

О КОЛИЧЕСТВЕННОМ СООТВЕТСТВИИ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ И ВАЛЕНТНЫХ СТРУКТУР

М. Е. Дяткина

При произведенном в 1934 г. количественном сопоставлении двух методов квантовой химии для молекул углеводородов с сопряженными двойными связями Веланд [1] показал, что если приравнять энергию резонанса молекулярных орбит, выраженную в β , и энергию резонанса по методу валентных структур, выраженную в α , то для всех углеводородов с шестичленными кольцами, для которых рассчитаны энергии резонанса по обоим методам, отношение β/α имеет постоянное значение 0,54—0,55, а для всех полиенов с открытыми цепями оно составляет 0,49.

Такое постоянство отношения β/α рассматривается обычно как подтверждение правильности квантовохимических расчетов.

Однако возникает вопрос о причине отличия отношения β/α для шестичленных колец и открытых цепей. Можно было бы думать, что теоретические расчеты энергии резонанса, основанные на предположении о равенстве всех обменных интегралов между соседними атомами в методе валентных структур или о равенстве резонансных интегралов в методе молекулярных орбит, не применимы для полиенов, так как в этих соединениях расстояния в ординарных и двойных связях отличаются друг от друга, и нельзя считать все обменные и, соответственно, резонансные интегралы одинаковыми. Неравенство расстояний позволяет понять тот факт, что значения α и β , найденные путем приравнивания вычисленных и опытных энергий резонанса бутадиена, отличаются от соответствующих величин, полученных из опытных энергий резонанса ароматических углеводородов. Но поскольку, принимая все интегралы одинаковыми, мы вносим в расчеты по обоим методам ошибку одинакового знака, отнюдь не очевидно, что неравенство расстояний должно приводить к уменьшению отношения β/α .

Далее, Веланд нашел, что хотя оба метода дают одно и то же качественное объяснение существованию свободных радикалов, количественного соответствия между найденными значениями выигрыша энергии резонанса при диссоциации нет. Отношение β/α , полученное путем приравнивания величин добавочной энергии резонанса, рассчитанной по методу молекулярных орбит (в обычных предположениях этого метода) и по методу валентных структур (с рядом дополнительных допущений), всегда больше, чем для углеводородов, и изменяется в очень широких пределах—от 0,59 до 0,93. Веланд пытался объяснить это расхождение пренебрежением структурами с растянутыми связями, но это объяснение нельзя считать достаточным. Такое пренебрежение должно было бы привести к уменьшению энергии резонанса по методу валентных структур и, следовательно, к уменьшению, а не к увеличению отношения β/α . Действительно, число и роль пренебрегаемых структур в радикале больше, чем в изолированной арильной группе. В фенилметиле, например, в расчет принимаются только 5 структур из 14, т. е. 35,8% от числа всех структур, а в бензоле 2 из 5, т. е. 40%.

В работе Сыркина и Дяткиной [2] было установлено, что для пяти- и трехчленных колец отношение β/α также сильно отличается от значения, найденного для молекул с шестичленными кольцами*.

Таким образом, наряду со случаями согласия обоих методов имеется ряд необъясненных случаев несоответствия. Это побудило нас исследовать вопрос о том, как влияет на отношение β/α наличие в системе гетероатома и, следовательно, различных резонансных и обменных интегралов.

В табл. 1 сопоставлены энергии резонанса шестичленных азотистых гетероциклов, вычисленные [4] по обоим методам при одинаковом значении отношения резонансных интегралов CN и CC в методе молекулярных орбит (γ) и обменных интегралов CN и CC в методе валентных структур (η/α) и величины β/α , найденные путем приравнивания этих энергий резонанса.

Таблица 1

Молекула	$\gamma = \eta/\alpha$	Энергия резонанса		β/α
		по методу валентных структур	по методу молекул. орбит	
Пиридин	1,5 1,73	1,30 α 1,41	— 2,52 β	— 0,56
Парапирозин	2	1,52	2,72	0,56
Метапирозин	2	1,97	3,48	0,56
Бензол	1	1,88	3,38	0,555
γ -Винилпиридин	1	1,1	2	0,55
		1,71	3,12	0,55

Для сравнения приведены также данные для бензола. Как видно из табл. 1, отношение β/α практически не меняется при наличии гетероатома.

С другой стороны, в случае открытых цепей с гетероатомом на конце системы сопряженных связей (табл. 2) отношения β/α оказываются еще меньше, чем для углеводородов с открытыми цепями, особенно при наличии двух гетероатомов.

Таблица 2

Молекула	$\gamma = \eta/\alpha$	Энергия резонанса		β/α
		по методу валентных структур	по методу молекул. орбит	
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{X}$	1 1,41	0,25 α 0,19	0,47 β 0,41	0,49 0,47
	2	0,15	0,32	0,47
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{X}$	1	0,48	0,99	0,49
	2	0,38	0,80	0,47
$\text{X} = \text{CH} - \text{CH} = \text{X}$	1,41	0,11	0,24	0,45
	2	0,16	0,34	0,47
$\text{X} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{X}$	2	0,30	0,68	0,44
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{X} = \text{CH}_2$	1,41	0,39	0,77	0,50
	2	0,65	1,22	0,52
$\text{CH}_2 = \text{CH} \rangle \text{C} = \text{X}$	1	0,44	0,90	0,49
	2	0,29	0,62	0,47

* Мы не останавливаемся на несоответствии методов, которое наблюдается по данным Веланда для четырех- и восьмичленных колец. Этот факт был объяснен Веландом в другой работе наличием у таких систем вырожденного уровня [3].

Из всей совокупности данных можно заключить, что постоянства отношения β/α отнюдь нет. На наш взгляд это естественно, так как едва ли можно ожидать точного совпадения результатов двух приближенных методов, основанных на сильно отличающихся друг от друга физических представлениях. Определенные вариации величины β/α при переходе от одних систем к другим должны иметь место, так как разные методы по-разному реагируют на изменение характера системы сопряженных связей при переходе от одной молекулы к другой. Для того чтобы выявить причины этого непостоянства, следует обратить внимание на отличия в физических предпосылках обоих методов.

Как указал в 1934 г. Гюккель [5], для метода валентных структур характерно преувеличение роли отталкивания несвязанных электронов, в то время как метод молекулярных орбит пренебрегает этим отталкиванием. Это проявляется, в частности, в выборе величины аддитивной энергии, т. е. той энергии, которую имела бы молекула в отсутствие резонанса. В методе молекулярных орбит эта энергия приравняется сумме энергий изолированных связей, а в методе валентных структур при вычислении энергии структуры отнесения из суммы энергии изолированных π -связей вычитается энергия отталкивания электронов между всеми парами соседних атомов, не связанных в данной структуре π -связью.

Мы полагаем, что именно это отличие и является причиной наблюдаемых закономерностей в значениях отношения β/α .

Таблица 3

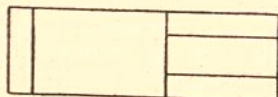
Молекула	Число связей		Число отталкиваний		Обменная часть аддитивной энергии структуры отнесения в методе валентных структур		Обменная часть аддитивной энергии в методе молекул. орбит		Отношение коэффци. при обменных частях аддитивной энергии при $\eta/\alpha=\gamma=2$
	CC	CN	CC	CN		при $\eta/\alpha=2$		при $\gamma=2$	
Бензол	3	—	3	—	$\frac{3}{2} \alpha$	$1,5\alpha$	6β	6β	0,25
Пиридин	2	1	2	1	$\alpha + \frac{1}{2} \eta$	2α	$4\beta + 2\gamma$	8β	0,25
Пиразин	1	2	1	2	$\frac{\alpha}{2} + \eta$	$2,5\alpha$	$2\beta + 4\gamma$	10β	0,25
Триазин	—	3	—	3	$\frac{3}{2} \eta$	3α	6γ	12β	0,25
γ -Винилпиридин	3	1	3	1	$\frac{3}{2} \alpha + \frac{1}{2} \eta$	$2,5\alpha$	$6\beta + 2\gamma$	10β	0,25
Бутадиен	2	—	1	—	$\frac{3}{2} \alpha$	$1,5\alpha$	4β	4β	0,37
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{X}$.	1	1	1	—	$\frac{\alpha}{2} + \eta$	$2,5\alpha$	$2\beta + 2\gamma$	6β	0,42
$\text{X} = \text{CH} - \text{CH} = \text{X}$. .	—	2	1	—	$-\frac{\alpha}{2} + 2\eta$	$3,5\alpha$	4γ	8β	0,44
Гекса триен	3	—	2	—	2α	2α	6β	6β	0,33
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} -$ $- \text{CH} = \text{X}$	2	1	2	—	$\alpha + \eta$	3α	$4\beta + 2\gamma$	8β	0,37
$\text{X} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} -$ $- \text{CH} = \text{X}$	1	2	2	—	2η	4α	$2\beta + 4\gamma$	10β	0,40
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{X} = \text{CH}_2$.	1	1	—	1	$\alpha + \frac{1}{2} \eta$	2α	$2\beta + 2\gamma$	6β	0,33

Для подтверждения этой гипотезы мы сопоставили в табл. 3 число связей, число отталкиваний и обменные части аддитивных энергий рассмотренных нами систем по обоим методам в общем виде и при отношении $\gamma = \eta/\alpha$, равном 2.

Сравним, прежде всего, ароматические и полиеновые углеводороды. В методе молекулярных орбит аддитивные энергии молекул бензола и гексатриена одинаковы. С другой стороны, при расчете по методу валентных структур наличие в циклических системах по сравнению с открытыми цепями лишней перемычки приводит к понижению энергии электронов в изолированной структуре, относительно которой производится отсчет энергии резонанса. В бензоле энергия одной структуры Кекуле равна $C + 3\alpha - \frac{1}{2} \cdot 3\alpha = C + \frac{3}{2} \alpha$, а в гексатриене при том же числе двойных связей энер-

гия структуры $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ составляет $C + 3\alpha - 2 \cdot \frac{\alpha}{2} = C + 2\alpha$. Если сопоставить обменные части аддитивных энергий по обоим методам, то оказывается, что отношение коэффициентов при β (в методе молекулярных орбит) и при α (в методе валентных структур) для бензола составляет 0,25, а для гексатриена — 0,33. Поэтому для ароматических молекул энергия резонанса по методу валентных структур несколько завышена по сравнению с открытыми цепями и отношение β/α больше.

Аргументом в пользу приведенной трактовки является произведенный нами расчет энергий резонанса гипотетической системы из шести центров, отличающейся от бензола наличием дополнительной перемычки между атомами в параположении.



В этой системе энергия отталкивания несвязанных электронов повышена еще на $\frac{\alpha}{2}$. Аддитивная энергия в методе валентных структур составляет всего $C + \alpha$, тогда как в методе молекулярных орбит аддитивная энергия этой системы равна $C + 6\beta$, как и для других систем с тремя двойными связями. В результате энергия резонанса по методу валентных структур оказывается очень большой ($1,76 \alpha$), тогда как по методу молекулярных орбит она составляет $1,66 \beta$. В рамки изложенной трактовки полностью укладываются наши результаты для систем с гетероатомами.

Постоянство отношения β/α для бензола, пиридина, пирозинов, триазина и γ -винилпиридина естественно, так как во всех этих системах введение гетероатома не меняет соотношения между энергией связей и энергией отталкивания в структуре отнесения в методе валентных структур и соотношение между аддитивными энергиями по методам валентных структур и молекулярных орбит для гетероциклов остается таким же, как и для бензола. С другой стороны, понижение отношения β/α в открытых цепях с одним и, особенно, с двумя гетероатомами на конце цепи связано с изменением соотношения между энергиями связей и отталкивания. Наличие гетероатома повышает аддитивные энергии пиридина и системы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{X}$ в методе молекулярных орбит в одинаковой степени. В методе же валентных структур в пиридине при наличии двух связей CC и одной связи CX учитывается отталкивание двух пар электронов атома CC с энергией $-2 \cdot \frac{\alpha}{2}$ и одной пары электронов атомов C и X с энергией $\frac{1}{2} \eta$, тогда как в молекуле $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{X}$ при том же числе связей CC и CX учитывается только отталкивание двух

пар электронов атомов CC , а величина η в энергии отталкивания не участвует. Поскольку η больше α , разница между энергией отталкивания в пиридине и бензоле больше, чем разница соответствующих величин в $CH_2=CH-CH=CH-CH=X$ и гексатриене.

Аддитивная энергия по методу валентных структур при переходе от гексатриена к $CH_2=CH-CH=CH-CH=X$ увеличивается больше, чем при переходе от бензола к пиридину, и отношение аддитивных энергий по обоим методам составляет для $CH_2=CH-CH=CH-CH=X$ 0,3. В результате энергия резонанса, рассчитанная по методу валентных структур для открытых цепей с гетероатомом на конце, оказывается пониженной, что и приводит к дальнейшему снижению отношения β/α по сравнению с углеводородами.

Еще сильнее понижено отношение β/α для открытых цепей с двумя гетероатомами, особенно для $X=CH-CH=CH-CH=X$. Дело в том, что в $X=CH-CH=X$ и $X=CH-CH=CH-CH=X$ имеются две прочные связи CX , но учитывается отталкивание несвязанных электронов только атомов CC . Отношение аддитивных энергий по обоим методам в этих случаях максимально и энергии резонанса по методу валентных структур снижены сильнее всего.

Для системы $CH_2=CH-X=CH_2$ отношение β/α несколько больше, чем для полиеновых углеводородов, и приближается к значению, характерному для шестичленных колец. В данном случае аддитивная энергия в методе валентных структур понижена, так как в нее включено отталкивание несвязанных электронов атомов C и X .

Расчет энергии резонанса ортопиразина не может привести к однозначным результатам, так как неизвестно значение обменного или резонансного интегралов атомов NN и имеется неопределенность в выборе структуры отнесения. Тем не менее представляет интерес произвести этот расчет при каком-либо произвольном значении интегралов связи NN , например, приняв их равными соответствующим величинам для связи CC и сравнить результаты расчетов по методам молекулярных орбит и валентных структур, так как выбор той или иной структуры отнесения должен в этих двух случаях по-разному сказываться на результатах. В методе молекулярных орбит изменение выбора структуры отнесения это только изменение суммы энергий связей; в методе же валентных структур, кроме суммы энергий связей, меняется также энергия отталкивания.

Если в качестве структуры отнесения выбрана структура , то все связи сравнительно слабые, а отталкивание, напротив, очень сильное, так как оно включает взаимодействие двух пар несвязанных электронов атомов C и N . Аддитивная энергия по методу валентных структур в этом случае сильно занижена, и энергия резонанса и отношение β/α должны быть больше, чем у ароматических углеводородов. При другой структуре

отнесения  учитываются прочные связи, и слабое отталкивание,

так что можно ожидать понижения энергии резонанса и отношения β/α . Произведенное в табл. 4 сопоставление результатов расчетов по обоим методам полностью подтверждает высказанные предположения.

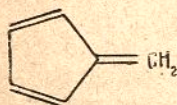
Если изложенные представления правильны, то можно было бы ожидать изменения отношения β/α и в других случаях, когда меняется соотношение между энергиями связей и отталкивания. Это имеет место, например, при переходе от бензола к ароматическим углеводородам с конденсированными или сопряженными кольцами. В табл. 5 приведено соотношение между числом связей и отталкиваний для ряда сложных ароматических углеводородов и показано, что при конденсации или сопряжении колец отношение аддитивных энергий по методам валентных структур и

Таблица 4

Структура отношения	Энергия резонанса при $\eta/\alpha=\gamma=2$		β/α	Число связей		Число оттал- кива- ний		Обменная часть аддитивной энергии		Отношение коэфф. при обменных частях аддит. энергии
	по методу валентных структур	по методу молекуляр- ных орбит		CC = NN	CN	CC = NN	CN	в методе валентн. структур	в методе молекул. орбит	
								$\eta=2\alpha$		
	3,52 α	5,16 β	0,61	3	—	1	2	$\frac{5}{2} \alpha - \eta = \frac{\alpha}{2}$	6 β	0,08
	0,52	1,16	0,52	1	2	3	—	$2 \eta - \frac{\alpha}{2} = \frac{7}{2} \alpha$	$2 \beta + 4 \gamma = 10 \beta$	0,35

молекулярных орбит уменьшается. Можно, следовательно, ожидать, что для конденсированных и сопряженных систем энергии резонанса по методу валентных структур будут несколько завышены и отношение β/α должно расти с увеличением числа конденсированных ими сопряженных колец. К сожалению, мы располагаем точными значениями энергий резонанса по методу валентных структур только для бензола и нафталина, а в этих случаях различие в соотношении между числом связей и числом отталкиваний еще слишком мало для того, чтобы сказаться на отношении β/α . Для более сложных молекул не приходится даже надеяться произвести точный расчет энергии резонанса по этому поводу, так что строгое сопоставление невозможно, но тем не менее нам представляется заслуживающим внимания рост отношения β/α при использовании приближенных значений энергии резонанса по методу валентных структур, вычисленных Веландом [6] (табл. 5, последние три столбца). Эти величины, полученные с помощью эмпирического правила, конечно, сугубо приближенные. Особенно опасно с точки зрения достоверности интересующих нас выводов то, что для нафталина результат Веланда несколько выше точного значения, так что не исключено, что и в других случаях энергии резонанса, найденные Веландом, выше истинных. Но все-таки в случае нафталина ошибка в найденной Веландом величине меняет отношение β/α сравнительно мало. Поэтому едва ли можно объяснить все наблюдаемые случаи заметного повышения отношения β/α только неточностью расчетов Веланда. Можно полагать, что рост величины β/α имеет место в действительности и это отношение должно быть еще выше для молекул типа пирена, перилена, коронена и т. д.

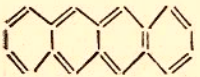
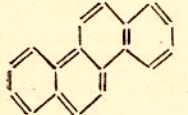
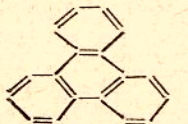
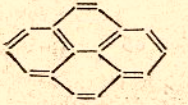
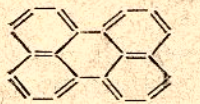
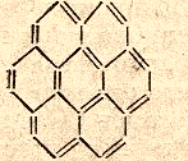
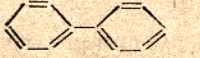
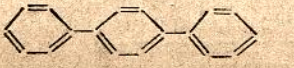
Особый интерес в проблеме соответствия двух методов представляют пятичленные кольца (табл. 6). Метод молекулярных орбит приводит к естественному результату, что при переходе от системы к

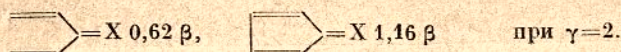


энергия резонанса заметно увеличивается (от 0,90 β до

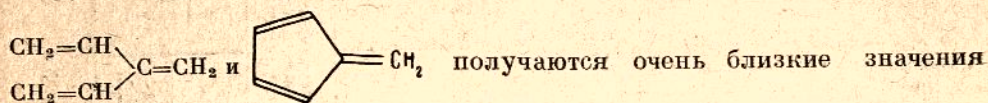
1,46 β), поскольку добавочная перемычка делает возможной дополнительную делокализацию π -электронов. Еще больше относительное увеличение энергии резонанса по методу молекулярных орбит для соответствующих систем с гетероатомом.

Таблица 5

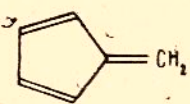
Молекула (структура отнесения)	Число связей в структуре отнесения	Число отталкивания	Обменная часть аддитивной энергии		Отношение коэфф. при обменных частях аддитивной энергии	Энергия резонанса		Отношение β/α
			по методу валентных структур	по методу молекулярных орбит		по методу валентных структур	по методу молекулярных орбит	
	3	3	$\frac{3}{2} \alpha$	6 β	0,25	1,1 α	2 β	0,55
	5	6	2 α	10 β	0,20	2,04 α по Веланду 2,08 α	3,68 β	0,55
	7	9	$\frac{5}{2} \alpha$	14 β	0,18	3,09 α	5,32 β	0,58
	9	12	3 α	18 β	0,17	4,15 α	6,94 β	0,60
	9	12	3 α	18 β	0,17	4,24 α	7,20 β	0,59
	9	12	3 α	18 β	0,17	4,26 α	7,24 β	0,59
	8	11	$\frac{5}{2} \alpha$	16 β	0,16	—	—	—
	10	14	3 α	20 β	0,15	—	—	—
	12	18	3 α	24 β	0,125	—	—	—
	6	7	$\frac{5}{2} \alpha$	12 β	0,21	2,43 α	4,38 β	0,56
	9	11	$\frac{7}{2} \alpha$	18 β	0,20	3,86 α	6,76 β	0,57



С другой стороны, по методу валентных структур для систем



энергий резонанса ($0,45\alpha$ и $0,5\alpha$). Казалось бы, что наличие пере-

мычки в структуре отнесения  должно было бы

приводить к понижению аддитивной энергии последней системы и, следовательно, к увеличению, а отнюдь не к уменьшению энергии резонанса по методу валентных структур. Но более подробное рассмотрение канонических структур циклической системы показывает, что указанная перемычка понижает энергию не только

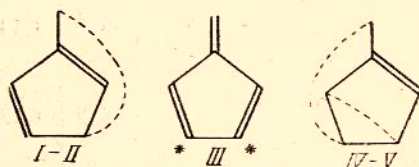
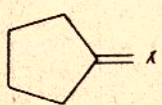
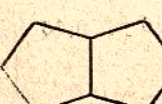
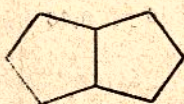


Таблица 6

Молекула	γ/α	Энергия резонанса		β/α
		по методу валентных структур	по методу молекулярных орбит	
	1	$0,5 \alpha$	$1,16 \beta$	$0,34$
	2	$0,41 \alpha$	$1,16 \beta$	$0,35$
	1	$1,09 \alpha$	$2,46 \beta$	$0,44$

структуры отнесения III, но и всех остальных участвующих в резонансе структур. Ни в одной из канонических структур нет связи между атомами, отмеченными звездочкой, так как эти атомы отделены друг от друга нечетным числом других атомов (тремя). Поэтому при наличии перемычки во всех структурах появляется дополнительное отталкивание и полная энергия системы оказывается пониженной*. Тот факт, что отношение β/α не меняется при введении гетероатома, показывает, что эта величина зависит главным образом от отталкивания электронов атомов CС, имеющегося во всех структурах, а не от отталкивания несвязанных электронов атомов С и Х в структурах I, II и IV, V.

* В связи с нашей трактовкой пониженного отношения для систем с пятичленными кольцами следует указать на замечание Паулинга и Веланда [7] о пониженной энергии резонанса радикала флуорила. Как указывали эти авторы, в рамках метода валентных структур радикал флуорил не должен обладать большей устойчивостью, чем дифенилметил, так как добавочные структуры, которые можно написать для флуорила по сравнению с дифенилметилом, являются не каноническими, и если ввести эти структуры в расчет, то обменные интегралы с ними оказываются положительными.

Таблица 7

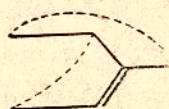
$$C_1 (\psi_I + \psi_{II}) \quad C_2 \psi_{III} + C_3 (\psi_{IV} + \psi_V)$$

	η/α	C_2/C_1	C_3/C_1	$\frac{C_1^2}{\sum C^2}$	$\frac{C_2^2}{\sum C^2}$	$\frac{C_3^2}{\sum C^2}$
	1	3,16	0,29	$2 \times 8,2\%$	$82,2\%$	$2 \times 0,7\%$
	2	5,53	0,29	$2 \times 3\%$	$93,4\%$	$2 \times 0,3\%$
	2	1,91	-0,63	$2 \times 15,5\%$	$56,6\%$	$2 \times 6,2\%$
	1	1,5	-0,5	$2 \times 21\%$	$47,4\%$	$2 \times 5,3\%$

Описанная выше особенность рассматриваемой системы, а именно наличие во всех структурах дополнительного отталкивания, обусловленного перемычкой, приводит к существенным изменениям в значениях коэффициентов при функциях, описывающих отдельные структуры. Относящиеся сюда данные приведены в табл. 7. Как, видно, для системы

 найденное соотношение коэффициентов при функциях отдельных структур является вполне естественным. Наибольшую роль играет структура , заметно меньшую структура с одной растянутой

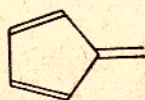
связью и совсем ничтожен вес структуры



. При введении

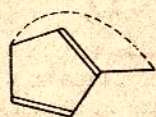
гетероатома сильно растет вес первой структуры. С другой стороны, у системы с перемычкой коэффициент при функции, описывающей

структуру



, оказывается сравнительно не намного боль-

шим, чем при структуре



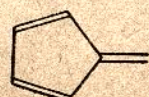
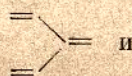
. Добавочное отталкивание пони-

жает аддитивные энергии обеих структур, а их обменный интеграл (при $\eta = \alpha$) остается таким же, как и для аналогичных структур в системе

. Поэтому резонанс сильнее и роль менее выгодной структуры

повышается. Еще больше относительное различие коэффициентов $\frac{C_2}{C_1}$ в

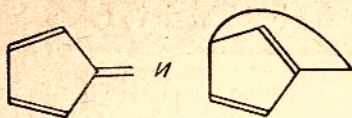
системах



при введении гетероатома. Объяс-

нение заключается, повидимому, в том, что при $\eta > \alpha$ обменный интеграл

структур



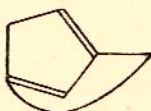
оказывается даже больше, чем в

системе



. Наиболее резко меняется коэффициент при функции,

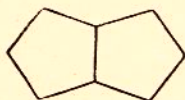
описывающей структуры типа



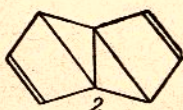
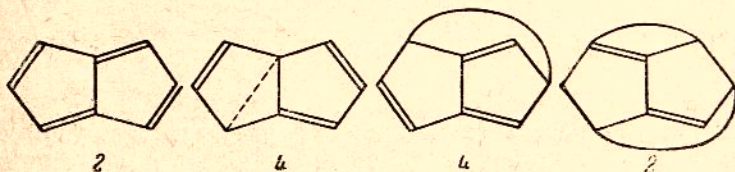
, он оказывается отрица-

тельным. Это можно понять, если учесть, что такая структура крайне невыгодна. Особенно существенно то, что обменные части недиагональных матричных элементов со структурами этого типа положительны.

Подтверждением данной выше трактовки являются, по нашему мнению, результаты расчетов для молекулы пенталина, состоящей из двух конденсированных пятичленных колец

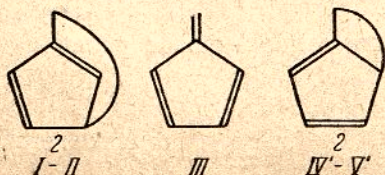


Мы нашли, что для этой системы отношение β/α составляет 0,44. Эта величина больше, чем для фульвена, но меньше нормального отношения β/α для циклических систем и особенно величины β/α для циклооктатетраена. Понижение объясняется тем, что в этой системе, в отличие от циклооктатетраена, имеется добавочная перемычка, соединяющая, как и в фульвене, атомы, отделенные друг от друга нечетным числом атомов.



Такая перемычка не дает π -связи ни в одной из канонических структур, а приводит всегда только к отталкиванию и понижению полной энергии системы. Вместе с тем в данной системе такая перемычка одна на четыре π -связи, а в фульвене — одна на три π -связи. Поэтому понижение энергии пенталина, обусловленное наличием этой перемычки, меньше, чем в фульвене, и отношение все же больше, чем в фульвене.

Можно, конечно, указать, что выбор канонических структур является условным и, например, для фульвена можно исходить из ряда структур:



Действительно, легко видеть, что, хотя последние две структуры являются неканоническими, весь ряд представляет собой полный набор линейно независимых структур. При таком выборе структур естественно получается то же самое небольшое значение энергии резонанса фульвена. Но невыгодность канонических структур из-за наличия перемишки, вызывающей дополнительное отталкивание, автоматически переходит и на структуры IV'—V'—линейные комбинации канонических структур I и IV и II и V. При вычислении матричных элементов оказывается, что хотя структурам IV' и V' отвечают диагональные матричные элементы $H_{IV'IV'}$, $H_{V'V'}$, превосходящие по абсолютной величине диагональные матричные элементы H_{IVIV} и H_{VV} , но недиагональные матричные элементы со структурами IV' и V' все сильно положительны и кулоновская и обменная части входят в эти матричные элементы с отрицательными знаками. Вследствие этого коэффициенты при функциях IV' и V' отрицательны.

С изложенной выше точки зрения можно попытаться объяснить также расхождение, обнаруженное Веландом [1], между методами молекулярных орбит и валентных структур для свободных радикалов. При расчете добавочного выигрыша энергии π -электронов при диссоциации арилэтанов на свободные радикалы по методу молекулярных орбит энергия половины исходного арилэтана принимается равной просто сумме энергий π -электронов в изолированных арильных группах. С другой стороны, при расчете по методу валентных структур эта энергия уменьшается, так как в аддитивную энергию системы



помимо энергии π -электронов в бензольном кольце входит еще отталкивание несвязанного электрона группы CH_2 от π -электрона соседнего с ним атома фенильного кольца. Это приводит к искусственному повышению энергии резонанса, рассчитанной по методу валентных структур, и увеличению отношения β/α , которое составляет по расчету Веланда для радикала фенилметила 0,707. Справедливость данной интерпретации может быть проведена путем рассмотрения радикалов с

гетероатомом. В радикале $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{X}}$ при расчете по методу ва-

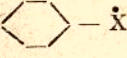
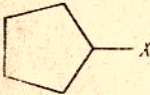
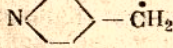
лентных структур аддитивная энергия понижена еще сильнее, чем в фенилметиле, из-за увеличенного обменного интеграла между атомами C и X, тогда как в методе молекулярных орбит аддитивная энергия этой системы равна, как и для фенилметила, полной энергии электронов бензола. Поэтому можно ожидать, что для такого радикала отношение β/α будет еще больше, чем для фенилметила. Ход значений β/α (табл. 8) полностью оправдывает высказанные выше предположения. Во всех радикалах с свободным электроном у гетероатома отношение β/α растет при увеличении значения η/α . Напротив, в системе

$\text{X}=\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ отношение β/α убывает, так как

с ростом прочности связи $\text{X}=\text{C}$ роль отталкивания электронов атомов CH_2 делается меньше.

В радикалах с открытыми цепями число взаимодействий, приводящих к связи, равно числу отталкиваний. В радикалах с арильными группами число отталкиваний превышает число связей. Поэтому аддитивные энергии по методу валентных структур, в последних случаях понижены сильнее, энергии резонанса выше и отношения β/α больше.

Таблица 8

	η/α	Добавочная энергия резонанса по методу		β/α
		валентных структур	молекулярных орбит	
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \dot{\text{X}}$	1 1,41 2	0,5 α 0,97 α 1,73 α	0,83 β 1,46 β 2,48 β	0,602 0,66 0,70
$\text{X} = \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H}_2$	1,41 2	0,35 α 0,23 α	0,63 β 0,48 β	0,57 0,48
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \dot{\text{X}} - \text{CH} = \text{CH}_2$		При учете только структур со всеми нерастянутыми связями		
	1	0,83 α		0,57
	2	2,45 α	1,46 β	0,61
		При учете всех структур		
	1	0,86 α		0,59
	2	2,61 α	4 β	0,65
 $\dot{\text{X}}$	1 1,41 2	0,51 α 0,96 α 1,70 α	0,72 β 1,31 β 2,24 β	0,71 0,73 0,76
 $\dot{\text{X}}$	1 1,41 1,73 2	0,74 α 1,27 α 1,77 α 2,23 α	1,38 β 2,46 β 3,32 β 4,06 β	0,54 0,52 0,53 0,55
 $\dot{\text{C}}\text{H}_2$	2	0,44 α	0,68 β	0,65

В радикале



отталкивание больше, чем в открытой системе,

но, как и в случае рассмотренных выше молекул с пятичленными кольцами, наличие перемычки понижает энергию не только основной структуры, но и всех остальных канонических структур и поэтому выигрыш энергии резонанса по методу валентных структур и отношение β/α понижены. Повидимому, эта же причина объясняет и тот факт, что по данным Веланда отношение β/α имеет минимальное значение для радикала флуорила, также содержащего пятичленное кольцо.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. Я. К. Сыркину за постоянное внимание и интерес к работе.

Выводы

Приведенное сопоставление энергий резонанса, вычисленных по методам молекулярных орбит и валентных структур, приводит к следующим выводам:

1. Отношение величин β/α , полученное путём приравнивания энергий резонанса по обоим методам, не является постоянным. Колебания этого отношения обусловлены различием в способе вычисления аддитивной энергии структуры отнесения, так как метод валентных структур учиты-

ваает энергию отталкивания несвязанных электронов, а метод молекулярных орбит пренебрегает ею. Совпадения величин β/α можно ожидать только для систем с одинаковым числом связей и пар соседних несвязанных атомов.

2. Отношение β/α для открытых цепей меньше, чем для циклических систем, так как наличие в последних лишней перемычки понижает аддитивную энергию и, следовательно, повышает энергию резонанса в методе валентных структур.

3. Еще больше понижено отношение β/α для открытых цепей с гетероатомами на конце цепи, так как при вычислении аддитивной энергии таких систем в энергию связей входит энергия прочной связи CХ, а в энергии отталкивания по методу валентных структур она не участвует, так что аддитивная энергия по последнему методу повышена.

4. Для открытых цепей с гетероатомом внутри цепи отношение β/α больше, чем для углеводов.

5. Для углеводов с конденсированными и сопряженными фенильными кольцами можно ожидать увеличения отношения β/α , так как с увеличением степени конденсации или сопряжения растет отношение числа пар несвязанных соседних атомов к числу связей.

6. Пониженные значения энергий резонанса систем с пятичленными кольцами по методу валентных структур могут быть объяснены тем, что наличие перемычки между атомами, отделенными друг от друга нечетным числом атомов, вызывает в этом методе понижение энергий всех резонансных структур.

7. Повышение значения отношений β/α для свободных радикалов обусловлено тем, что при расчетах по методу валентных структур энергия недиссоциированной молекулы искусственно понижается вследствие учета отталкивания холостого электрона метильной группы от π -электронов присоединенных групп. Эта трактовка подтверждается тем, что при введении гетероатома и усилении отталкивания наблюдается дальнейший рост отношения β/α .

Физико-химический институт
им. Карпова
Москва

Поступила
10. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. G. W. Wheland, J. Chem. Phys., **2**, 474, 1934.
2. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Изв. АН СССР, сер. хим., 153, 1946.
3. G. W. Wheland, Proc. Roy. Soc., **A**, **164**, 397, 1937.
4. М. Е. Дяткина, Журн. физ. хим., **21**, 1947, ДАН **58**, 1069, 1947.
5. Э. Гюккель, Успехи химии, **5**, 589, 1936.
6. G. W. Wheland, J. Chem. Phys., **3**, 356, 1935.
7. L. Pauling and G. W. Wheland, J. Chem. Phys., **1**, 362, 1933.