчетов других молекул [110].

После нахождения потенциалов расчет строения сольватационной оболочки и энергии взаимодействия между растворителем и растворенным соединением становится относительно простой задачей, аналогичной задачам конформационного анализа. Аналитическая форма, в которой в настоящее время найдены потенциалы для описания взаимодействия молекул среднего размера и молекул воды, также совпадает с наиболее широко распространенными потенциалами, которые используются в конформационных расчетах. Однако параметры в потенциалах Клемента для межмолекулярных взаимодействий имеют совершенно иную природу. В конформационном анализе потенциалы типа 6 - 12 описывают ван-дер-ваальсовы взаимодействия между атомами, а у Клемента - электронодонорные и электроноакцепторные взаимодействия. Третий член в формуле для атом-атомных потенциалов соответствует кулоновскому взаимодействию. Для электрически нейтральных молекул значение коэффициента C_{ij} в потенциалах Клемента близко к единице. Однако для ионов оно не превышает 0,5; это связано, по-видимому, с эффектами экранирования и перераспределения заряда.

Использование потенциалов Клемента позволяет рассматривать гидратацию весьма сложных молекул большим числом молекул воды. Пока число молекул воды не превышает 10 - 15, каких-либо существенных трудностей при расчете строения гидратационной оболочки не возникает. Однако при дальнейшем увеличении числа молекул воды появляется ряд новых проблем. Для достаточно точного описания гидратационной оболочки даже небольшого соединения количество молекул воды желательно увеличить до 200 - 300. При расчете строения такой огромной гидратационной оболочки основная трудность заключается в существовании большого числа структур с близкими энергиями. Задача сводится к нахождению всех таких структур, определению вероятности реализации каждой из них и усреднению по всем найденным структурам. В таком расчете приходится учитывать температурную зависимость.

В работах Клемента показано, что для нахождения строения гидратационных оболочек можно успешно использовать метод Монте-Карло, с помощью которого были проведены расчеты строения гидратационных оболочек ряда простых ионов с учетом их взаимодействия с 200 - 250 молекулами воды. При этом возникла еще одна проблема. Распределение молекул воды в расчетах методом Монте-Карло носит вероятностный характер, поэтому перед исследователями встала задача перехода к таким простым и наглядным характеристикам гидратации, как число молекул воды в первой гидратационной сфере и ее радиус. Для получения этой информации было предложено

вычислить зависимость плотности атомов водорода или кислорода от расстояния до центра иона. На таких графиках получается ряд четко выраженных максимумов. Их положение для атомов кислорода обычно связывают с радиусами гидратационных оболочек, а площадь под кривыми - с количеством молекул воды в оболочке. Ниже приведены радиусы первых гидратационных оболочек (R) и число молекул воды в них (N), вычисленные таким способом [108, 109].

Ион	R, нм	N
Li ⁺	0,19—0,20	4
Na ⁺	0,23—0,24	5—6
K ⁺	0,28—0,29	5—7
F ⁻	0,27—0,28	4—6
Cl ⁻	0,34—0,35	6—7

Использование атом-атомных потенциалов весьма перспективно и может существенно расширить наши представления о сольватации и ее влиянии на реакционную способность органических соединений. Банк параметров в настоящее время достаточно велик, и можно надеяться, что в будущем он будет еще расширен. Однако следует подчеркнуть те допущения, которые делаются в этих расчетах.

1. Используется приближенный квантовохимический метод (для молекул среднего размера весьма грубый) для вычисления параметров атом-атомных потенциалов. В случае небольшого числа молекул растворителя ошибки могут быть невелики, но по мере увеличения их количества они будут накапливаться.

2. Ошибки в расчетах могут возникать за счет аппроксимации численного потенциала весьма простыми аналитическими функциями.

3. Атом-атомные потенциалы, которые обычно используют для изучения сольватации, не являются аддитивными функциями, а взаимодействия трех тел учесть довольно сложно и этого почти никогда не делают, хотя эти коллективные взаимодействия существенно влияют на результаты расчета (это, по-видимому, самый большой недостаток метода Клемента).

В ряде работ подход Клемента к учету сольватации был использован для изучения влияния растворителя на поверхности потенциальной энергии органических реакций [111, 112]. Эти работы будут более подробно рассмотрены ниже. Здесь же мы только отметим, что проведение таких расчетов требует очень больших затрат машинного времени. Их порядок таков: 1) вычисляют полную энергию для какой-либо точки на поверхности потенциальной энергии газофазной реакции; 2) в этой точке рассчитывают параметры атом-атомных потенциалов, описывающих взаимодействие реагентов с молекулой растворителя; 3) с помощью атом-атомных потенциалов, полученных на предыдущем этапе расчета (см. пункт 2), методом Монте-Карло вычисляют энергию сольватации.

Такую цепочку расчетов приходится проводить для каждой точки поверхности потенциальной энергии, так как в ходе реакции электронная структура реагентов существенно меняется, что приводит к изменению параметров эмпирической потенциальной функции, описывающей взаимодействие с молекулой растворителя. Из-за этого нельзя пользоваться банком готовых параметров для атом-атомных потенциалов, более того, их приходится пересчитывать в каждой новой точке поверхности потенциальной энергии. Именно эта стадия расчета связана с очень большим объемом вычис-

лений.

2.6. МОДЕЛЬ ТОЧЕЧНЫХ ДИПОЛЕЙ

Основной недостаток методов приближения супермолекулы и Монте-Карло с атом-атомными потенциалами заключается в исключительной сложности расчета. Поэтому вполне естественным было появление методов, сохраняющих принцип этих подходов, т.е. учитывающих в явном виде дискретный набор молекул растворителя вокруг растворенного соединения, но моделирующих его с помощью точечных диполей. В этом приближении влияние внешнего электрического поля, созданного растворителем, на растворенное соединение приводит к появлению определенных добавочных членов, которые необходимо прибавить к матричным элементам гамильтониана.

Модель точечных диполей широко использовалась разными авторами для учета сольватации. Однако почти все эти работы имели один существенный недостаток - в них не учитывалось ван-дер-ваальсово отталкивание между растворенным соединением и молекулами растворителя и молекул растворителя между собой. Из-за этого было нельзя рассчитать геометрию сольватной оболочки и точечные диполи, моделирующие молекулы растворителя, расставлялись на основе интуитивных соображений.

Последовательная электростатическая модель, в которой учитывалось отталкивание в потенциале, описывающем межмолекулярные взаимодействия, была предложена в работе Уоршела [113]. Молекулы растворителя в ней моделировались шариками с фиксированным дипольным моментом и ван-дер-ваальсовым радиусом. Если молекул растворителя немного, то использование метода Уоршела не вызывает затруднений. Однако при увеличении количества молекул растворителя возникают трудности, связанные с поиском оптимальной структуры сольватной оболочки. Использование для этой цели метода Монте-Карло связано с очень большим объемом вычислений и не годится для решения прикладных задач, а методы оптимизации геометрии типа наискорейшего спуска позволяют найти лишь один из многочисленных локальных минимумов (не обязательно самый глубокий). Поэтому метод Уоршела в настоящее время применяется редко. В качестве примера его использования приведем работу [114], в которой с его помощью было учтено влияние гидратации на потенциальный профиль реакции $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^-$. Было показано, что гидратация существенно уменьшает тепловой эффект реакций. Кроме того, было установлено, что в газовой фазе эта реакция идет без активационного барьера, а в растворе - с активационным барьером.

Другой вариант модели точечных диполей был предложен в работе [115]. Чтобы избежать вычисления оптимальной структуры сольватной оболочки, дипольные моменты молекул растворителя были раздроблены и почти непрерывно и равномерно "размазаны" по объему растворителя, т.е. каждая молекула растворителя была заменена большим количеством точечных диполей с малыми дипольными моментами. Такое "размазывание" дипольного момента молекул растворителя ранее было использовано Уоршелом при построении модели ланжевенских диполей [113].

Точечные диполи с малыми дипольными моментами могут быть расположены в узлах любой упорядоченной решетки. Из них следует выделить ту часть точечных диполей, которые вносят существенный вклад в энергию сольватации. Положение в про-

странстве этой части точечных диполей должно удовлетворять следующим двум условиям. Во-первых, точечный диполь не может находиться ближе некоторого критического расстояния ни к одному из атомов растворенной молекулы. Во-вторых, энергия взаимодействия между точечными диполями и растворенной молекулой должна превышать некоторую пороговую величину. Физический смысл первого условия очевиден (точечные диполи не должны попасть внутрь растворенного соединения). Суть второго условия заключается в учете взаимодействия растворенного соединения лишь с теми точечными диполями, которые находятся в области достаточно сильного электрического поля растворенного соединения. Их дипольные моменты будут ориентированы в направлении этого поля, и поэтому будут вносить основной вклад в энергию сольватации. Дипольные моменты остальных точечных диполей из-за взаимодействия молекул растворителя между собой будут ориентированы в произвольных направлениях, поэтому энергия их взаимодействия с электрическим полем растворенного соединения будет мала. Этим вкладом в работе [115] предложено пренебречь.

Таблица 2.1

Энергии гидратации простых ионов и супермолекул, вычисленные с помощью модели точечных диполей (кДж/моль) [115]

Ион или комплекс	Расчет	Эксперимент	Ион или комплекс	Расчет	Эксперимент
Ионы			Супермолекулы		
OH^-	420	487	H_3O_2^-	302	344
H_3O^+	302	332	H_5O_2^+	206	184
NH_4^+	264	315	H_5O_3^-	260	248
CH_3NH_3^+	210	273	H_7O_4^+	101	92
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	143	239			
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	118	210			

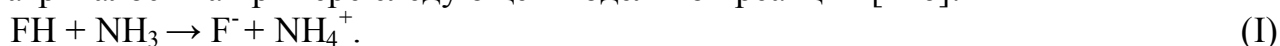
Результаты расчета энергий гидратации простых ионов и некоторых супермолекул (комплексов, образованных ионом и одной или двумя молекулами воды) методом МПДП с использованием модели точечных диполей [115] приведены в табл. 2.1, из которой видно, что получается хорошее согласие с экспериментом. Однако не следует переоценивать возможности модели точечных диполей в описанном выше варианте. Она годится лишь для достаточно грубого качественного учета сольватационных эффектов. Основное ее достоинство - малые затраты машинного времени, поэтому ее легко применять в прикладных расчетах для получения качественно правильных результатов для реакций в полярных растворителях.

2.7. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

2.7.1. Диссоциация молекул в полярных растворителях

Рассмотрим вопрос о механизме диссоциации молекул в полярных растворителях. Химики-экспериментаторы очень часто имеют дело с такими процессами при изучении многих органических реакций, поэтому необходимо уметь их моделировать в квантовохимических расчетах. На первый взгляд эта задача кажется очень простой, однако при более близком знакомстве с ней выясняется, что механизм этих процессов

весьма сложен и общепринятые представления о нем являются неточными. В квантово-химических работах образование ионов в полярных растворителях наиболее часто рассматривалось на примере следующей модельной реакции [116]:



FH - кислота, а NH_3 - основание, поэтому в водных растворах эта система должна существовать в ионной форме $\text{F}^- + \text{NH}_4^+$. Однако в квантохимических расчетах удавалось получить лишь локальный минимум для ионной пары и то только при фиксированном и достаточно большом расстоянии между атомами фтора и азота. Включение этого расстояния в число варьируемых параметров неизменно приводило к исчезновению локального минимума для ионизированной системы. В качестве примера на рис. 2.1 приведены результаты такого расчета методом МПДП/Н, сольватация моделировалась в приближении супермолекулы шестью молекулами воды.

Рис. 2.1. Сечение ППЭ для реакции переноса протона (I)

1 - расстояние между атомами F и N фиксировано;

2 - расстояние между атомами F и N оптимизировано

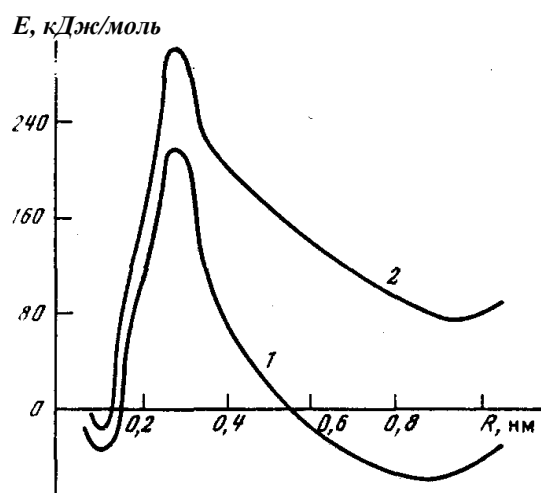
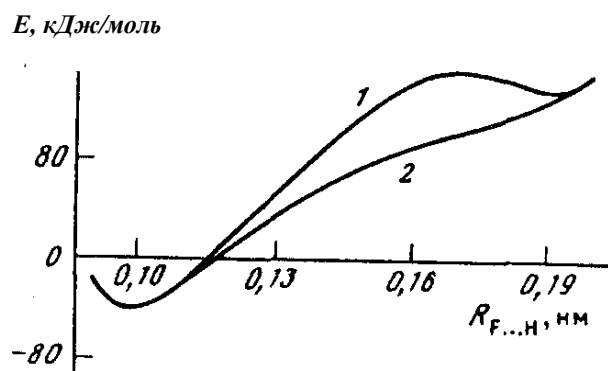


Рис. 2.2. Сечение ППЭ для реакций переноса протона

1 - реакция (I); 2 - $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

R - расстояние между атомами F—H или O—H. Расчет выполнен методом МПДП/Н; для учета сольватации использована модель точечных диполей

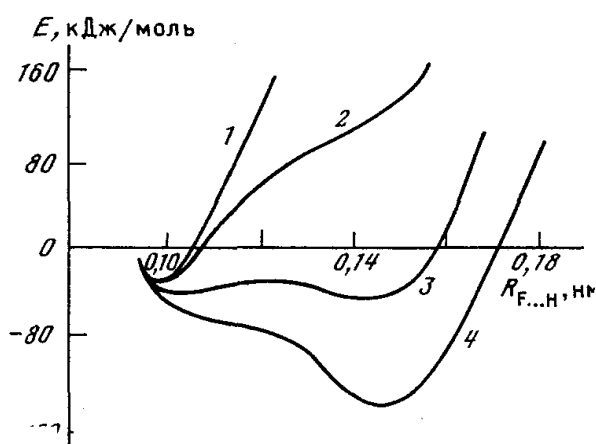


Рис. 2.3. Сечение ППЭ для реакции переноса протона (I)

Расчет выполнен методом МПДП/Н, для учета сольватации использована модель точечных диполей $\mu(10^{30} \text{ D/m}^3)$:

1 - 0; 2 - 0,06; 3 - 0,12; 4 - 0,15.

При дальнейшем исследовании этой системы [116] было установлено, что минимум для электрически нейтральной системы является локальным, а глобальный минимум соответствует разделенной ионной паре, в которой расстояние между ионами составляет около 1 нм (рис. 2.2). Для контактных ионных пар минимума обнаружено не было, что свидетельствует о невозможности их существования в водных растворах.

Из этих данных становится очевидной причина неудачного рассмотрения многими авторами реакций диссоциации молекул в водной среде. Делались попытки найти контактные ионные пары. Модель выбиралась такой, что образование разделенных ионных пар было невозможно. В результате удавалось получить лишь один минимум для электрически нейтральной системы.

Мы привыкли считать, что с увеличением полярности среды на профиле потенциальной энергии реакции диссоциации первоначально образуется минимум для контактной ионной пары и лишь потом - для разделенной. В действительности это не так. Если растворитель можно рассматривать как непрерывную (континуальную) среду, то минимумы (и локальные, и глобальные) на профиле потенциальной энергии для контактных ионных пар будут отсутствовать при любой его полярности. Действительно контактные ионные пары в водных растворах практически не образуются, поскольку молекулы воды почти непрерывно увеличивают размер гидратационной оболочки с ростом напряженности электрического поля растворенного соединения. Для маленьких ионов образуется до трех гидратационных оболочек. Этот эффект непрерывности не позволяет образовываться контактным ионным парам.

Контактные ионные пары могут существовать только в растворителях, которые имеют качественно иную структуру по сравнению с водой и в которых сольватная оболочка не может непрерывно увеличивать свой размер. Например, в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и многих других полярных растворителях дипольный момент локализован на одном конце молекулы, а на другом находится неполярная группа большого размера. Для таких растворителей характерны дискретные свойства: после заполнения первого сольватационного слоя происходит резкое уменьшение величины энергии последовательной сольватации и вторая сольватная оболочка практически не формируется.

В модель точечных диполей дискретные свойства сред такого типа можно ввести, например, путем ограничения количества точечных диполей, которые могут взаимодействовать с растворенной молекулой. На рис. 2.3 показаны результаты расчета сечения поверхности потенциальной энергии для реакции переноса протона в предположении, что количество точечных диполей объемом $V_{т.д} = 10^{-3} \text{ нм}^3$ не может превышать 200. Видно, что при таком ограничении количества точечных диполей глобальный минимум соответствует контактным ионным парам. Получить его без введения в использованную сольватационную модель элемента дискретности невозможно.

2.7.2. Реакции нуклеофильного замещения, протекающие по механизму S_N2

За последние годы существенно расширились наши знания о детальных механизмах реакций нуклеофильного замещения, широко распространенных в химии [117, 118]. Методами масс-спектрометрии высоких давлений [119], ионного циклотронного резонанса [120] и квантовой химии [121 - 123] показано, что в газовой фазе первона-

начально образуется устойчивый предреакционный комплекс (K_1). Ему соответствует первый минимум на профиле потенциальной энергии. При дальнейшем движении вдоль координаты реакционная система преодолевает активационный барьер, после чего образуется второй комплекс (K_2), который распадается на конечные продукты:

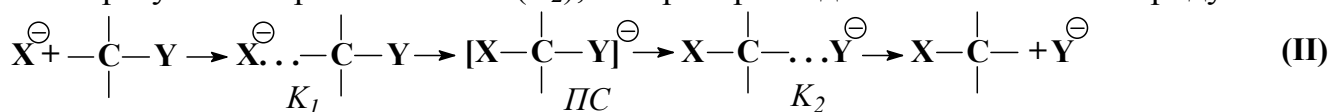


Таблица 2.2

Энтальпия (ΔH) и активационный барьер ($E^{\#}$) реакции (III) в водном растворе (кДж/моль) [125]

X	H	F	Cl	H	F	Cl	H	F	Cl
Y	H	H	H	F	F	F	Cl	Cl	Cl
ΔH	0	154	168	-154	0	17	168	-17	0
$E^{\#}$	224	280	220	126	66	144	50	127	65

Экспериментально эти реакции обычно изучаются в растворах. Влияние сольватации на профиль потенциальной энергии было установлено на основе результатов квантовохимических расчетов.

В работе [124] рассчитано сечение поверхности потенциальной энергии для реакции $Cl^- + H_3CCl \rightarrow ClCH_3 + Cl^-$ неэмпирическим методом 3-21ГФ. Для моделирования сольватации использовано приближение супермолекулы (к реагентам добавлено две молекулы воды). Было показано, что сольватация существенно повышает активационный барьер реакции. Однако вычисленное значение энергии активации оказалось сильно заниженным по сравнению с экспериментом. Это связано, во-первых, с недостаточным количеством молекул воды, включенным в гидратационную оболочку реагентов, и, во-вторых, с использованием базиса 3-21 ГФ, расчеты в котором существенно переоценивают стабильность комплексов K_1 и K_2 и переходного состояния (ПС) реакции (II) в газовой фазе.

В работе [125] модифицированным методом ППДП/2 вычислен профиль потенциальной энергии для реакций [126],



для учета сольватации использована модель точечных зарядов. Полученные результаты приведены в табл. 2.2, из которой видно, что гидратация качественно изменяет профиль потенциальной энергии исследованных реакций и приводит к появлению активационных барьеров. Их высота, вычисленная квантовохимическим методом, близка к экспериментальным значениям.

В работе [127] профиль потенциальной энергии для реакции



рассчитан методом МПДП. Для учета гидратации использована модель точечных диполей. Полученные результаты приведены на рисунке 2.4 и в таблице 2.3. Видно, что гидратация существенно изменяет профиль потенциальной энергии исследованных реакций, однако траектория движения реагентов, которая проходит по дну долины на поверхности потенциальной энергии, при этом остается практически неизменной. Аналогичные результаты были получены в работах [128, 129], выполненных методом МПДП/Н с использованием приближения супермолекулы для расчета гидратации.

Приблизительно такая же форма профиля потенциальной энергии для этих реакций получена и в работе [111], в которой расчеты проводились неэмпирическим методом в большом гауссовом базисе и методом Монте-Карло с атом-атомными потенциалами. Влияние сольватации на траекторию движения реагентов в последней работе не рассматривалось.

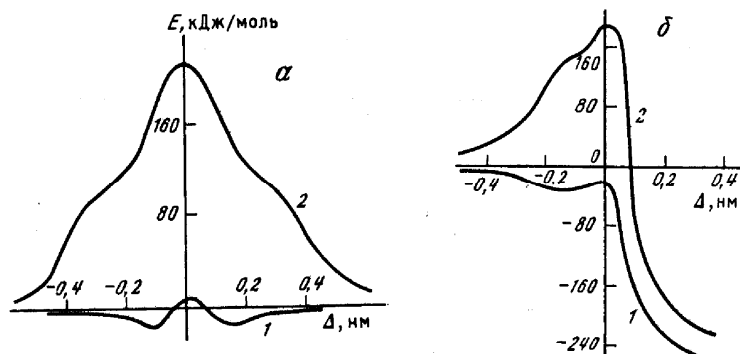


Рис. 2.4. Сечение ППЭ для реакций (IV) (а) и (V) (б)

1 – в газовой фазе; 2 – в водном растворе. $\Delta = R_1 - R_2$; R_1 – расстояние между атомом углерода и уходящим атомом хлора (брома); R_2 – расстояние между атомом углерода и атакующим атомом хлора (брома).

Таблица 2.3

Характеристики траектории движения реагентов в газовой фазе и в водном растворе

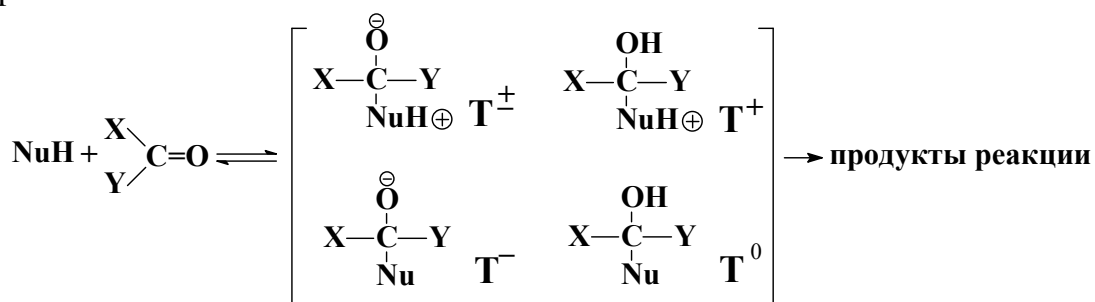
Газовая фаза		Водный раствор		Δ , нм
X...C	C...Y	X...C	C...Y	
$\text{Cl}^- + \text{H}_3\text{CCl}$		$\text{ClCH}_3 + \text{Cl}^-$		
7,82	1,82	7,82	1,82	0,6
3,82	1,82	3,82	1,82	0,2
3,32	1,82	3,33	1,83	1,5
2,87	1,87	2,88	1,88	1,0
2,45	1,95	2,48	1,98	0,5
2,28	2,03	2,31	2,06	0,25
2,16	2,16	2,19	2,19	0
$\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{Br}$		$\text{Br}^- + \text{HOCH}_3$		
7,88	1,88	7,88	1,88	6
3,88	1,88	3,89	1,89	2
2,88	1,88	2,90	1,90	1
2,49	1,99	2,51	2,01	0,5
2,06	2,06	2,08	2,08	0
1,83	2,08	1,85	2,10	-0,25
1,66	2,16	1,66	2,16	-0,5
1,49	2,49	1,49	2,49	-1
1,39	7,39	1,39	7,39	-6

Таким образом, результаты, полученные разными методами, качественно совпадают. В связи с этим возникает вопрос, каким методом предпочтительнее проводить расчеты в прикладных работах: неэмпирическим методом и методом Монте-Карло или полуэмпирическими методами с использованием простых моделей? В первом случае результаты получаются более надежными, но расчеты очень трудно провести из-за недостаточного быстродействия современных ЭВМ, поэтому неэмпирические расчеты и

расчеты методом Монте-Карло обычно проводят для существенно упрощенных модельных систем, которые далеки от экспериментально изучаемых реакций. Во втором случае расчеты удастся проделать для более реалистичных моделей. Поэтому, с нашей точки зрения, для решения большинства прикладных задач следует пользоваться полуэмпирическими методами. Неэмпирические расчеты нужно проводить лишь для простейших модельных систем и тестировать по этим данным результаты полуэмпирических расчетов в тех случаях, когда необходимая экспериментальная информация отсутствует. Пример такого сочетания полуэмпирических и неэмпирических методов приведен ниже.

2.7.3. Нуклеофильные реакции карбонильных соединений

Реакции нуклеофильного присоединения и замещения карбонильных соединений играют важную роль в химии и биологии. В частности, к ним относятся реакции образования пептидных связей в условиях биосинтеза белка. Обычно эти реакции идут в водной среде. При этом растворитель играет роль резервуара, с которым происходит обмен протонами. Поэтому при подходе нуклеофильного реагента NuH к карбонильному соединению XCOY возможно образование интермедиатов с разным характером протонирования:



Наименее устойчивым является интермедиат $\text{T}^\pm$. До настоящего времени его не удалось обнаружить экспериментально, и вывод о том, что он существует, сделан на основе косвенных данных. Для решения этого вопроса в работах [130, 131] рассчитан профиль потенциальной энергии для простейшей модельной реакции



Расчеты проведены и неэмпирическими, и полуэмпирическими (рис. 2.5) методами. По данным неэмпирических расчетов биполярный интермедиат в газовой фазе существовать не может. Полуэмпирический метод МПДП привел к такому же результату, причем профили потенциальной энергии, вычисленные неэмпирическим методом (в расширенных базисах) и методом МПДП, получились почти одинаковыми. Все остальные полуэмпирические методы (ППДП/2, ППДП/БУ, МЧПДП/2, МЧПДП/3) привели к противоположному результату. Данные неэмпирических расчетов являются более надежными, поэтому в работах [130, 131] был сделан вывод о том, что биполярный интермедиат в газовой фазе существовать не может и из полуэмпирических методов только метод МПДП дает правильный результат.

Метод МПДП был использован для дальнейшего исследования профиля потенциальной энергии реакции (VI) в растворах. Сольватация моделировалась в приближении супермолекулы. Полученные результаты приведены на рис. 2.6. Видно, что вклю-

чение в реакционную систему четырех молекул воды достаточно для появления локального минимума в случае биполярного интермедиата. Этот результат показывает, что в полярных растворителях биполярный интермедиат может существовать.

Рис. 2.5. Сечения ППЭ для реакции присоединения аммиака к формальдегиду с образованием биполярного интермедиата:

а - расчеты полуэмпирическими методами: 1 - МПДП; 2 - МЧПДП/2; 3 - МЧПДП/2; 4 - МЧПДП/3; 5 - ППДП/БУ; 6 - ППДП/2;

б - расчеты неэмпирическими методами: 1 - ОСТ-3ГФ; 2 - 4-31ГФ; 3 - 6-31ГФ; 4 - 6-31ГФ*.

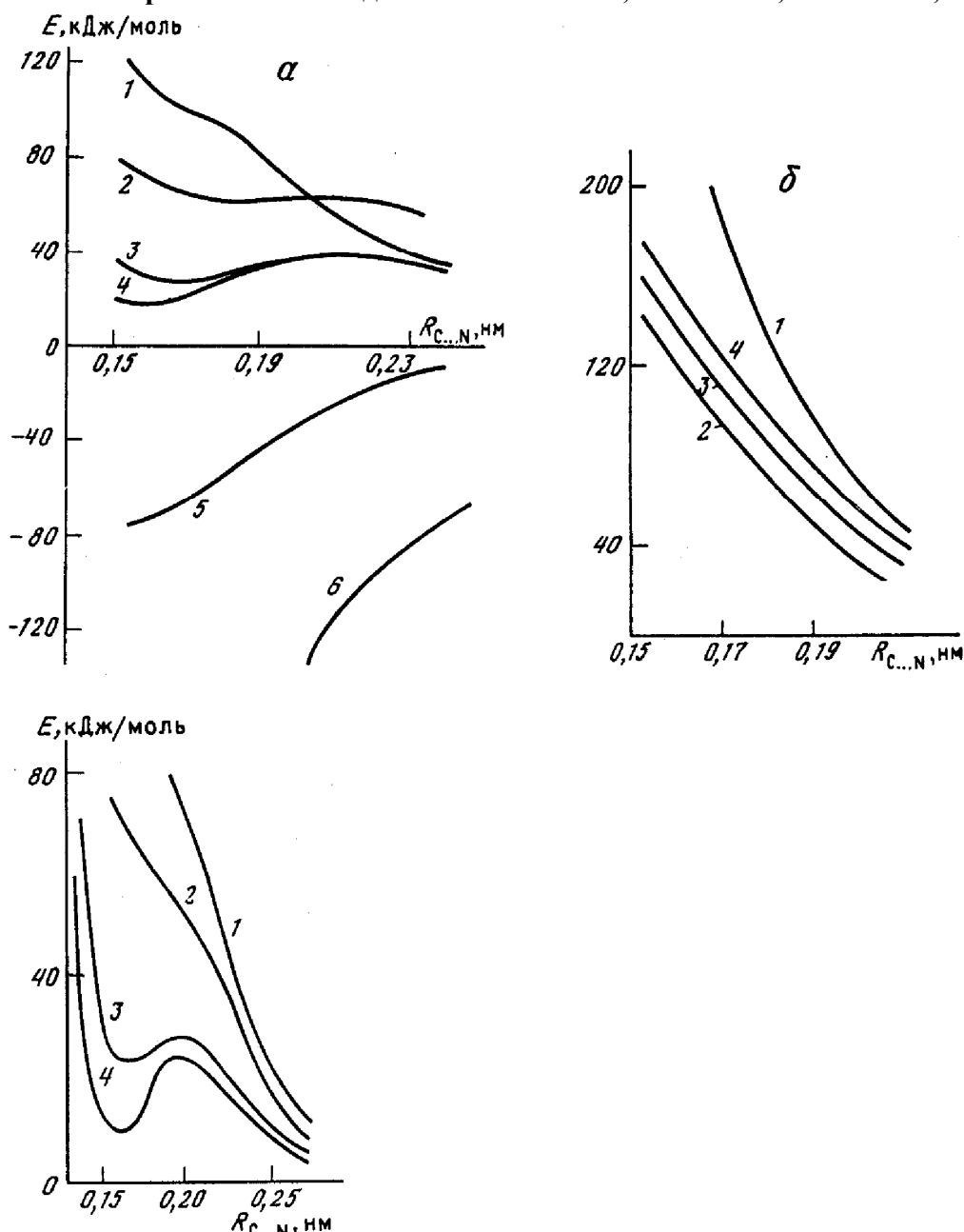


Рис. 2.4. Влияние гидратации на сечение ППЭ реакции присоединения аммиака к формальдегиду с образованием биполярного интермедиата:

1 — расчет для газовой фазы; 2 - 4 — гидратация моделировалась двумя (2), четырьмя (3) и шестью (4) молекулами воды.

Таким образом, неэмпирические методы были использованы [130, 131] для расчета термодинамических параметров простейшей модельной системы и решения во-

проса, какой из полуэмпирических методов правильно передает профиль потенциальной энергии. После того как было установлено, что метод МПДП дает правильные результаты, им были проведены вычисления для более сложной системы с несколькими молекулами воды. Такое сочетание полуэмпирических и неэмпирических расчетов, с нашей точки зрения, является наиболее разумным.

При изучении механизмов многих органических реакций квантово-химическими методами необходимо учитывать взаимодействие реагентов и растворителей. Это утверждение в первую очередь относится к ион-молекулярным реакциям. При решении прикладных задач мы часто имели дело с реакциями такого типа и на большом числе примеров убедились, что результаты квантовохимических расчетов для газофазных моделей нельзя использовать для рассмотрения этих реакций в растворах, так как сольватация качественно меняет вычисленный профиль потенциальной энергии.

Для учета сольватации в настоящее время наиболее широко применяются метод Монте-Карло с атом-атомными потенциалами, приближение супермолекулы и модель точечных диполей. Все эти методы качественно правильно передают изменение профиля потенциальной энергии ион-молекулярных реакций при переходе из газовой фазы в раствор. Метод Монте-Карло дает, по-видимому, наиболее достоверные результаты, но его использование для вычисления потенциальных профилей органических реакций в полярных растворителях требует очень больших затрат машинного времени и для реальных реакций практически невозможно.

Приближение супермолекулы используют для изучения влияния сольватации на реакционную способность органических соединений лишь в случае растворителей, молекулы которых содержат небольшое число атомов. Таким растворителем, в частности, является вода. Присоединение к реагентам нескольких молекул воды позволяет понять, как влияет полярный растворитель на профиль потенциальной энергии органической реакции.

Модель точечных диполей также может быть использована для изучения влияния сольватационных эффектов на реакционную способность органических соединений. Она дает менее точные результаты, но вполне пригодна для изучения сольватационных эффектов на качественном уровне. Эта модель необычайно экономична, поэтому при решении большинства прикладных задач мы рекомендуем отдавать предпочтение именно ей. Более сложными моделями следует пользоваться лишь в исключительных случаях.

Глава 3

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Достаточно полное использование потенциальных возможностей молекулярной спектроскопии, в том числе ИК-, УФ- и КР-спектроскопии, может быть достигнуто, если возможно установить происхождение спектральных линий и связать их с характеристиками исследуемых соединений. Полезную информацию о происхождении линий и о строении молекул удастся получить на основе чисто эмпирических корреляций. Различные варианты аддитивной схемы имеют более широкие возможности. Они

связывают спектры сложных молекул с условными параметрами, которые приписывают отдельным фрагментам, например химическим связям (силовые постоянные, "электрооптические" константы связей и т.д.). Однако в наиболее интересных случаях, а именно при наличии существенного взаимодействия между фрагментами молекулы аддитивная схема намного усложняется, теряются возможности однозначного, свободного от случайностей определения параметров связей и выяснения их физического смысла.

Применение методов квантовой химии, которые так или иначе основываются на представлениях о взаимодействии ядер и электронов, позволило перейти к более обоснованным расчетам частот и интенсивностей линий со значительным ограничением элементов эмпиризма. Таким образом, удастся достигнуть более полной и лучше обоснованной интерпретации спектров, на базе этого объяснить особенности ряда химических и физических свойств многих соединений, получить дополнительную информацию для описания молекулярно-оптических явлений, а также сделать полуколичественные предсказания спектроскопических параметров и поведения систем, труднодоступных для эксперимента, например метастабильных промежуточных продуктов в химических реакциях.

В условиях многообразия и неравноценности квантовохимических методов представляется целесообразным охарактеризовать конкретные возможности каждого из них, отметить преимущества и недостатки и оценить перспективы развития путей их применения в молекулярной спектроскопии.

3.1. СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ И ЧАСТОТЫ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Силовая постоянная химической связи $K(i)$, равная второй производной полной энергии молекулы по удлинению данной связи q_i , ($\partial^2 E / \partial q_i^2$), является, пожалуй, основной характеристикой механических свойств связи. Для одноименных связей в разных молекулах сходного типа она варьируется в небольших пределах. Известны полуколичественные корреляции ее с длиной и порядком связи, а также некоторые взаимосвязи с энергией диссоциации.

Химическая связь в многоатомной молекуле, строго говоря, не может быть охарактеризована одним силовым коэффициентом. Для этой цели требуется введение матрицы коэффициентов, включая те, которые связаны с взаимодействием данной связи и всех других связей, т.е. недиагональные элементы [132,133]: $K(i,j) = \partial^2 E / \partial q_i \partial q_j$. Последние определяют появление сил, действующих в j -х связях, в результате растяжения i -й связи. Недиагональные элементы, как правило, невелики, но для решения некоторых задач они имеют первостепенное значение.

Если располагать данными о структурной формуле соединения и необходимым набором силовых постоянных, то для изучаемой конформации можно довольно просто вычислить частоты всех нормальных колебаний атомов ω , которые проявляются в ИК- и КР-спектрах, электронно-колебательных спектрах поглощения и вторичного излучения. Можно также определить формы нормальных колебаний и охарактеризовать силовое поле в как угодно деформированной молекуле. Эти возможности лимитируются недостаточностью сведений о самих силовых постоянных, которые особенно ограни-

ченны для электронно-возбужденных состояний.

Общее количество информации, требующейся для точного расчета частот ω сложных молекул, весьма велико, и имеющиеся отрывочные данные приходится дополнять, используя аналогии, а иногда и весьма сомнительные допущения. В этих условиях привлечение дополнительных данных представляется очень важным. Квантовая химия занимает здесь особое место, так как позволяет в принципе не только оценить любые силовые постоянные как для основного, так и для электронно-возбужденных состояний, но и выяснить для отдельных коэффициентов их происхождение и связь со строением электронной оболочки, чему, к сожалению, пока не уделялось достаточного внимания.

Известно, что решение обратной задачи, т.е. вычисление силовых коэффициентов по известным из эксперимента колебательным частотам, требует большой и трудной подготовительной работы по синтезу изотопных моделей. Во многих случаях решение неоднозначно и выбор между наборами коэффициентов, удовлетворяющих исходной системе уравнений, основывается нередко на интуиции. Привлечение методов квантовой химии дает в распоряжение исследователя независимые критерии для такого выбора. К сказанному можно добавить, что квантовохимический расчет силовых постоянных не связан с какими-либо дополнительными трудностями и может быть выполнен обычными методами, описанными во введении.

Для расчета силовых постоянных довольно широко применяют как полуэмпирические, так и неэмпирические методы квантовой химии. В любом случае сначала оптимизируют геометрию, т.е. определяют наиболее устойчивую конформацию, отвечающую минимуму полной энергии; затем вычисляют вторые производные полной энергии по декартовым или естественным координатам (силовые постоянные), а при необходимости - кубичные и биквадратичные члены.

Выбор базиса существенно сказывается на результатах неэмпирических расчетов силовых постоянных (в особенности недиагональных элементов). Так, при использовании минимального слейтеровского базиса согласие с экспериментом получается весьма посредственное. Точность расчета существенно повышается при переходе к валентно-расщепленному базису (4-31ГФ, 4-21ГФ или 3-21ГФ), но его дальнейшее расширение уже малоэффективно. При выходе на так называемый хартри-фоковский предел силовые постоянные оказываются завышенными на 10 - 20% [134], при этом точность расчета недиагональных элементов намного ниже. Так, для молекулы CO_2 значение $K(\text{C}=\text{O}, \text{C}=\text{O}')$ получилось завышенным почти в 2 раза [135]. Учет электронной корреляции улучшает результаты [136, 137], однако для многоатомных молекул он практически недоступен.

Для полуэмпирических методов характерно относительное занижение частот деформационных колебаний по сравнению с валентными. При этом в методе ППДП/2 без введения поправок значения колебательных частот для деформационных мод хорошо согласуются с экспериментом, а данные для валентных колебаний получаются сильно завышенными. В методе МЧПДП последние, напротив, близки к опытным данным, но частоты деформационных колебаний занижены. Методы МЧПДП/3 и МПДП дают результаты промежуточного типа: значения частот для валентных колебаний получаются немного завышенными, а для деформационных - заниженными.

Ошибки при использовании методов МЧПДП/3 и МПДП получаются примерно такие же, как в неэмпирических расчетах без учета электронной корреляции (в среднем около 200 см^{-1}).

В связи с тем, что ошибки в большинстве случаев носят систематический характер, их удастся значительно уменьшить введением эмпирически подобранных масштабных корректирующих множителей для определенных типов силовых постоянных (например, для связей C—C, углов C—C—H и т.д.) или инкрементов, которые прибавляются к рассчитанным частотам.

Для расчетов методами МЧПДП/3 и МПДП Дьюар и Форд [138, 139] подобрали систему инкрементов, специфичных для валентных, деформационных и торсионных колебаний определенных атомных групп или связей; на очень большом числе примеров продемонстрирована удовлетворительная точность результатов. Однако многообразие форм нормальных колебаний, которые в сложной молекуле включают колебания многих связей и углов, и невозможность четкого разграничения валентных и деформационных мод ограничивают перспективы корректирования частот по типам колебаний.

Более логичным представляется корректирование значений силовых постоянных, и на этом пути достигнуты положительные результаты. В настоящее время используется несколько методик подбора корректирующих множителей. Они различаются способом корректировки недиагональных силовых коэффициентов. В работе [140] предложено корректировать только диагональные силовые постоянные, а недиагональные оставить без изменений. Этот подход использован в работе [141], в которой методом МЧПДП/3 рассчитаны частоты нормальных колебаний этана, пропана, этилена, бутена-2 и 1,3-бутадиена. Для улучшения количественного согласия с экспериментом были уменьшены силовые постоянные валентных связей на 30%, увеличены силовые постоянные валентных и торсионных углов на 20%, а недиагональные коэффициенты оставлены без изменений. Частоты нормальных колебаний исследованных соединений, вычисленные с такой корректировкой силового поля, отличаются от экспериментальных значений в среднем на 50 см^{-1} .

Блом и Алтона [142 - 144] использовали один общий корректирующий множитель для всех недиагональных силовых постоянных. Так, при неэмпирическом расчете в базисе 4-31ГФ колебательных спектров этилена ими использовано пять корректирующих множителей порядка 0,75 - 1,0. Из них четыре - для диагональных силовых постоянных и один - для всех недиагональных членов. При этом среднее расхождение с наблюдаемыми на опыте 12 колебательными частотами уменьшилось более чем в 10 раз и составило около 7 см^{-1} [142]. Подобные результаты получены и для этана, пропана, пропена и диметилового эфира, но корректирующие коэффициенты подбирались для каждого соединения индивидуально [143, 144]. Отметим, что простое определение частот по набору коэффициентов, полученных из опыта для других молекул сходного типа, дает при отсутствии сопряжения примерно такую же точность.

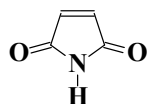
В работах Пулея с сотрудниками [145, 146] предложено подбирать значения корректирующих множителей только для диагональных членов, а корректирующие множители для недиагональных коэффициентов вычислять как среднее геометрическое из соответствующих диагональных величин, т.е. если C_i и C_j - корректирующие

множители для $K(i)$ и $K(j)$, то корректирующий множитель для $K(i,j)$ - $\sqrt{C_i C_j}$. В настоящее время методика Пулея используется наиболее широко.

Первые работы с использованием корректирования силового поля молекулы по методике Пулея выполнены полуэмпирическими методами. Так, было показано [146], что при расчете колебательных частот углеводородов методом ППДП/2 следует ввести следующие корректирующие множители: 0,38 для силовых постоянных валентных связей; 0,80 для силовых постоянных валентных углов; 0,62 для силовых постоянных углов выхода из плоскости молекулы. Такие же поправки были использованы для глиоксаля и акролеина [147]. Набор масштабных множителей для органических соединений, содержащих атомы N и O, рекомендован и опробован в работе [148], при этом среднеквадратичная ошибка в ряду весьма сложных триазолов не превышала 30 см^{-1} .

Были рассчитаны [149] частоты нормальных колебаний 4Н-пиран-4-она методами ППДП/2 и МЧПДП/3. Для каждого метода подобран свой набор корректирующих множителей; при этом предполагалось, что их значения для связей и углов, образованных разными атомами, различаются. В случае метода ППДП/2 значения вычисленных корректирующих множителей для валентных связей лежат в области 0,25 - 0,45; для валентных углов в плоскости молекулы — 0,83 - 1,20; для углов выхода из плоскости молекулы — 0,65 - 0,80. При использовании метода МЧПДП/3 значения подобранных корректирующих множителей для валентных связей лежат в области 0,70 - 0,80; для валентных углов — 1,15 - 1,30; для углов выхода из плоскости молекулы — 1,20 - 1,30. Средние отклонения рассчитанных колебательных частот от экспериментальных величин в случае метода ППДП/2: для плоских колебаний 20 см^{-1} , для неплоских колебаний 33 см^{-1} ; в случае метода МЧПДП/3: для плоских колебаний 25 см^{-1} , для неплоских колебаний 17 см^{-1} .

Опубликовано много неэмпирических расчетов силовых полей и колебательных спектров молекул небольшого и среднего размеров с использованием методики Пулея [145, 150 - 152]. Для малых молекул расхождения между вычисленными и экспериментальными частотами нормальных колебаний составили несколько обратных сантиметров [145, 150]. Для молекул среднего размера это расхождение несколько больше. Так, для 1Н-пиррол-2,5-диона среднеквадратичное отклонение вычисленных частот нормальных колебаний от экспериментальных величин составило 7 см^{-1} для плоских и 10 см^{-1} для неплоских мод [151], для имидазола эти величины равны соответственно 9 и 27 см^{-1} [152].



При подборе масштабных множителей или инкрементов естественно встает вопрос об их воспроизводимости в ряду разных молекул. В табл. 3.1 приведены корректирующие множители для 1Н-пиррол-2,5-диона.

Близкие значения коэффициентов из наборов 1 и 2 демонстрируют хорошую переносимость корректирующих множителей между молекулами, которые не являются родственными, но содержат однотипные валентные связи и углы. Может показаться, что вопрос о переносимости корректирующих множителей сходен с вопросом о переносимости определенных из опыта силовых постоянных, но в действительности про-

исхождение ограничений универсальности в этих двух случаях совершенно различно; в первом случае в основе ограничения лежит существенная иррегулярность ошибок выбранного метода расчета, а во втором - реально существующая специфика силового поля у тех или иных исследуемых молекул, которая сама по себе чрезвычайно интересна и важна для химии и к тому же доступна для изучения квантовохимическими методами.

Таблица 3.1

Корректирующие множители для 1Н-пиррол-2,5-диона (неэмпирический расчет в базисе 4-21 ГФ)

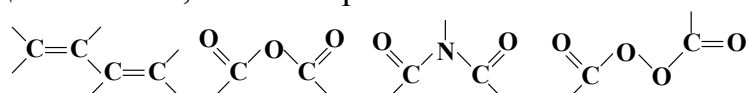
Колебание	Набор 1 ^{*1}	Набор 2 ^{*2}	Колебание	Набор 1 ^{*1}	Набор 2 ^{*2}
Плоские колебания			Плоские колебания		
$\nu(\text{N—H})$	0,880	0,844	$\beta(\text{C—H})$	0,800	0,785
$\nu(\text{C—H})$	0,866	0,835	$\beta(\text{C=O})$	0,836	0,875
$\nu(\text{C=O})$	0,826	0,818	$\alpha(\text{кольцо})$	0,800	0,793
$\nu(\text{N—C})$	0,880	0,878	Неплоские колебания		
$\nu(\text{C—C})$	0,920	0,901	$\gamma(\text{N—H})$	0,500	0,510
$\nu(\text{C=C})$	0,866	0,869	$\gamma(\text{C—H})$	0,730	0,697
$\beta(\text{N—H})$	0,800	0,790	$\gamma(\text{C=O})$	0,800	0,831
			$\tau(\text{кольцо})$	0,800	0,731

^{*1} Усредненные величины по результатам расчетов для других (неродственных) молекул.

^{*2} Оптимальные величины для данной молекулы.

Большое разнообразие приемов и факторов корректирования является отражением субъективного подхода к этой проблеме. Наилучшее согласие с экспериментом дает, естественно, максимальная специализация поправок, хотя она неизбежно уменьшает, а в пределе сводит на нет значение самого первоначального расчета. Для экспериментатора наиболее ценной является информация о происхождении спектральных линий. По нашему мнению, такую информацию может дать лишь расчет со стандартными корректирующими множителями. Оптимизация корректирующих множителей, если она меняет первоначальное отнесение, вызывает сомнение. Эта процедура позволяет в 1,5 - 2 раза уменьшить среднее расхождение вычисленных и экспериментальных колебательных частот, но может внести дополнительные ошибки в их отнесение.

При использовании полуэмпирических методов следует учитывать, что в отдельных случаях они приводят к неверным знакам недиагональных коэффициентов, в частности, для недиагональных силовых постоянных, характеризующих взаимодействие связей C—N и смежных валентных связей, однако абсолютная величина этих постоянных мала и поэтому они слабо сказываются на значениях частот, но от них зависит относительное расположение линий валентных колебаний в группах CH₂ и CH₃. Для несмежных связей коэффициенты $K(i,j)$ крайне малы, поэтому многие авторы при расчетах колебательных частот не принимают их во внимание. В некоторых работах высказывалось предположение, что в сопряженных системах типа

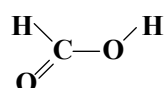


недиагональные коэффициенты, характеризующие взаимодействие кратных связей, аномально велики [132, 153, 154]. Однако результаты квантовохимических расчетов показали, что в сопряженных системах большую величину имеют коэффициенты, характеризующие взаимодействие смежных двойных и одинарных связей, причем расчет правильно воспроизводит большие значения величины расщепления полносимметрич-

ного и антисимметричного колебаний кратных связей, наблюдаемые экспериментально.

Напомним, что именно на основе этих экспериментальных данных было сделано неверное заключение в работах [132, 153, 154]. Их авторы использовали значения недиагональных силовых постоянных для смежных связей, заимствованные из несопряженных систем. При этом им пришлось взять аномально большие значения для недиагональных силовых постоянных, характеризующих взаимное влияние кратных связей, ибо в противном случае не удавалось воспроизвести экспериментально наблюдаемые величины расщепления полносимметричного и антисимметричного колебаний кратных связей. У авторов указанных работ не было каких-либо оснований для увеличения значений недиагональных коэффициентов взаимного влияния смежных одинарной и кратной связей. Это удалось сделать только с помощью квантовохимических расчетов [145, 155].

Квантовохимические расчеты колебательных частот широко используются для интерпретации экспериментальных данных и предсказания спектров соединений, которые не удается синтезировать или выделить из смеси других веществ или изомеров. Так, в ряде работ сделаны попытки изучить колебательные спектры изомеров, которые присутствуют в небольших концентрациях в равновесной системе. В цитированной выше работе [150] приведены интересные данные о спектрах S-цис-конформеров бутадиена и глиоксаля, относительно которых имелись лишь очень ограниченные и ненадежные сведения. По полученным данным, силовые постоянные валентных связей у S-цис- и S-транс-конформеров практически одинаковы, за исключением $K(C-C)$, значение которой у цис-глиоксаля заметно меньше, чем у транс-конформера., за счет чего $\omega_{C=C}$ ниже на 100 - 200 cm^{-1} . Коэффициенты взаимодействия во всех случаях малы, но в то же время у S-цис-формы в противоположность S-транс-форме частота симметричного колебания связей C-C должна быть ниже частоты антисимметричного. Детальная информация получена для поворотных изомеров муравьиной кислоты [156]. Спектр S-цис-конформера



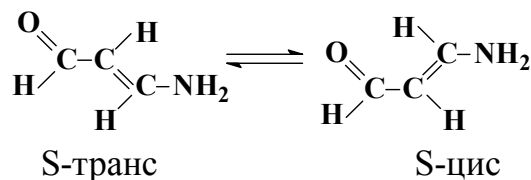
был неизвестен, и расчет дал предсказания, имеющие значение для эксперимента. Применение неэмпирического метода с довольно большим базисом привело к следующим значениям силовых постоянных $K(мдин/А)$ для S-цис-(S-транс-)конформера:

Связь	S-цис	S-транс
C=O	14,6	14,1
C—O	6,9	7,2
O—H	8,8	7,9
C=O, C—O	1,9	1,3

В соответствии с различиями в жесткости связей у S-цис-формы $\omega_{C=O}$ должно быть выше на 50 cm^{-1} , а ω_{O-H} - на 200 cm^{-1} по сравнению с соответствующими частотами S-транс-формы.

У некоторых аминокарбонильных соединений с сопряженными связями $C=C$ и $C=O$ в ИК-спектрах, кроме обычно наблюдаемых полос с частотами около 1650 cm^{-1} (колебание связи $C=O$) и около 1570 cm^{-1} (колебание связи $C=C$) появляется третья полоса в

области около 1610см^{-1} , происхождение которой не было ясно. Расчеты колебательных частот аминопропеналя [156] указывают на принадлежность этой полосы второму изомеру и вместе с тем на то, что $K(\text{C}=\text{O})$ увеличивается при транс-цис-изомеризации с 15,0 мдин/А (S-цис-изомер) до 16,1 мдин/А (S-транс-изомер), а $K(\text{C}=\text{C})$ при этом меняется мало.



Неэмпирический расчет силовых постоянных для метиламина и ряда других простых молекул [157—161] позволил дать отнесение некоторых линий, в отношении которых высказывались противоречивые мнения. Так, было установлено, что полоса 777см^{-1} в колебательном спектре HNCO относится к неплоскому колебанию, а в молекуле гидроксиламина полоса крутильного колебания должна лежать в области около 1300см^{-1} .

Представляют интерес оценки жесткости связей атома металла у солей в отсутствие межмолекулярных взаимодействий. По данным расчета [162], коэффициент $K(\text{Li}-\text{C})$ в изолированной молекуле LiCN должен быть в 3 - 4 раза ниже, чем у связей с цианогруппой в молекулах HCN, LiCN и H₃CCN.

Согласно данным работы [134], силовые постоянные существенно различаются у связей C—H, по-разному ориентированных по отношению к неподеленной паре электронов соседнего гетероатома. По расчету силовых постоянных и частот сделаны предсказания спектра винилборана, практически недоступного для эксперимента [163].

В связи со сказанным выше следует подчеркнуть, что результаты квантовохимических расчетов пока не могут охарактеризовать силовое поле молекулы и предсказать частоты нормальных колебаний с точностью эксперимента, однако они весьма полезны для отнесения линий, а совокупность данных расчета и эксперимента приводит к более полному и достоверному описанию спектра. При этом вычисленные относительные величины имеют большую достоверность и могут помочь при интерпретации сравнительно небольших различий в частотах сходных молекул, что не всегда удается сделать другими методами.

3.2. ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В ИК-СПЕКТРАХ

Интегральная интенсивность ИК-полосы поглощения для основного тона, как известно, пропорциональна квадрату производной дипольного момента молекулы по нормальной координате $(\partial\mu/\partial Q)^2$. Происхождение зависимости дипольного момента от Q связано как со смещением атомов, несущих заряд, так и с изменением самих зарядов или заселенностей АО.

Для расчета интенсивностей достаточно вычислить дипольный момент для равновесного и неравновесного значений Q , что существенных технических трудностей не представляет, хотя требует знания формы колебания. Из полуэмпирических методов для расчета интенсивности ИК-полос поглощения используются методы ППДП/2,

ЧПДП, МЧПДП/3 и МПДП. Результаты находятся в полуколичественном согласии с экспериментом, т.е. квантовохимический расчет позволяет определить, какие линии должны быть интенсивными, какие - слабыми, а какие экспериментально наблюдать невозможно. Сказать, что какой-либо из перечисленных выше методов дает более точные результаты, не удастся. По-видимому, все зависит от выбора молекул [164].

С более высокой точностью можно рассчитать различия интенсивностей линий однотипных колебаний в рядах сходных по строению молекул. Так, для полосы валентного колебания связи $C=C$ у производных этилена получена довольно хорошая корреляция с экспериментом [165]. В этой работе было бы уместно сделать следующий шаг и дать объяснение экспериментально обнаруженным закономерностям, в частности более высокой интенсивности полос поглощения у молекул с электронодонорными заместителями. Однако на практике решать такие задачи трудно, так как обычно наблюдаемый эффект обусловлен не одним ведущим термом, а их совокупностью.

Неэмпирические методы позволяют получить более точные результаты по сравнению с полуэмпирическими расчетами при вычислении интенсивности ИК-линий поглощения. Так, в работе [166] показано, что интенсивности линий в ИК-спектрах ацетилена, этилена и этана, вычисленные в минимальном базисе, получают в одинаковой степени заниженными и умножение вычисленных значений на коэффициент 1,2 приводит к хорошему количественному согласию с экспериментом. Однако расчеты интенсивностей линий в ИК-спектрах поглощения более сложных углеводородов и молекуле гетероатомами показывают, что в минимальном базисе достаточно точных результатов получить не удастся. Для достижения количественного согласия с экспериментом базис необходимо расширять; причем необходимо включать в него поляризационные орбитали.

В некоторых работах удалось подобрать базисы специально для расчета интенсивности линий в ИК-спектрах поглощения. Однако в большинстве случаев эти базисы не являются универсальными и пригодны лишь для сравнительно узкого класса молекул. Наиболее удачный результат получен в работе [167]. Ее авторам благодаря специальному подбору орбитальных экспонент и коэффициентов группировки удалось подобрать достаточно универсальный базис 3.1 без поляризационных орбиталей, который достаточно широко используется в настоящее время. Например, в работе [168] в этом базисе вычислены интенсивности линий в ИК-спектрах NH_3 , PH_3 , NF_3 и PF_3 . Результаты вычислений правильно передали относительные интенсивности линий, но абсолютные значения получились завышенными приблизительно в 1,5 раза. Для достижения хорошего количественного согласия с экспериментом для абсолютных значений интенсивностей ИК-линий в базис необходимо включать поляризационные орбитали, причем для деформационных орбиталей этот эффект выражен сильнее [169].

Таким образом, мы видим, что, хотя в области разработки квантовохимических методик вычислений интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах в настоящее время сделано очень много, хорошо апробированных способов расчета пока нет. Поэтому использовать результаты квантовохимических расчетов для интерпретации экспериментальных данных в этой области следует с определенной осторожностью. Однако с их помощью уже сегодня удастся решать некоторые задачи и получать ответы

на вопросы, представляющие интерес для специалистов в области молекулярной спектроскопии. Например, можно с достаточно высокой точностью определять знаки производных дипольного момента. Если производные достаточно велики, то их знаки одинаковы при расчетах всеми методами, как полуэмпирическими, так и неэмпирическими, и их можно считать более или менее надежными; различия получаются только для некоторых деформационных колебаний связей C—H.

3.3. МЕТОДЫ РАСЧЕТА СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Сведения об электронном строении и свойствах органических соединений в возбужденных состояниях очень скудны. Они сравнительно мало доступны для эксперимента, и возможность привлечения методов квантовой химии представляется очень важной. Следует отметить, что изучение возбужденных состояний имеет большое значение не только для характеристики оптических свойств молекул, но и для понимания особенностей и механизмов фотохимических реакций.

Приближение Хартри - Фока для молекул с замкнутой оболочкой, описанное в гл. 1, позволяет рассчитать волновую функцию основного состояния Ψ_0 . При изучении электронно-возбужденных состояний в схему расчета необходимо внести некоторые изменения. Наиболее простой модификацией является приближение виртуальных орбиталей [170], в котором все одноэлектронные МО рассчитываются стандартным методом Хартри - Фока для основного состояния при расположении на каждой занятой МО пары электронов с противоположными спинами. После нахождения самосогласованных коэффициентов разложения МО по АО, энергий МО и полной энергии молекулы, один из электронов "переносится" с занятой МО m на вакантную МО r . Энергию такого перехода вычисляют как разность энергий электрона на этих МО:

$$E(m \rightarrow r) = E(r) - E(m) - (J_{mr} - 2K_{mr}),$$

где J_{mr} и K_{mr} - кулоновский и обменный интегралы,

$$J_{mr} = \langle mm | rr \rangle; K_{mr} = \langle mr | mr \rangle.$$

Величина $(J_{mr} - 2K_{mr})$ учитывает образование вакансии на МО m при электронном переходе $m \rightarrow z$. Основной недостаток приближения виртуальных орбиталей заключается в том, что все МО при электронном переходе считаются неизменными.

Другими способами, широко используемыми для изучения геометрии и электронной структуры молекул в возбужденных состояниях, являются ограниченный и неограниченный методы Хартри-Фока для открытых оболочек и полуэлектронный метод Дьюара.

Уравнения, необходимые для проведения расчетов ограниченным методом Хартри-Фока электронных волновых функций для соединений с открытыми оболочками, получены Рутаном [2]. Они значительно сложнее, чем для систем с замкнутыми оболочками, но в работах [171- 174] предложены вполне приемлемые способы их решения, и в настоящее время ограниченный метод Хартри-Фока применяется некоторыми авторами для неэмпирических расчетов геометрии возбужденных состояний. При использовании неограниченного метода Хартри-Фока для каждой электронной пары вводят два разных набора линейных комбинаций АО, соответствующих электронам с разными спинами. Каждое электронное состояние описывается своим набором коэф-

коэффициентов, определяющих заселенность МО электронами. Коэффициенты разложения МО по АО определяются из системы уравнений, полученной в работе [175]. В этом приближении электроны перестают быть спаренными, энергии МО для электронов с разными спинами не совпадают (рис. 3.1). Основным недостатком неограниченного метода Хартри-Фока заключается в том, что найденная волновая функция не является собственной функцией квадрата спинового оператора. Таким образом, мы получаем неточное решение, которое может быть улучшено лишь введением дополнительной и весьма трудоемкой процедуры проектирования. Без проектирования энергии возбужденных состояний, вычисленные этим методом, получаются сильно заниженными.

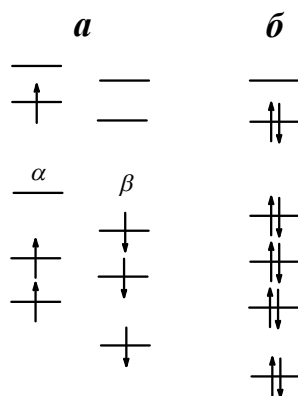


Рис. 3.1. Заполнение МО электронами при расчете волновых функций возбужденных состояний **a** — неограниченный метод Хартри—Фока; **б** — полуэлектронный метод Дьюара

В основу полуэлектронного метода Дьюара [176] положены стандартные уравнения Рутана для молекул с замкнутыми оболочками, когда на каждой МО находятся по два электрона, но с измененным числом электронов на двух МО, между которыми произошел электронный переход. Такое описание возбужденного состояния с сохранением стандартных формул ограниченного метода Хартри-Фока для систем с замкнутыми оболочками, по существу, означает заселение МО, занятых одним электроном, двумя половинками электрона с противоположными спинами (см. рис. 3.1). При этом в матричные элементы фокиана войдут интегралы кулоновского взаимодействия между половинками электрона, и неправильно будет учтено обменное взаимодействие между неспаренными электронами. Необходимые в связи с этим поправки Дьюар предложил ввести в итоговые величины полной энергии, сохранив стандартные выражения Рутана для вычисления матричных элементов фокиана. В таком приближении обычные программы для молекул с замкнутыми оболочками изменяются при переходе к изучению возбужденных состояний в наименьшей степени. При этом, однако, коэффициенты разложения МО по базису АО определяются с помощью минимизации неточного выражения для полной энергии. В этом заключается основной недостаток полуэлектронного метода Дьюара.

Наиболее точные результаты для электронно-возбужденных состояний можно получить методом конфигурационного взаимодействия (КВ), краткое описание которого дано во введении. При использовании полуэмпирических методов обычно учитывают взаимодействие только между однократно возбужденными состояниями. В этом варианте метода КВ волновые функции синглетных электронно-возбужденных состояний $\Psi_{m \rightarrow r}$, вычисленные в приближении виртуальных орбиталей, составляют ба-

зисный набор:

$$\Psi_{m \rightarrow r} = \text{const} \det[\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(1')\beta(1')\dots \\ \dots \varphi_{m-1}(m-1)\beta(m-1)\varphi(m')\beta(m')\dots \\ \dots \varphi_n(n)\alpha(n)\varphi_n(n')\beta(n')\varphi_r(r)\alpha(r)].$$

Линейные комбинации этих функций дают более точные волновые функции возбужденных состояний.

$$\Phi_{q \rightarrow t} = \sum_{m, r} C_{mr}^{qt} \Psi_{m \rightarrow r}$$

здесь m, r, q и t - индексы, которые могут варьироваться от 1 до N , где N - заданный размер матрицы КВ (может варьироваться в широких пределах). Коэффициенты C_{mr}^{qt} определяются диагонализацией матрицы, построенной из элементов $\langle \Psi_{m \rightarrow r} | H | \Psi_{m' \rightarrow r'} \rangle$. Функции $\Psi_{m \rightarrow r}$ являются однодетерминантными, $\Phi_{q \rightarrow t}$ - многодетерминантными. Однако для большинства электронно-возбужденных состояний основной вклад в $\Phi_{q \rightarrow t}$ дает только одна однодетерминантная функция, а другие вносят лишь небольшую поправку, отражающую изменение МО при возбуждении.

Таблица 3.2 Геометрия молекул в нижнем синглетном электронно-возбужденном состоянии

Метод	HCN		H ₂ CO		C ₂ H ₂	
	C—N, нм	H—C—N, град	C—O, нм	α^* , град	C—C, нм	H—C—H, град
Вирт. МО, ППДП/2 КВ	0,130	129	0,128	0	0,134	137
ППДП/2	0,130	127	0,128	31	0,133	136
ОСТ-4ГФ	0,137	112	0,131	28	0,137	121
4-31 ГФ	0,130	127	0,127	15	0,137	125
ОМХФ* ² , МЧПДП/3	-	-	0,127	38	0,135	124
ПЭ* ³ , МЧПДГ/3	-	-	0,125	29	0,135	124
Эксперимент	0,130	125	0,132	31	0,139	120

*¹ Угол между плоскостью Н—С—Н и связью С=О.

*² Ограниченный метод Хартри-Фока.

*³ Полуэлектронный метод Дьюара.

Преимущества и недостатки каждого из рассмотренных выше методов исследованы еще недостаточно, но, по-видимому, все они вполне пригодны для расчета геометрии и электронной структуры возбужденных состояний органических соединений. Примеры расчетов геометрии синглетных возбужденных состояний разными методами приведены в таблице 3.2. Согласие с экспериментом получается неплохое. При этом следует отметить, что для спектроскопии и фотохимии нужны не абсолютные значения геометрических параметров, приведенные в таблице, а их изменение при электронном возбуждении; последнее передается квантовохимическими методами намного точнее.

С точки зрения затрат машинного времени наиболее экономичным является полуэлектронный метод Дьюара [177], поэтому он наиболее широко используется в полумпирических расчетах. Неэмпирические вычисления чаще всего проводят неограниченным методом Хартри-Фока, однако это, по-видимому, связано с тем, что он включен в наиболее широко распространенные программы ГАУССИАН-76, -80 и -82.

3.4. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЧАСТОТ И ВЕРОЯТНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Квантовохимические расчеты геометрии и распределения электронной плотности для возбужденных состояний, выполненные любым методом, представляют интерес, так как здесь даже полуколичественные результаты оказываются весьма полезными. Однако при вычислении параметров электронных спектров поглощения требования к точности расчета выше, поэтому для этой цели в настоящее время используются, несмотря на трудоемкость, практически только различные варианты метода КВ.

Для изучения электронных спектров поглощения молекул, содержащих системы сопряженных π -связей, наиболее широко используются расчеты полуэмпирическим методом ППДП/С с учетом КВ [178, 179]. Предложено много модификаций этого метода, которые немного отличаются друг от друга за счет выбора эмпирических параметров, но приводят к довольно близким результатам. Ошибки при практических расчетах энергии электронных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ -типа даже для довольно сложных молекул не превышают нескольких десятых электронвольт (табл. 3.3). Для электронных переходов $n \rightarrow \pi^*$ -типа расхождение данных расчета и эксперимента больше, причем вычисленные значения в большинстве случаев получаются заниженными. Последнее, по-видимому, связано с использованием приближения ППДП, в котором не учитывается ряд интегралов взаимодействия между электронами, вносящих существенный вклад в энергии $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. При этом синглет-триплетное расщепление для $n \rightarrow \pi^*$ -возбужденных состояний получается равным нулю, хотя оно в действительности для некоторых соединений достигает 1 эВ. Этот недостаток легко устранить, перейдя к расчетам в приближениях ЧПДП и ПДДП. Однако расчеты электронных спектров поглощения в этих приближениях широкого распространения не получили.

Таблица 3.3 Расчет электронных спектров поглощения сопряженных молекул методом ППДП/С

Переход	Энергия, эВ		Сила осциллятора	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
Бензол				
$^1B_{2u}$	4,8	4,9	0	0,002
$^1B_{1u}$	6,1	5,9	0	0,1
$^1E_{2u}$	6,9	6,7	1,2	0,7
Хлорбензол				
1B_1	4,8	4,7	0	0,005
1A_1	6,0	6,0	0	0,2
1B_1	6,7	6,7	0,3	0,5
1A_1	6,8	6,9	1,7	0,7
Пиридин				
1B_2	4,4	4,3	0,006	0,003
1B_1	5,0	4,8	0,06	0,04
1A_1	6,2	6,2	0,08	0,20
1B_1	7,2	7,0	0,8	1,3

Для расчета энергий переходов $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -типа полуэмпирические методы применялись мало, точность при использовании существующих параметризаций должна быть невысокой, и можно ожидать лишь весьма грубых качественных результатов. Следует также напомнить, что в полуэмпирических методах обычно используется минимальный слейтеровский базис и это не позволяет рассчитать параметры переходов Рид-

берга, которые обычно лежат в области электронных переходов $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -типа и могут смешиваться с ними. Для того чтобы иметь возможность рассчитать параметры ридберговских переходов полуэмпирическими методами, необходимо расширить базис, включив в него АО с большими квантовыми числами. Работы в этой области проводились рядом авторов [180 - 182], но к успеху не привели. Оказалось, что с помощью полуэмпирических методов удастся получить удовлетворительное согласие с экспериментом для энергий ридберговских переходов, но их отнесение часто не совпадает с данными более надежных неэмпирических расчетов.

Опубликовано много работ, в которых параметры электронно-возбужденных состояний и электронных спектров поглощения вычислялись неэмпирическими методами. В них было показано, что хорошее согласие с экспериментом удастся получить лишь при использовании базисов очень большого размера. Попытки подобрать небольшие наборы базисных орбиталей для расчета электронных спектров поглощения кончились безрезультатно. В небольшом базисе удавалось получить согласие с экспериментом только для отдельных электронных переходов для ограниченного круга соединений. Это связано с тем, что изменение распределения электронной плотности при возбуждении нельзя передать с необходимой степенью точности простым варьированием заселенностей МО и даже переходом к их линейным комбинациям. Иначе говоря, набор базисных орбиталей, подобранный для основного состояния, оказывается неудовлетворительным для возбужденного.

При возбуждении электронное облако обычно расширяется, и это сильно сказывается на величине матричных элементов взаимодействия электронов между собой и с атомными ядрами. Для того чтобы волновая функция, представленная в виде линейной комбинации базисных орбиталей, могла передать это расширение, базис, подобранный для расчета параметров основного состояния, необходимо модифицировать. Это можно сделать, изменив показатели орбитальных экспонент или включив дополнительно диффузные орбитали. В первом случае размер базиса не увеличивается, но расчет не универсален, так как характер расширения электронного облака специфичен для каждого электронного перехода. Второй способ (расширение базиса) позволяет передать изменение волновой функции при любом электронном переходе, поэтому он является единственным рациональным. Однако для получения хорошего согласия с экспериментом одного очень большого базиса мало при неэмпирическом расчете электронных спектров поглощения. Необходимо еще учесть взаимодействие с очень большим числом электронно-возбужденных конфигураций.

Обычно эти расчеты проводят по следующей методике: делают предварительную оценку по теории возмущений и все однократно и дважды возбужденные конфигурации разделяют на три группы (вводят два пороговых параметра). К первой группе относят конфигурации, которые вносят заметный вклад в электронную волновую функцию возбужденного состояния, взаимодействие с ними учитывают методом КВ; ко второй группе относят конфигурации, которые вносят средний вклад в электронную волновую функцию возбужденного состояния, взаимодействие с ними учитывают по теории возмущений; к третьей группе относят конфигурации, которые вносят малый вклад в электронные волновые функции возбужденных состояний, взаимодействием с ними пренебрегают. Однако расчеты по такой методике в настоящее время можно

проделать лишь для небольших молекул, так как с увеличением размера соединения трудности вычислений очень быстро возрастают. Результаты таких расчетов спектров поглощения ряда простых молекул приведены в обзоре [183].

Неэмпирические методы наиболее широко применяются для расчета энергии ридберговских переходов [184 - 188]. Для несложных молекул удается в хорошем количественном согласии с экспериментом (ошибка составляет около 0,1 эВ) вычислить положение полос поглощения, однако выводы об их отнесении не всегда достоверны, так как полосы Ридберга лежат обычно очень близко друг от друга, даже у трех - пяти атомных молекул в области 7 - 8 эВ может быть расположено до десяти ридберговских переходов. Результаты расчетов для фурана и сделанное на их основе отнесение электронных переходов приведены в таблице 3.4 [188].

Таблица 3.4 Ридберговские электронные переходы у молекулы фурана

Отнесение	Энергия, эВ		Отнесение	Энергия, эВ	
	расчет	эксперимент		расчет	эксперимент
$^1A_2 \ 1_{a2} \rightarrow 3_{sa1}$	5,94	5,94	$^1A_2 \ 2_{b1} \rightarrow 3_{pb2}$	7,85	8,05
$^1B_1 \ 1_{a2} \rightarrow 3_{pb2}$	6,52	6,44	$^1B_2 \ 2_{b1} \rightarrow 3_{da2}$	8,60	8,50
$^1B_2 \ 1_{a2} \rightarrow 3_{pb1}$	6,52	6,44	$^2A_2 \ 1_{a2} \rightarrow \infty^*$	8,56	8,88
$^1B_1 \ 2_{b1} \rightarrow 3_{sa1}$	7,27	7,28	$^2B_1 \ 2_{b1} \rightarrow \infty^*$	9,90	10,31
$^1A_1 \ 1_{a2} \rightarrow 2_{da2}$	7,46	7,38			

* Ионизация.

Для соединений с атомами тяжелых элементов отнесение переходов к ридберговским на основе данных аналогичных расчетов является сомнительным. Это связано с уменьшением различий между валентными орбиталями и орбиталями с большими значениями главного квантового числа. В этом случае из анализа распределения электронной плотности в основном и электронно-возбужденных состояниях очень трудно, а для многих соединений практически невозможно дать достоверный ответ на вопрос, за счет какого фактора произошло расширение электронного облака - за счет изменения валентных орбиталей или за счет заселения орбиталей с большими квантовыми числами?

Для энергий нижних $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронных переходов неэмпирические расчеты приводят к завышенным величинам, ошибки обычно превышают 1 эВ. В работе [189] на примере молекулы этилена было показано, что для получения хорошего согласия с экспериментом для энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронного перехода необходимо очень сильно расширять базис. По-видимому, это связано с тем, что мы еще плохо представляем себе, как изменяются волновые функции при $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронных переходах, и не знаем, как можно передать это изменение с помощью относительно небольшого базиса. Именно по этой причине авторам работы [189] пришлось взять необычайно большой и относительно слабо сгруппированный базис, который был очень гибок и позволял передать почти любые изменения распределения электронной плотности при возбуждении. Подобные трудности ранее возникали при проведении неэмпирических расчетов термодинамических параметров анионов, но в настоящее время они преодолены за счет подбора специальных наборов базисных орбиталей (см. Введение).

Практика расчетов электронных спектров поглощения органических соединений

распространяется на область не далее 7 - 10 эВ. Для более далекой области вычисления не производят из-за значительного возрастания трудностей, которые связаны в первую очередь с необходимостью учета взаимодействия между очень большим числом высоковозбужденных конфигураций.

Силы осцилляторов электронных переходов во всех методах рассчитываются менее точно, чем их энергии, и результаты могут отличаться от данных эксперимента в несколько раз. Требования к точности волновых функций при этом особенно велики, и небольшие погрешности, связанные с выбором базиса и отбором конфигураций, могут сильно отразиться на результатах. Однако силы осциллятора электронных переходов, наблюдаемых экспериментально, различаются на несколько порядков. В этих условиях даже полуколичественные оценки достаточны для предсказания общего вида спектра поглощения и для его интерпретации (отнесения отдельных полос к электронным переходам определенного типа).

Таким образом, мы видим, что результаты расчета электронных спектров поглощения можно использовать для интерпретации экспериментальных данных и извлечения из них интересной информации о строении сложных молекул. Однако делать это следует очень осторожно, всегда помня о приближенном характере вычислений. Особую осторожность необходимо проявлять при использовании вычисленных сил осцилляторов. Рассматривая $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронные переходы (видимая и ближняя ультрафиолетовые, области спектра), следует пользоваться полуэмпирическими методами, так как они дают более точные результаты. Для интерпретации экспериментальных данных о ридберговских переходах надо пользоваться неэмпирическими расчетами.

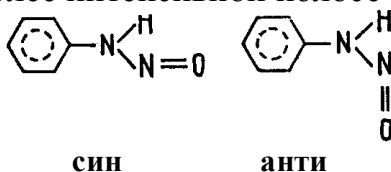
В настоящее время экспериментальная техника позволяет регистрировать электронные спектры поглощения в очень далекой УФ-области. Практики квантовохимических расчетов для переходов с такой большой энергией нет. Однако, судя по косвенным данным, удовлетворительные полу количественные результаты можно получить из результатов квантовохимических расчетов и для этой области. Мы пришли к такому заключению на основе анализа результатов квантовохимических вычислений электронных поляризуемостей и гиперполяризуемостей органических молекул. Величина этих параметров определяется значениями энергий и сил осцилляторов всей совокупности электронных переходов. Хорошее согласие с экспериментом, полученное для них многими авторами [190, 191], косвенно свидетельствует, что квантовохимический расчет приблизительно правильно передает электронный спектр поглощения и в дальней, ультрафиолетовой, области спектра.

3.5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Квантовохимические расчеты электронной структуры и геометрии электронно-возбужденных молекул широко используются для интерпретации экспериментальных данных и отнесения полос поглощения, установления связи спектров поглощения со структурой молекулы и ее конформацией, а также для изучения реакционной способности молекул в фотохимических реакциях.

Рассмотрим несколько примеров. В спектрах поглощения некоторых органических соединений характерные интенсивные длинноволновые полосы ранее предпо-

жительно относили к переходам с переносом заряда, но доказать это и оценить вклад конфигурации с переносом заряда в электронные переходы удалось только на основе квантовохимических расчетов. В частности, для N-алкил-N-нитрозоанилина и его алкилпроизводных установлено [192], что первая, длинноволновая, полоса поглощения относится к электронному переходу, локализованному на бензольном кольце (1L_b); возбуждение во второй полосе поглощения - к электронному переходу, локализованному на группе NNO; поглощение в третьей полосе — к электронному переходу с переносом заряда с группы NNO на бензольное кольцо (вклад этой конфигурации составляет около 50%); поглощение света в четвертой полосе - к электронному переходу, локализованному на бензольном кольце (1L_a). Из расчета также следует, что полоса с переносом заряда должна наблюдаться на опыте только у анти-изомера, а у син-структуры она должна быть близка к более интенсивной полосе 1L_a и маскироваться ею.



Опыты показали, что некоторые несопряженные соединения с несколькими двойными связями, содержащие фрагмент типа



имеют интенсивную полосу поглощения около 230 нм, в то время как у моноолефинов первая интенсивная полоса поглощения расположена в области короче 200 нм. Неэмпирические расчеты привели авторов работы [193] к заключению, что эта длинноволновая полоса обусловлена электронным переходом между граничными π - и π^* -орбиталями, энергетическая щель между которыми уменьшена за счет взаимодействия между двойными связями, разделенными метиленовыми мостиками.

При исследовании электронных спектров поглощения аллильных соединений ртути, олова и некоторых других тяжелых элементов $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{HgH}$, SnH_3 , ...) были обнаружены ярко выраженные признаки неаддитивности [194 - 196], в частности длинноволновая полоса поглощения, которой нет у молекул $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ и HX , имитирующих в некотором смысле фрагменты аллильного соединения. Позднее значительные отклонения от аддитивности были обнаружены в фотоэлектронных спектрах [197 - 199]. Оказалось, что первые потенциалы ионизации аллильных соединений ртути и олова почти на 1 эВ меньше первых потенциалов ионизации фрагментов. В винильных соединениях типа $\text{CH}_2=\text{CHX}$ и циклических структурах типа



подобные эффекты не наблюдаются [196].

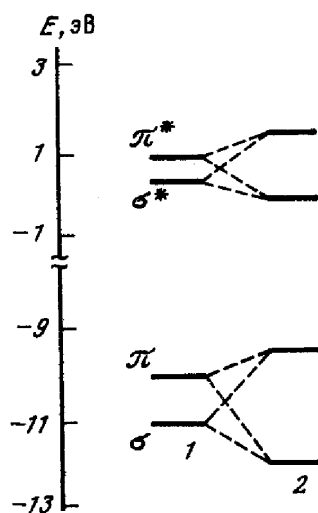
Для интерпретации этих экспериментальных результатов в работах [200, 201] были использованы результаты квантовохимических расчетов методом МПДП. Оказалось, что у всех исследованных аллильных соединений верхняя занятая МО антисимметрична по отношению к плоскости атомов $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ и локализована преимущественно на связи $\text{C}=\text{C}$, т.е. является π -орбиталью. Немного ниже нее, на шкале энергий, лежит σ -орбиталь, симметричная по отношению к плоскости атомов $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ и локали-

зованная в значительной степени на группе с тяжелым атомом. Нижней вакантной МО является σ^* -орбиталь, локализованная в основном на группе с тяжелым атомом, немного выше нее на шкале энергий лежит разрыхляющая π^* -орбиталь связи C=C. Такой порядок уровней имеет место у плоских конформеров аллильных соединений.

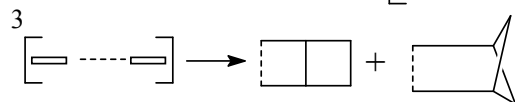
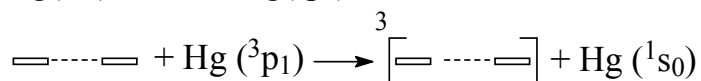
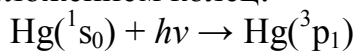
При переходе к неплоскому гош-конформеру, который является наиболее стабильным, между π - и σ -орбиталями появляется взаимодействие, они смешиваются и энергетическая щель между ними увеличивается. Аналогично смешиваются и изменяют свое положение на шкале энергий вакантные π^* - и σ^* -орбитали. В результате этого энергии π - и π^* -орбиталей повышаются, а энергии σ - и σ^* -орбиталей понижаются (рис. 3.2). Таким образом, щель между граничными МО уменьшается, и это приводит к уменьшению энергии длинноволнового перехода. Изменение положения верхней занятой МО на шкале энергий ведет к уменьшению первого потенциала ионизации.

Рис. 3.2. Положение на шкале энергий МО $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{HgH}$

1 - плоский транс-конформер; 2 - неплоский гош-конформер



В качестве примера использования результатов квантовохимических расчетов для изучения механизмов фотохимических реакций рассмотрим данные, полученные в работе [202]. Из эксперимента было известно, что 1,4-, 1,5-, 1,6- и некоторые другие диены вступают в фотохимические реакции, сенсibilизированные ртутью, в результате которых образуются бициклические структуры с плоским или перпендикулярным расположением колец:



Однако выяснить причины, которые приводят к образованию того или другого продукта, экспериментаторам не удалось.

Расчеты, проведенные в работе [202] для пента-1,4-диена и гекса-1,5-диена, показали, что направление реакции определяется относительной стабильностью интермедиатов. В случае пента-1,4-диена реакция по первому направлению (с образованием

бициклического соединения с плоским расположением циклов) идет через образование интермедиата, который по своей структуре напоминает почтовый конверт, а по второму (с образованием соединения с перпендикулярным расположением циклов) - через ациклический интермедиат с *транс-цис*-структурой связей С—С. Интермедиат типа почтового конверта более стабилен, поэтому реакция проходит преимущественно по первому направлению. В случае гекса-1,5-диена реакция по первому направлению идет через образование ациклического интермедиата с *транс-цис-транс*-структурой связей С—С, а по второму - через интермедиат типа почтового конверта. Различие в относительной стабильности этих двух интермедиатов невелико, поэтому реакция проходит одновременно по двум направлениям, в результате чего образуются оба бициклических продукта.

3.6. ИНТЕНСИВНОСТЬ КОМПОНЕНТ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ

Расчет интенсивности компонент колебательной структуры электронных переходов имеет первостепенное значение для характеристики формы полос поглощения и флюоресценции, а также для вычисления интенсивности линий комбинационного рассеяния света. Конкретные расчеты обычно проводят в предположении, что полную волновую функцию молекулы можно разделить на электронную и колебательную части. Тогда дипольный момент электронно-колебательного перехода $00 \rightarrow ev$ с изменением как электронного $0 \rightarrow e$, так и колебательного $0 \rightarrow v$ состояний может быть представлен выражением $M^{00 \rightarrow ev} = \Pi_a \int \dots \int U_{00}(Q_a) M^{0e}(Q_a) U_{ev}(Q_a) dQ_a$.

Интегрирование проводится по всем нормальным координатам Q_a , и вычисленные интегралы перемножаются; M^{0e} - дипольный момент перехода $0 \rightarrow e$, вычисленный с электронными волновыми функциями, - функция всех нормальных ядерных координат; U_{00} и U_{ev} - ядерные волновые функции начального и конечного состояний. При проведении численных расчетов данное выражение удобно разложить в ряд по степеням Q_a , ограничиваясь ввиду быстрой сходимости этого ряда его первыми двумя членами: $M^{0e} = M^{0e}(0) + \sum_a (\partial M^{0e} / \partial Q_a)(0) Q_a$.

Тогда $M^{00 \rightarrow ev} = \Pi_a M^{0e}(0) \int U_{00}(Q_a) U_{ev}(Q_a) dQ_a + \Pi_a (\partial M^{0e} / \partial Q_a)(0) \int U_{00}(Q_a) Q_a U_{ev}(Q_a) dQ_a$.

Первый член в этой формуле называют кондоновским, его величиной определяется интенсивность компонент колебательной структуры разрешенных по симметрии электронных переходов. Второй член называют герцберг-теллеровским, его величиной определяется интенсивность компонент колебательной структуры запрещенных по симметрии электронных переходов (кондоновский член для них равен нулю).

Расчеты интенсивности колебательных подуровней электронных переходов, выполненные неэмпирическими методами для небольших молекул (типа формальдегида) [203 - 206] и полуэмпирическими методами для молекул среднего размера (бензол, нафталин, бензоперилен, бензальдегид) [207 - 211], привели к достаточно хорошему согласию с опытными данными (табл. 3.5). Полученные данные позволили интерпретировать некоторые вибронные полосы в спектрах поглощения. В частности, в работе [204] показано, что электронный переход $n \rightarrow \pi^*$ в молекуле N_2H_2 комбинируется не только с возбуждением полносимметричных мод, но и с антисимметричным валентным колебанием связи N—H, давая целый ряд соответствующих компонент коле-

бательной структуры полосы поглощения.

Таблица 3.5 Силы осциллятора электронно-колебательных переходов в молекуле бензола, вычисленные методом ППДП/С [208, 210]

Энергия колебательного кванта, см ⁻¹	Расчет		Эксперимент
	[208]	[210]	
Электронный переход ¹ B _{2u}			
909	5*10 ⁻⁴	8*10 ⁻⁴	1,4*10 ⁻³
1595	2,5*10 ⁻⁴	8*10 ⁻⁵	10 ⁻⁴
3047	8*10 ⁻⁶	6*10 ⁻⁶	0
1177	4*10 ⁻⁵	2*10 ⁻⁶	0
Сумма	8*10 ⁻⁴	9*10 ⁻⁴	1,5*10 ⁻³
Электронный переход ¹ B _{1u}			
606	1,6*10 ⁻²	1,3*10 ⁻²	1,9*10 ⁻²
1595	6,8*10 ⁻²	1,4*10 ⁻¹	7,5*10 ⁻²
3047	7*10 ⁻⁴	10 ⁻³	0
1177	6*10 ⁻³	1,2*10 ⁻²	0
Сумма	2*10 ⁻²	2*10 ⁻¹	9*10 ⁻²

3.7. ВЫЧИСЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Интенсивность линий комбинационного рассеяния (КР) света и спектры возбуждения линий КР, т.е. зависимость интенсивности от частоты возбуждающего света, можно вычислить с большими или меньшими ограничениями с использованием классической, полуклассической или квантовой теории [177, 212, 213]. Для проведения численных расчетов по любой из них необходимо знать величины многих параметров молекулы, часть из которых не удастся получить из независимого эксперимента, но можно вычислить с помощью методов квантовой химии. Классическая теория, которую обычно называют "теорией поляризуемости", предназначена для случая большой удаленности от резонанса (частота возбуждающего света лежит далеко от полос поглощения). Интенсивность линий КР I_a в этой теории определяется совокупностью производных компонент тензора электронной поляризуемости молекулы $\alpha_{\sigma\rho}$ по ядерной нормальной координате Q_a . В случае линейно-поляризованного возбуждающего света (лазерное излучение) $I_a = 9(\bar{a}^2)' + 7(\gamma^2)'$, где $\bar{a}$ - сумма диагональных компонент; γ - анизотропия тензора электронной поляризуемости. Значения компонент тензора электронной поляризуемости, необходимые для расчета I_a , могут быть вычислены во втором порядке теории возмущений по следующей формуле:

$$\alpha_{\sigma\rho} = (1/h) \sum_e [(M_{\sigma}^{0e} * M_{\rho}^{0e}) / (v_e - \nu) + (M_{\sigma}^{0e} * M_{\rho}^{0e}) / (v_e + \nu)],$$

где M_{σ}^{0e} - декартова компонента дипольного момента электронного перехода $0 \rightarrow e$; ν_e - его частота; ν - частота возбуждающего света. Кроме того, компоненты тензора $\alpha_{\sigma\rho}$ могут быть вычислены с помощью теории конечных возмущений (см. ниже). Для расчета производных обычно используется метод численного дифференцирования.

В полуклассической теории использовано выражение для расчета I_a , такое же, как в классической; тензор $\alpha_{\sigma\rho}$ вычисляется во втором порядке теории возмущений, но численное дифференцирование его компонент заменено дифференцированием компо-

нент вектора дипольного момента электронного перехода и его энергии, которые входят в выражение для $\alpha_{\sigma\rho}$.

Согласно квантовой теории, интенсивность линий КР, соответствующая колебательному переходу $0 \rightarrow f$ пропорциональна

$$\sum_{\sigma, \rho} (\alpha_{\sigma\rho}|_{0f})^2$$

где $\alpha_{(\sigma\rho)0f}$ - компоненты тензора электронной поляризуемости. При учете вкладов подуровней ev для каждой компоненты тензора можно написать равенство

$$\alpha_{(\sigma\rho)0f} = \text{const} \sum_{ev} [\langle 0|M_{\sigma}^{0e}|v \rangle \langle v|M_{\rho}^{0e}|f \rangle / (v^{ev} - v) + \langle 0|M_{\rho}^{0e}|v \rangle \langle v|M_{\sigma}^{0e}|f \rangle / (v^{ev} + v)].$$

Здесь сумма берётся по всем электронно-колебательным переходам $00 \rightarrow ev$, v_{ev} - их частоты. Квантовая теория может быть использована для расчета интенсивностей линий КР при любой частоте возбуждающего света как вдали, так и вблизи от резонанса с частотами электронно-колебательных переходов. В последнем случае к знаменателям $v^{ev} - v$ необходимо добавить член $i\Gamma_{ev}$, учитывающий естественную ширину полосы поглощения перехода $00 \rightarrow ev$.

Расчеты по теории поляризуемости интенсивности линий КР проведены для многих простых молекул (водорода, хлора, метана, этилена, этана, ацетилен, диметилового эфира и др.) [142, 146, 214]. Анализ результатов, полученных с использованием различных квантовохимических методов, показывает, что все они правильно, хотя и весьма грубо, передают распределение интенсивностей в спектрах КР, причем неэмпирические расчеты в базисах среднего размера типа 4-31ГФ не дают ощутимого повышения точности по сравнению с полуэмпирическими.

Более точные неэмпирические расчеты, в которых используются расширенные базисы с поляризационными орбиталями и учитывается электронная корреляция, приводят к очень хорошему согласию с экспериментом. Так, в работе [215] получены следующие значения производных поляризуемости для молекулы водорода (ат. ед.): $a'_{||}=178$ и $a'_{\perp}=0,83$, опытные данные соответственно 1,69 и 0,85. Такое хорошее согласие с экспериментом не вызывает удивления, так как были получены [215] почти точные электронные волновые функции. К сожалению, для сложных молекул такие расчеты практически нельзя осуществить.

Основная трудность, которая возникает при использовании любой из перечисленных выше теорий для расчета интенсивности линий в нерезонансных спектрах КР света, заключается в необходимости вычисления параметров очень большого числа электронно-возбужденных состояний. Эту трудность удастся обойти с помощью перехода к теории конечных возмущений [216], для расчетов по которой достаточно знания волновой функции только основного состояния. В этом приближении молекулу помещают во внешнее статическое электрическое поле и вычисляют, как при этом изменяются компоненты ее дипольного момента ($\Delta\mu_x$, $\Delta\mu_y$ и $\Delta\mu_z$). Такие расчеты проводят с внешним полем, направленным по очереди вдоль каждой из трех декартовых осей координат, после чего с помощью численного дифференцирования рассчитывают компоненты тензора $\alpha_{\sigma\rho}$: $\alpha_{\sigma\rho} = \Delta\mu_{\sigma}/E_{\rho}$ ($\sigma, \rho = x, y, z$).

Расчеты различными вариантами метода МО ЛКАО для основного состояния обычно дают более точные результаты, чем для электронно-возбужденных, поэтому

можно ожидать, что использование теории конечных возмущений позволит вычислять с более высокой точностью значения интенсивностей линии КР при возбуждении вдали от резонанса. В работах [216 - 218] такие расчеты были проведены для метана, этилена, тетрахлорэтилена и других несложных молекул с использованием полуэмпирических и неэмпирических квантовохимических методов. Согласие с экспериментом получилось удовлетворительное.

Следует, однако, подчеркнуть, что с помощью теории конечных возмущений можно рассчитать лишь статические электронные поляризуемости, которые, вообще говоря, не имеют физического смысла, хотя могут немного отличаться от значений, найденных для небольших частот возбуждающего света $\nu < \nu^{ev}$. Последнее оправдывает применение теории конечных возмущений для расчета спектров предельных углеводородов и некоторых других соединений, которые не содержат сопряженных связей и чьи электронные спектры поглощения лежат в дальней УФ-области.

Расчет интенсивностей линий КР этилена по полу классической теории проведен в работе [219]. В ней использован метод ППДП/С с учетом вкладов от всех однократно возбужденных конфигураций. Расчет с достаточно высокой точностью воспроизвел данные эксперимента при возбуждении линий КР в видимой области. При этом оказалось, что для линии полносимметричного валентного колебания связи $C=C$ основной вклад в интенсивность дает длинноволновый электронный переход $\pi \rightarrow \pi^*$, а для остальных линий наиболее существенными являются вклады от более коротковолновых электронных переходов, которые локализованы преимущественно на связях $C-H$. Были проведены расчеты интенсивностей линий КР и спектров возбуждения по квантовой теории для этилена и коротких полиенов и сделан ряд предсказаний [220 - 224].

В частности, показано, что у этилена при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения, соответствующей $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронному переходу, наиболее интенсивными должны быть линии первого и третьего обертонов крутильного колебания [220]. Экспериментальных данных в то время не было, а в резонансных спектрах КР других молекул крутильные колебания и их обертоны не наблюдались. Однако в дальнейшем этот нетривиальный результат получил экспериментальное подтверждение [225].

Доступность для расчета электронных волновых функций и энергий возбужденных состояний в различных вариантах метода МО ЛКАО делает возможным привлечение этих методов при изучении практически любых молекулярно-оптических явлений. С их помощью для несложных соединений, комплексов, ионов, радикалов, молекулярных кристаллов можно предсказать общий вид спектров поглощения и излучения и дать отнесение наблюдаемым электронным переходам, составить суждение о зависимости спектра от конформации, начального электронного состояния и дополнительных возмущений. Вместе с тем можно уточнить и дополнить сведения о силовом поле, определить знаки производных поляризуемости и дипольного момента, оценить частоты ненаблюдаемых переходов, охарактеризовать кривые потенциальной энергии для возбужденных состояний и т.д. Точность, с которой можно рассчитать спектральные параметры органических соединений методами квантовой химии, в настоящее время значительно ниже точности эксперимента, однако достаточна для решения многих спектроскопических и спектروхимических задач. При этом совокупность данных расчета и эксперимента приводит к более полному и достоверному описанию спектра.

Привлечение квантовохимических методов позволяет повысить информативность спектроскопических исследований, раскрыть основы эмпирически установленных закономерностей, связывающих спектры с различными физическими и химическими свойствами молекул, выяснить природу взаимного влияния функциональных групп в сложных соединениях, опираясь на представления о взаимодействии электронов и ядер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прочитав настоящую книгу, читатель имел возможность убедиться, что с помощью квантовохимических расчетов можно получить много интересной информации о строении, физико-химических свойствах и реакционной способности органических соединений. Методы квантовой химии позволяют рассчитывать параметры любых молекул, интермедиатов и даже переходных состояний. Поэтому в настоящее время их широко применяют в химических исследованиях. Ежегодно публикуется более тысячи работ в этой области. Однако желающие использовать квантовохимические методы всегда должны помнить о приближенном характере как полуэмпирических, так и неэмпирических расчетов. Для неспециалиста название "неэмпирический" в настоящее время приобрело значение слова "точный". На самом же деле термин "неэмпирический" характеризует лишь способ вычислений матричных элементов, но не точность метода. Приближенный характер квантовохимических расчетов приводит к тому, что для вычисления различных параметров молекул приходится пользоваться разными методами, и правильный выбор их является важной частью работы. Лишь при рациональном и обоснованном выборе метода квантовохимические расчеты позволяют получить интересную информацию о реакционной способности органических соединений, дать объяснение экспериментально наблюдаемым закономерностям и даже сделать некоторые предсказания. При этом следует помнить, что получить надежный численный результат для каждой конкретной реакции квантовая химия в настоящее время не позволяет. С ее помощью обычно удается сделать лишь весьма общие заключения о механизме реакции и о влиянии на него различных факторов, а в отдельных случаях даже сформулировать новые концепции. В свою очередь, на основе этих представлений удастся на качественном уровне предсказать некоторые параметры конкретных реакций. В настоящее время квантовохимические расчеты обычно проводят на больших ЭВМ. Это затрудняет их использование непосредственно в химических лабораториях. Однако очень быстро совершенствуются персональные компьютеры, и уже сейчас на некоторых моделях можно проводить квантовохимические расчеты, по крайней мере полуэмпирическими методами. В ближайшие годы такие компьютеры будут в арсенале большинства химиков-экспериментаторов и провести квантовохимические расчеты станет намного легче, поэтому их применение в органической химии будет расширяться, и мы надеемся, что эта книга поможет нашим читателям преуспеть в данной области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972. 380 с.
2. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972. 590 с.
3. Roothaan C.C.J. // Rev. Mod. Phys. 1951. Vol. 23, N 1. P. 69—89.
4. Pople J.A., Santry D.P., Segal G.A. // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43, N 10. P. S129—S135.
5. Pople J.A., Segal G.A. // Ibid. 1966. Vol. 44, N 9. P. 3289—3296.
6. Santry D.P., Segal G.A. // Ibid. 1967. Vol. 47, N 1. P. 158—174.
7. Boyd R.J., Whilehead M.A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. N 1. P. 73—86.
8. Pople J.A., Beveridge D.L., Dobosh P.A. // J. Chem. Phys. 1967. v. 47, N 6. P. 2026-2033.
9. Baird N.G., Dewar M.J.S. // Ibid. 1969. Vol. 50, N 3. P. 1262—1274.
10. Dewar M.J.S., Haselbach E. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. Vol. 92, N 3. P. 590—598.
11. Bodor N., Dewar M.J.S., Harget A. et al. // Ibid. N 13. P. 3854—3859.
12. Bingham R.C., Dewar M.J.S., Lo D.H. // Ibid. 1975. Vol. 97, N 6. P. 1294—1301.
13. Bingham R.C., Dewar M.J.S., Lo D.H. // Ibid. P. 1302—1311.
14. Dewar M.J.S., Thiel W. // Ibid. 1977. Vol. 99, N 15. P. 4899—4907.
15. Dewar M.J.S., Thiel W. // Ibid. P. 4907—4917.
16. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F. et al. // Ibid. 1985. v. 107, N 13. P. 3902-3909.
17. Hehre W.J., Stewart R.P., Pople J.A. // Chem. Phys. 1969. Vol. 51, N 8. P. 2657—2664.
18. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // Ibid. 1971. Vol. 54, N 2. P. 724—728.
19. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. // Ibid. 1972. Vol. 56, N 5. P. 2257—2261.
20. Binkley J.A., Pople J.A., Hehre W.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. v. 102, N 3. p.939-947.
21. Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G. et al. // J. Comput. Chem. 1983. Vol. 4, N 3. P. 294—301.
22. Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. Vol. 103, N 6. P. 1413—1420.
23. Thiel W. // Ibid. P. 1420—1425.
24. Nesbet R.K. // Adv. Chem. Phys. 1965. Vol. 9. P. 321—329.
25. Meyer W. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58, N 4. P. 1017—1025.
26. Carsky P., Urban M. // Lect. Notes Chem. 1980. Vol. 16. P. 1—216.
27. Body R.G., McClure D.S., Clementi E. // J. Chem. Phys. 1968. v. 49, N 17. P. 4916-4921.
28. Dewar M.J.S., Healy E. // J. Comput. Chem. 1983. Vol. 4, N 4. P. 542—551.
29. Dewar M.J.S., Healy E., Stewart J.J.P. // Ibid. 1984. Vol. 5, N 4. P. 358—362.
30. Зархин Л.С., Буриштейн К.Я., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293, N 1. С. 133—137.
31. Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23, N 5. P. 1833—1842.
32. Чуркин Ю.Д., Панфилова Л.В., Шаилов А.С., Буриштейн К.Я. // Химия гетероциклических соединений. 1981. N 3. С. 325—329.
33. Чуркин Ю.Д., Панфилова Л.В., Шаилов А.С., Буриштейн К.Я. // Там же. N 6. С. 753—757.
34. Буриштейн К.Я., Аникин Н.А., Яновская Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. N 11. С. 1909—1912.
35. Veliev M.G., Guseinov M.M., Yanovskaya L.A., Burshtein K.Ya. // Tetrahedron. 1985. Vol. 41, N 4. P. 749—761.
36. Крышталъ Г.В., Буриштейн К.Я., Яновская Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984.

N 12. C. 2541—2542.

37. Dewar M.J.S., Storch D.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. Vol. 107, N 13. P. 3898—3909.
38. Baird N.C., Hardly G.C. // Chem. Phys. Lett. 1986. Vol. 128, N 1. P. 31—35.
39. Flanigan M.C., Komornicki A., McIver J.W. // Modern theoretical chemistry/ Ed. H.F. Schaefer. N.Y.: Plenum press, 1977. Vol. 8. P. 1—47.
40. Hariharan P.C., Pople J.A. // Theor. chim. acta. 1973. Vol. 28, N2. P. 213—222.
41. Hurley A.C. // Adv. Quant. Chem. 1973. Vol. 7. P. 315—331.
42. Kello V., Urban M., Carsky P. et al. // Chem. Phys. Lett. 1978. Vol. 53, N 3. P. 555-559.
43. Pople J.A., Binkley J.S. // Mol. Phys. 1975. Vol. 29, N 3. P. 519—617.
44. Meyer W., Rosmus P. // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 63. N 6. P. 2356—2363.
45. Pople J.A., Binkley J.S., Seeger R. // Intern. J. Quant. Chem. S. 1976. Vol. 10. P. 1—14.
46. Pople J.A., Seeger R., Krishnan P. // Ibid. 1977. Vol. 11. P. 149—156.
47. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. et al. // Chem. Phys. Lett. 1970. v. 5. N 1. P. 13-17.
48. Hehre W.J., Ditchfield R., Radom L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. Vol. 92, N 16. P. 4796—4801.
49. Radom L., Hehre W.J., Pople J.A. // Ibid. 1971. Vol. 93, N 2. P. 289—300.
50. Radom L., Hehre W.J., Pople J.A. // J. Chem. Soc. A. 1971. N 16. P. 2299—2307.
51. Lathan W.A., Radom L., Hariharan P.C. // Fortsch. chem. Forsch. 1973. Bd. 40. S. 1-45.
52. Burshtein K.Ya., Fundiler I.N., Bochkov A.F. // Tetrahedron. 1975. Vol. 31, N 10. P. 1303—1306.
53. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296, N 4. С. 903—906.
54. Бурштейн К.Я., Крышталъ Г.В., Яновская Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. N 6. С. 1422—1423.
55. McIver J.W., Komornicki A. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94, N 8. P. 2625—2633.
56. Schroder S., Thiel W. // Ibid. 1985. Vol. 107, N 15. P. 141—150.
57. Schroder S., Thiel W. // J. Mol. Struct., Theochem. 1986. Vol. 138. P. 141—150.
58. Krishnan R., Frisch M.J., Pople J.A. et al. // Chem. Phys. Lett. 1981. Vol. 79, N 3. P. 408—412.
59. Dykstra C.E., Schaefer H.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. Vol. 100, N 5. P. 1378—1382.
60. Pople J.A. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1982. Bd. 86. S. 806—811.
61. Oie T., Loew G.H., Burt S.K. et al. // J. A. C. S. 1982. v. 104, N 23. p. 6169-6174.
62. Schroder S., Thiel W. // Ibid. 1986. Vol. 108, N 25. P. 7985—7989.
63. Schuster P. // Ztschr. Chem. 1973. Bd. 13, N 1. S. 41—55.
64. Бурштейн К.Я., Хургин Ю.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. N 2. С. 294—299.
65. Newton M.D., Ehrenson S. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. Vol. 93, N 6. P. 1189—1194.
66. Mohammad S.N., Hopfinger A.J. // Intern. J. Quant. Chem. 1982. Vol. 22. P. 1189-1194.
67. Жанпейсов Н.У., Пельменичиков А.Г., Жидомиров Г.М. // Журн. структур, химии. 1987. N 28, N 1. С. 3—10.
68. Бурштейн К.Я., Исаев А.Н. // Там же. 1984. Т. 25, N 1. С. 25—30.
69. Бурштейн К.Я., Исаев А.Н. // Там же. 1986. Т. 22. N 3. С. 3—7.
70. Burshtein K.Ya., Isaev A.N. // Theor. chim. acta. 1984. Vol. 64, N 4. P. 397—401.
71. Voityuk A.A., Bliznyuk A.A. // Ibid. 1987. Vol. 71, N 4. P. 327—335.
72. Hayashi S., Umemura J., Kato S. et al. // J. Phys. Chem. 1984. v. 88, N 7. p. 1330-1334.
73. Del Bene J.E. // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 86, N 5. P. 2110—2115.

74. *Roos B.O., Kraemer W.P., Diercksen G.H.* // *Theor. chim. acta.* 1976. v. 42, N 2. p.77-85.
75. *Scheiner S., Szczesnian M.M., Bingham L.D.* // *Intern. J. Quant. Chem.* 1983. Vol. 23, N 3. P. 739—747.
76. *Janoschek R.* // *Theor. chim. acta.* 1973. Vol. 32, N 1. P. 49—56.
77. *Clementi E., Mehl J., Niessen W. von* // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54, N 2. P. 508—519.
78. *Ady E., Brickmann J.* // *Chem. Phys. Lett.* 1971. Vol. 11, N 3. P. 302—306.
79. *Del Bene J.E., Kochenour W.L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1976. V. 98, N 8. P. 2041-2048.
80. *Iwata S., Morokuma K.* // *Theor. chim. acta.* 1977. Vol. 44, N 3. P. 323—331.
81. *Agresti A., Bessci M., Ranfagni A.* // *Chem. Phys. Lett.* 1981. Vol. 79, N 2. P. 100—104.
82. *Chojnacki M., Lipinski J., Sokalski W.* // *Intern. J. Quant. Chem.* 1981. Vol. 19, N 2. P. 339—345.
83. *Graf F., Meyer K., Ha T.-K. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1981. Vol. 75, N 8. P. 2914—2922.
84. *Энтелис С.Г., Тугер Р.Н.* Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973. 416 с.
85. *Jano I.* // *C. r. Acad. sci. Paris.* 1965. Vol. 261. gr. 7. P. 103—107.
86. *Klopman G.K.* // *Chem. Phys. Lett.* 1967. Vol. 1. N 2. P. 200—203.
87. *Буриштейн К.Я., Григорьева Н.Я.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1982. N 12. С. 449-451.
88. *Tapia O., Goscinski O.* // *Mol. Phys.* 1975. Vol. 29, N 6. P. 1653—1661.
89. *Tapia O., Sussman F., Poulain E.* // *J. Theor. Biol.* 1978. Vol. 71. P. 49—58.
90. *Tapia O., Poulain E., Sussman F.* // *Chem. Phys. Lett.* 1977. Vol. 33, N 1. P. 65—71.
91. *Tapia O., Poulain E.* // *Intern. J. Quant. Chem.* 1977. Vol. 11, N 2. P. 473—479.
92. *Tapia O.* // *Theor. chim. acta.* 1978. Vol. 47, N 2. P. 157—169.
93. *Абронин И.А., Буриштейн К.Я., Жидомиров Г.М.* // *Журн. структур, химии.* 1980. Т. 21, N 2. С. 145—164.
94. *Симкин Б.Я., Шейхет И.И.* // *Физическая химия: Современ, пробл.* М.: Химия, 1983. С. 149—180.
95. *Daly L., Burton R.E.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part II.* 1970. v.66. N7. p.1281-1286.
96. *Daly L., Burton R.E.* // *Ibid.* 1971. Vol. 67, N 7. P. 1219—1226.
97. *Lischa H., Plessner Th., Schuster P.* // *Chem. Phys. Lett.* 1970. Vol. 6, N 2. P. 263—267.
98. *Breitschwerdt K.G., Kistenmacher H.* // *Ibid.* 1972. Vol. 14, N 3. P. 283—291.
99. *Diercksen G.H.F., Kraemers W.P.* // *Theor. chim. acta.* 1972. Vol. 23, N 3. P. 387—397.
100. *Schuster P., Preuss H.* // *Chem. Phys. Lett.* 1971. Vol. 11, N 1. P. 35—39.
101. *Kollman P.A., Kunz I.D.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1972. Vol. 94, N 26. P. 9236—9237.
102. *Pullman A., Armbruster A.-M.* // *Chem. Phys. Lett.* 1975. Vol. 36, N 5. P. 558—561.
103. *Cremaschi P., Simonetta M.* // *Theor. chim. acta.* 1975. Vol. 37, N 3. P. 341—347.
104. *Port G.N., Pullman A.* // *Ibid.* 1973. Vol. 31. N 3. P. 231—240.
105. *Буриштейн К.Я., Хургин Ю.И.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1984. N 11. с. 2044-2048.
106. *Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E.* // *J. Chem. Phys.* 1974. v. 61, N 3. p. 799-810.
107. *Popkie H., Clementi E.* // *Ibid.* 1972. Vol. 57, N 3. P. 1077—1084.
108. *Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E.* // *Ibid.* 1973. Vol. 58, N 5. P. 1969—1977.
109. *Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E.* // *Ibid.* N 12. P. 5627—5633.
110. *Sord J.A., Probst M., Corongiu G.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1987. Vol. 109, N 6. P. 1702—1708.
111. *Chandrasekhar J., Smith S.F., Jorgensen W.L.* // *Ibid.* 1985. Vol. 107, N 1. P. 154-163.
112. *Madura J.D., Jorgensen W.J.* // *Ibid.* 1986. Vol. 108, N 10. P. 2517—2532.

113. *Warchel A.* // J. Phys. Chem. 1979. Vol. 83, N 6. P. 1640—1650.
114. *Симкин Б.Я., Шейхет И.И., Левчук В.Н.* // IX Всесоюз. совещ. по квантовой химии. Иваново; Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1985. С. 87—88.
115. *Бурштейн К.Я.* // Журн. структур, химии. 1987. Т. 28, N 2. С. 3—9.
116. *Бурштейн К.Я.* // Там же. 1988. Т. 29, N 1. С. 179—182.
117. *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии.. М.: Мир, 1973. 1055 с.
118. *Матье Ж., Панико Р.* Курс теоретических основ органической химии. М.: Мир, 1975. 556 с.
119. *Dougherty R.C., Dalton J., Roberts J.D.* // Org. Mass. Spectrom. 1974. v.8, N 1. P.81-89.
120. *Olmstead W.N., Brouman J.I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99, N 13. P. 4219-4228.
121. *Ahlrichs R., Keil F.* // Ibid. 1976. Vol. 98, N 16. P. 4787—4793.
122. *Базилевский М.В., Колдобский С.Г., Тихомиров В.А.* // Журн. орган, химии. 1982. Т. 18, N 15. С. 917—922.
123. *Carrion F., Dewar M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. Vol. 106, N 12. P. 3531—3539.
124. *Morokuma K.* // Ibid. 1982. Vol. 104, N 13. P. 3732—3733.
125. *Базилевский М.В., Колдобский С. Г.* // Журн. орг. хим. 1984. Т. 20, N 5. с. 908-913.
126. *Базилевский М.В., Шамов А.Г.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240, N 50. с. 1139-1143.
127. *Burshtein K.Ya.* // J. Mol. Struct., Theochem. 1987. Vol. 153. P. 209—213.
128. *Бурштейн К.Я., Исаев А.Н.* // Журн. структур, химии. 1986. Т. 27, N 3. С. 8—12.
129. *Бурштейн К.Я., Исаев А.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. N 9. С. 2005—2009.
130. *Бурштейн К.Я., Исаев А.Н.* // Журн. структур, химии. 1985. Т. 26, N 3. С. 16—20.
131. *Burshtein K.Ya., Isaev A.N.* // J. Mol. Struct.. Theochem. 1985. Vol. 133. P. 263—268.
132. *Шорыгин П.П., Попов Е.М.* // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146, N 5. С. 1132—1135.
133. *Шорыгин П.П.* // Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 21, N 3. С. 381—386.
134. *Schlegel H.B., Wolfe S., Bernardi F.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 63, N 12. P. 3632-3637.
135. *Pacansky J., Wahlgren V., Bagus P.S.* // Theor. chim. acta. 1976. v. 41, N 3. P. 301-309.
136. *Wahlgren V., Pacansky J., Bagus P.S.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 63, N 9. P. 2874-2881.
137. *Ha T.-K., Blom C.E., Gunthard H.* // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 70, N 3. P. 473—478.
138. *Dewar M.J.S., Ford G.P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99, N 6. P. 1685—1691.
139. *Dewar M.J.S., Ford G.P., McKee M.L. et al.* // J. Mol. Struct. 1978. V. 43. P. 135—138.
140. *Botschwina P.* // Chem. Phys. Lett. 1974. Vol. 29, N 1. P. 98—101.
141. *Шатохин С.А., Грибов Л.А., Перелыгин И.С.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45, N 1. С. 88—93.
142. *Blom C.E., Altona C.* // Mol. Phys. 1977. Vol. 34, N 2. P. 177—189, 557—564.
143. *Blom C.E., Altona C.* // Ibid. 1976. Vol. 31, N 8. P. 1359—1389.
144. *Blom C.E., Altona C.* // Ibid. Vol. 32, N 5. P. 1137—1147.
145. *Pulay P., Fogarasi G., Pongor G.* // JACS. 1983. V. 105, N 24. P. 7037-7047.
146. *Kozmutza K., Pulay P.* // Theor. chim. acta. 1975. Vol. 37, N 1. P. 67—75.
147. *Panchenko Yu.N., Pulay P., Torok F.* // J. Mol. Struct. 1976. Vol. 34. P. 283—290.
148. *Grofszik A.* // Ibid. 1979. Vol. 56, N 2. P. 277—281.
149. *Somogyi A., Csaszar P., Dinga Z.* // J. Mol. Struct., Theochem. 1987. v. 151. P. 29-37.
150. *Bock C.W., Panchenko Yu.N., Krasnoshiokov S.V. et al.* // Ibid. 1985. v. 129. P. 57—67.
151. *Csaszar P., Csaszar A., Harsanyi L.* // Ibid. 1986. Vol. 136. P. 323—337.
152. *Fan K., Xie K, Boggs J.E.* // Ibid. P. 339—350.

153. Попов Е.М., Хоменко А.Х., Шорыгин П.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. N 1. С. 151—157.
154. Bock C. W., George P., Tranchtman M. // J. Mol. Spectrosc. 1980. v. 80, N 5. p.131-144.
155. Colthup N.B., Orloff M.K. // Spectrochim. acta. A. 1974. Vol. 30, N 2. P. 425—430.
156. Kucharski S.A., Czuchajowski L. // Ztschr. phys. Chem. 1980. Bd. 261, N 4. s. 796-798.
157. Pulay P., Torok F. // J. Mol. Struct. 1975. Vol. 29. P. 239—246.
158. Botschwina P., Nachbaur E., Rode B.M. // Chem. Phys. Lett. 1976. v. 41, N 5. p.486-494.
159. Hamada Y., Tsuboi M., Umeyama H. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1980. v. 53, N 1. p. 48-52.
160. Hase Y. // J. Mol. Struct., Theochem. 1987. Vol. 151. P. 223—226.
161. Dathe K., Bogel H. // J. Prakt. Chem. 1986. Bd. 328, N. 1. S. 97—104.
162. Schmiedekamp A., Bock C.W., George P. // J. Mol. Struct. 1980. Vol. 67. P. 107—118.
163. Dewar M.J.S., McKee M.L. // Ibid. Vol. 68. P. 105—112.
164. Kohler H.-J., Fruwert J., Jenichen A. // J. Mol. Struct., Theochem. 1984. Vol. 108, N 3/4. P. 299—306.
165. Brownlee R.T.C., Munday J., Tompson R.D. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part II. 1973. Vol. 69. P. 349—360.
166. Jalsovszky G., Pulay P. // Kern. kozl. 1976. Kot. 46, N 3/4. Old. 430—442.
167. Maroulis G., Sana M., Leroy G. // Intern. J. Quant. Chem. 1981. v. 19, N 2. p. 431-443.
168. Berckmans D., Figeys H.P., Geerlings P. // J. Mol. Struct., Theochem. 1987. Vol. 149. P. 243—257.
169. Smill W.M. // Ibid. 1982. Vol. 88, N 3/4. P. 273—281.
170. Kroto H.W., Santry D.P. // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47, N 3. P. 792—794.
171. Huzinaga S. // Phys. Rev. 1960. v. 120. N 3. p. 866-894; 1961. v. 122. N 1. p. 131-159.
172. Huzinaga S. // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51, N 12. P. 3971—3980.
173. Hirao K., Nakatsiyi H. // Ibid. 1973. Vol. 59, N 5. P. 1457—1466.
174. Hirao K. // Ibid. 1974. Vol. 60, N 9. P. 3215—3223.
175. Pople J.A., Nesbet R.H. // Ibid. 1954. Vol. 22, N 3. P. 571—582.
176. Dewar M.J.S., Hashmall J.A., Venier C.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. Vol. 90, N 8. P. 1953—1957.
177. Шорыгин П.П., Буриштейн К.Я. // Успехи химии. 1981. Т. 50, N 8. С. 1345—1375.
178. Del Bene J., Jaffe H.H. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48, N 5. P. 1807—1813.
179. Ellis R.L., Kuenlenz G., Jaffe H.H. // Theor. chim. acta. 1972. Vol. 26, N 2. P. 131-140.
180. Salahub D.R., Sandorfy C. // Ibid. 1971. Vol. 20, N 2. P. 227—242.
181. Singh A.H., Haque W. // Ind. J. Phys. B. 1977. Vol. 51, N 2. P. 218—226.
182. Singh A.N., Prasad R.S. // Chem. Phys. 1980. Vol. 49, N 2. P. 267—277.
183. Buenker R.J., Peyerimhoff S.D. // New horizons of quantum chemistry / Ed. P.-O. Lowdin, B. Pullman. N.Y. et al.: Reidel, 1983. P. 183—219.
184. Buenker R.J., Shin S., Peyerimhoff S.D. // Chem. Phys. Lett. 1976. v.44, N 2. p.385-390.
185. Hess B., Bruna P.J., Buenker R.J. et al. // Chem. Phys. 1976. Vol. 18, N 2. P. 267—279.
186. Tanaka K., Nomura T., Noro T. et al. // J. Chem. Phys. 1977. v. 67, N 20. P. 5738-5751.
187. Butscher W., Thunemann K.H. // Chem. Phys. Lett. 1978. Vol. 57, N 3. P. 224—229.
188. Thunemann K.H., Buenker P.J. // Chem. Phys. 1980. Vol. 47, N 2. P. 313—320.
189. Buenker R.J., Peyerimhoff S.D., Shih S.-K. // Chem. Phys. Lett. 1980. v. 69, N 1. p.7-13.
190. Буриштейн К.Я., Шорыгин П.П., Аникин Н.А. // Оптика и спектроскопия. 1978.

N 44, N 5. С. 913—917.

191. *Williams G.R.J.* // J. Mol. Struct., Theochem. 1987. Vol. 151. P. 215—222.
192. *D'Agostino J.T., Jaffe H.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1969. Vol. 91, N 12. P. 3383—3384.
193. *Braverman S., Cohen D., Reisman D. et al.* // Ibid. 1980. Vol. 102, N 21. P. 6556-6558.
194. *Шорыгин П.П., Алауне В.Б.* // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34, N 11. С. 2999—3003.
195. *Шорыгин П.П., Петухов В.А., Столярова Л.Г.* // Докл. АН СССР. 1964. Т. 154, N 2. С. 441—444.
196. *Шорыгин П.П., Петухов В.А., Хоменко А.Х.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42, N 7. С. 1586—1590.
197. *Schmidt H., Schweig A., Manuel G.* // J. Organometal. Chem. 1973. Vol. 55. P. C4-C5.
198. *Baidin V.N., Timochenko M.M., Chizhov Yu.Y. et al.* // Ibid. 1985. Vol. 292. P. 55-74.
199. *Cauletti C., Furlani C., Grandinetti F. et al.* // Ibid. 1986. Vol. 315. P. 287—297.
200. *Буриштейн К.Я., Шорыгин П.П.* // Изв. АН СССР. сер. хим. 1987. N 11. с.2493-2496.
201. *Буриштейн К.Я., Шорыгин П.П.* // Там же. N 12. С. 2764—2769.
202. *Ohsaku M.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pan II. 1987. N 8. P. 1027—1030.
203. *Buenker R.J., Peyerimhoff S.D., Peric M.* // Chem. Phys. Lett. 1976. v.42, N3. p.383-387.
204. *Peric M., Buenker R.J., Peyerimhoff S.D.* // Canad. J. Chem. 1977. Vol. 55, N 7. P. 1533—1539.
205. *Peric M., Buenker R.J., Peyerimhoff S.D.* // Ibid. N 12. P. 3664—3670.
206. *Pauzat F., Levy B., Millie P.* // Mol. Phys. 1980. Vol. 39, N 2. P. 375—384.
207. *Roche M., Jaffe H.H.* // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 60, N 5. P. 1193—1200.
208. *Ziegler L., Albrecht A.C.* // Ibid. N 12. P. 3558—3560.
209. *Strickler S.J.* // J. Phys. Chem. 1976. Vol. 80, N 10. P. 2149—2153.
210. *Ohno K.* // Chem. Phys. Lett. 1979. Vol. 64, N 5. P. 560—564.
211. *Merienne-Lafore M.F., Trommsdorff H.P.* // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64, N 12. P. 3791—3797.
212. *Шорыгин П.П.* // Успехи химии. 1978. Т. 47, N 7. С. 1697—1735.
213. *Tang J., Albrecht A.C.* // Raman spectroscopy. N.Y.: Plenum press, 1970. v. 2. p. 33-97.
214. *Jao T.C., Beebe N.H.F., Person W.B.* // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26, N 4. P. 474-477.
215. *Kolos W., Wolniewicz L.* // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46, N 6. P. 1426—1432.
216. *Hush N.S., Williams M.L.* // Theor. chim. acta. 1972. Vol. 26, N 2. P. 141—147.
217. *Bleckmann P.* // Ztschr. Naturforsch. A. 1974. Bd. 29, N 8. S. 1485—1490.
218. *Bleckmann P., Wiegeler W.* // J. Mol. Struct. 1977. Vol. 42. P. 227—236.
219. *Буриштейн К.Я., Шорыгин П.П.* // Теоретическая спектроскопия. М.: Наука, 1977. С. 47—50.
220. *Буриштейн К.Я., Гурьев К.И., Мартынов А.С.* // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 52. С. 461—465.
221. *Бердюгин В.В., Буриштейн К.Я., Шорыгин П.П.* // Там же. 1985. Т. 58, N 5. С. 1178—1181.
222. *Бердюгин В.В., Буриштейн К.Я., Шорыгин П.П.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285, N 6. С. 1397—1401.
223. *Бердюгин В.В., Буриштейн К.Я., Шорыгин П.П.* // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 61, N2. С. 299—303.
224. *Бердюгин В.В., Буриштейн К.Я., Шорыгин П.П.* // Там же. 1987. Т. 63, N 5.

C. 1154—1158.

225. Ziegler L.J., Hudson B.S. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79, N 4. P. 1197—1203.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Список сокращений.....	5
Введение	7
Глава 1. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ.....	16
1.1. Вычисление геометрии органических соединений	16
1.2. Расчет потенциалов ионизации.....	19
1.3. Расчет индексов реакционной способности.....	22
1.4. Вычисление теплот образования	27
1.5. Расчет тепловых эффектов органических реакций	29
1.6. Расчет поверхностей потенциальной энергии и переходных состояний	35
1.7. Расчеты для систем с водородными связями	42
Глава 2. УЧЕТ СОЛЬВАТАЦИИ В КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ	48
2.1. Классификация моделей.....	48
2.2. Сольватонная модель	50
2.3. Модель самосогласованного поля реакции.....	52
2.4. Приближение супермолекулы	53
2.5. Метод атом-атомных потенциалов.....	58
2.6. Модель точечных диполей.....	62
2.7. Изучение механизмов органических реакций в растворах методами квантовой химии	64
2.7.1. Диссоциация молекул в полярных растворителях	64
2.7.2. Реакции нуклеофильного замещения, протекающие по механизму S _N 2	66
2.7.3. Нуклеофильные реакции карбонильных соединений	69
Глава 3. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	72
3.1. Силовые постоянные химических связей и частоты внутримолекулярных колеба- ний.....	73
3.2. Интенсивность полос поглощения в ИК-спектрах	80
3.3. Методы расчета строения молекул в электронно-возбужденных состояниях.....	81
3.4. Квантовохимические расчеты частот и вероятностей электронных переходов ...	85
3.5. Исследование возбужденных состояний органических соединений	89
3.6. Интенсивность компонент электронно-колебательных переходов.....	92
3.7. Вычисление интенсивности линий в спектрах комбинационного рассеяния све- та.....	93
Заключение	97
Литература	98