

СПЕЦКУРС «СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ»
ДЛЯ ГРУПП БИОФИЗИКОВ И БИОИНЖЕНЕРОВ
БИОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
(некоторые вопросы строения молекул)

Осин С.Б.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Биофизика – наука, рассматривающая механизмы физических и физико-химических процессов и явлений, протекающих в биологических системах, и влияние на биологические объекты различных физических факторов. Биофизика призвана выявлять связи между физическими механизмами, лежащими в основе организации живых объектов, и биологическими особенностями их жизнедеятельности. «Важнейшее содержание биофизики составляют: нахождение общих принципов биологически значимых взаимодействий на молекулярном уровне, раскрытие их природы в соответствии с законами современной физики, химии с использованием новейших достижений математики и разработка на основе этого исходных обобщённых понятий, адекватных описываемым биологическим явлениям» [1].

В этой связи, понятия и представления, характеризующие молекулярный уровень процессов и явлений, являются фундаментом, на котором основывается развитие самых разных направлений биофизики. К таким понятиям относится, в первую очередь, молекулы и их строение. Теоретические представления о строении молекул важны не только в молекулярной биофизике, имеющей дело с физическими и структурными аспектами организации и функционирования биологических систем, в частности, биополимеров, надмолекулярными и субмолекулярными образованиями, модельным отражением и прогнозированием

молекулярных структур, но и в биофизике клетки и клеточных процессов, теоретической биофизике и других областях.

Не менее важны молекулярные представления для *биоинженерии* – направления науки, развивающего применение инженерных принципов в биологии и медицине, поскольку она использует понятия и принципы молекулярной биологии для изучения свойств и поведения живых организмов, структур и процессов (например, молекулярные методы анализа генома, молекулярное клонирование и т. д.). Биотехнологии физиологически активных веществ, биоинженерия ферментов также широко используют представления о строении молекул.

Спецкурс для групп биофизиков и биоинженеров с названием «Спектры и строение молекул» более тридцати лет, вплоть до 2007 г., читал на биологическом факультете МГУ заслуженный деятель науки РСФСР, доктор химических наук, профессор Юрий Андреевич Пентин. Несмотря на то, что в настоящем курсе в целом были сохранены идеология и последовательность изложения материала, курс во многих своих аспектах был переработан и дополнен. В этой работе основное внимание уделено некоторым представлениям о строении молекул. Хотя в задачу курса не входило проведение систематического и полного анализа основных подходов к описанию строения молекул, как достаточно строгих, так и не очень строгих, но наглядных, все же представлялось целесообразным хотя бы обозначить их главные черты.

Молекулы

Химический уровень современных представлений о строении веществ основан на положении, что все вещества состоят из ядер и электронов. Предполагается, что в процессе химических превращений сами ядра и электроны не меняются, однако меняются взаимное расположение ядер и характер движения электронов. Для условий, в которых существует геосфера и биосфера, т.е. для некоторого интервала температур и давлений, оказалось удобным описывать строение макротел, введя понятие «химической частицы». Допустим,

в веществе можно выделить относительно небольшие совокупности ядер и электронов, такие, что основная часть общей энергии взаимодействия между ядрами и электронами сосредоточена внутри этих совокупностей, а энергия вещества, относящаяся к взаимодействию между этими совокупностями сравнительно мала. Более того, эта совокупность ядер и электронов в отсутствие внешних воздействий может существовать достаточно долгое время, не распадаясь. Именно в этом случае можно говорить о существовании «химической частицы». В настоящее время к химическим частицам обычно относят молекулы, молекулярные ионы, атомы, атомные ионы.

Строго говоря, понятие молекулы или атома может быть введено только для вещества в газообразном состоянии при достаточно низких давлениях, когда частицы находятся на больших расстояниях друг от друга и взаимодействие между ними пренебрежимо мало, и не очень низких температурах, когда кинетическая энергия движения частиц намного превышает потенциальную энергию их взаимодействия. Для случая же жидких и твердых тел введение понятия «химическая частица» условно, поскольку энергия взаимодействия между частицами сравнима с энергией взаимодействия внутри них.

В настоящем курсе предполагается, что вещество находится в газообразном состоянии при низком давлении и состоит из молекул. Полученные выводы в ряде случаев переносятся на вещества в конденсированном состоянии, но при этом делаются необходимые оговорки.

Более или менее строгое описание строения химических частиц и их свойств можно проводить в рамках двух основных подходов.

Первый из них – *квантовомеханическая модель*. В рамках этой модели молекула рассматривается как устойчивая совокупность ядер и электронов. Движение частиц в молекуле и их взаимодействие описывается волновой функцией. Энергии молекулы находятся из решений уравнения Шрёдингера как функции параметров, определяющих взаимное расположение ядер. За «строение молекулы»

обычно принимают совокупность расстояний между ядрами (и углов между линиями, соединяющими ядра), соответствующих минимальным значениям энергии. Этот подход даёт выражение для расчёта электронной плотности в молекуле.

Квантовомеханический подход к описанию строения и свойств молекул является строгим по существу, однако решение уравнения Шрёдингера в общем случае предполагает использование различных приближений как в построении Гамильтониана и волновых функций, так и в процедуре решения (см., например, [2, 3]). При изложении материала в настоящем курсе предполагалось, что основные черты описания молекул методами квантовой механики уже изложены в предшествующем курсе «Квантовая химия». Поэтому в настоящем курсе в целом ряде случаев мы опирались на сведения и выводы, которые были уже сделаны ранее.

Второй подход – это *классическая теория химического строения*, основанная на работах А.М. Бутлерова конца 50-х годов позапрошлого века, получила своё развитие в работах В.М. Татевского [4, 5]. В этой теории молекула рассматривается как некоторая самопроизвольно не распадающаяся совокупность «эффективных атомов» (атомов в молекуле), отличающихся по свойствам от свободных атомов (например, атом водорода, входящий в состав молекулы хлороводорода, достаточно сильно отличается по свойствам от свободного атома водорода). Положение эффективного атома в пространстве в какой-либо системе координат определяется координатами его центра, т.е. ядра, в котором сосредоточена вся его масса. Классическая теория рассматривает молекулу с точки зрения двух аспектов – физического и химического.

Физический аспект. Движение эффективных атомов в молекуле описывается уравнениями классической физики. Молекула может вращаться как целое. Относительное расположение положений равновесия эффективных атомов определяет равновесную геометрическую конфигурацию молекулы. В общем случае, для нелинейной молекулы, состоящей из N эффективных атомов, число

параметров, характеризующих относительное расположение атомов, равно $3N - 6$ (для линейной молекулы $3N - 5$). Теория показывает, что смещения атомов из положений равновесия носит периодический характер, т. е. атомы колеблются. Кроме того, одни группы эффективных атомов в молекуле могут совершать крутильные колебания или вращаться по отношению к другим группам. В рамках физического аспекта можно получить выражения для электрического момента молекулы (но не электронной плотности). Полезно заметить, что хотя в общем случае число параметров, описывающих взаимное расположение атомов, равно $3N - 6$, выбор этих параметров достаточно произволен и определяется соображениями целесообразности. Например, описать строение угловой симметричной молекулы воды можно, задав три ($3 \cdot 3 - 6 = 3$) параметра: два межъядерных расстояния O–H и валентный угол H–O–H, либо одно межъядерное расстояние O–H и два валентных угла H–O–H и O–H–H, либо три межъядерных расстояния.

Химический аспект. Взаимодействия в молекуле описываются как сумма взаимодействий отдельных пар атомов. Из этих взаимодействий выделяют главные – химические связи, и дополнительные – взаимодействия химически несвязанных атомов. Главные взаимодействия зависят от окружения каждого атома, участвующего в связи. Вводятся понятия единиц, сродства, валентного состояния атома, проводится классификация атомов и пар атомов, вводятся величины парциальных свойств, сопоставляемых атомам и парам атомов. Классическая теория была с успехом применена для расчёта термодинамических характеристик молекул некоторых рядов.

Поскольку химический аспект теории химического строения в современной трактовке представлен в литературе крайне скудно, есть смысл остановиться на нем несколько подробнее. Рассмотрение химического строения начинается с классификации атомов и пар атомов.

Род атома – определяется зарядом Z ядра и валентностью q и обозначается символом $\mathcal{E}^{Z,q}$.

Тип атома – это род атома с заданным распределением единиц сродства по связям (в данном валентном состоянии). Обозначается символом $\mathcal{E}^{Z,q,p}$.

Вид атома – тип атома, с указанием его «первого окружения», т. е. типа атомов, с которыми он связан химическими связями.

Но даже если рассматривать только типы атомов, т. е. без учёта их первого окружения, можно отметить, что связи данного атома с другими атомами пространственно расположены под характерными углами, мало изменяющимися при переходе к другой молекуле, содержащей атомы в том же валентном состоянии. Примером может служить атом углерода. Если он образует четыре ординарные связи, то в подавляющем большинстве молекул углы между этими связями близки к тетраэдрическим. В валентном состоянии с двумя ординарными связями и одной двойной углы между связями всегда близки к 120° и лежат в одной плоскости. Линейное расположение связей характерно для состояния атома углерода с двумя двойными связями или с одной тройной и одной ординарной. Подобные закономерности можно привести для большинства атомов II и III периодов, и они являются отражением следующих двух постулатов, сформулированных в классической теории строения. Первый из них гласит, что *атомы одного вида приближённо эквивалентны в любых молекулах*. Второй утверждает, что *если в экспериментально изученных частицах атомы некоторых элементов встречаются с определённой валентностью и образуют связи определённых кратностей, то могут существовать любые частицы, содержащие такие атомы и такие связи*.

Аналогичную классификацию можно ввести для пар атомов. В этом случае будут наблюдаться и аналогичные закономерности. Так, например, простую связь C–C можно охарактеризовать средним межъядерным расстоянием $1,5 \text{ \AA}$, однако если учесть валентное состояние каждого атома углерода, образующего связь, то

межъядерные расстояния будут составлять величину 1,54 – 1,38 Å в зависимости от типа атома углерода, участвующего в связи. Анализ имеющихся экспериментальных данных позволяет сформулировать еще один постулат: *пары атомов одного вида приближённо эквивалентны в любых молекулах.*

Классическая теория строения уже в начальный период её развития имела огромное значение в химии и сохраняет его в настоящее время. Одним из основных достоинств теории является то, что на основании сформулированных понятий и постулатов, можно не только отобразить внутреннее строение химических частиц, но и предсказать возможность существования в природе или синтеза огромного числа новых, еще неизвестных химических частиц. Другой аспект состоит в том, что современная классификация и номенклатура химических соединений основываются на формулах химического строения этих частиц, т. е. на указанных понятиях и постулатах. Классическая формула химического строения является исходной базой при исследовании свойств частиц химическими методами. На основании постулатов об эквивалентности атомов или связей могут быть предсказаны и подтверждены экспериментальные закономерности в строении структурных элементов многих рядов частиц. В качестве примера можно привести наблюдаемые прямолинейные зависимости межъядерных расстояний в рядах $\text{H}_3\text{SiF}-\text{H}_3\text{SiCl}-\text{H}_3\text{SiBr}-\text{H}_3\text{SiI}$ и $\text{H}_3\text{GeF}-\text{H}_3\text{GeCl}-\text{H}_3\text{GeBr}-\text{H}_3\text{GeI}$ от межъядерных расстояний в ряду $\text{H}_3\text{CF}-\text{H}_3\text{CCl}-\text{H}_3\text{CBr}-\text{H}_3\text{CI}$ и многие другие. Примером также являются закономерности в валентных углах в подгруппе кислорода, на основании которых можно предсказать, что валентный угол $-\text{O}-$ в новом синтезированном соединении должен быть равен $108\pm 5^\circ$, а валентный угол $-\text{S}-$ – $100\pm 8^\circ$. Такие закономерности могут быть аппроксимированы уравнениями, которые с удовлетворительной точностью могут быть использованы для расчёта многих свойств еще не изученных частиц. Методы расчёта свойств соединений были успешно использованы для расчёта парциальных энергий связей и энергий образования в рядах

углеводородов. Они имеют большое значение для направленного синтеза соединений с заданными свойствами.

Стереохимия

Потребности быстро и наглядно описывать пространственное расположение ядер («эффективных атомов») в молекуле, не прибегая в каждом конкретном случае к строгому квантово-механическому расчёту, привели к широкому использованию в химии понятий и представлений стереохимии.

Стереохимия – область химии, связанная с исследованием пространственного строения молекул и его влияние на физические и химические свойства (см., например, [6]). Стереохимический подход применим ко всем молекулярным объектам, и используется во всех разделах химии (органической, неорганической, координационной и т. д.). Стереохимия может быть условно разделена на пять основных разделов.

Статическая, или *конфигурационная* стереохимия имеет своей главной задачей определение конфигураций молекул и установление зависимости, в основном, оптических свойств от структуры. Характеризует относительное пространственное расположение атомов или групп атомов в молекуле химического соединения. Принимается, что оно не может изменяться при вращении и изгибе связей.

Смысл термина «стереохимическая конфигурация» зависит от конкретного понимания или определения пространственного порядка атомов. Его часто используют для характеристики фигуры или многогранника, образованного атомами молекулы. Например, можно говорить о пирамидальной конфигурации молекулы аммиака, тетраэдрической конфигурации молекулы метана, или тригонально-бипирамидальной конфигурации молекулы PCl_5 . Переход из одной конфигурации в другую, как правило, связан с разрывом химических связей.

Стереохимия широко использует еще два фундаментальных понятия: *конформация* и *хиральность*. Под конформациями понимают моментальные пространственные расположения атомов в молекуле,

которые возникают при вращении групп атомов вокруг простых связей (в основном, связей С–С в органических соединениях) или при изменении валентных углов между связями. Считается, что при такого рода внутримолекулярном движении не меняются ни межъядерные расстояния химически связанных атомов, ни порядки связей. Однако взаимодействия непосредственно не связанных атомов меняются. Расположение атомов в молекуле, соответствующее минимальному значению энергии отталкивания химически не связанных атомов, называют устойчивой конформацией. Молекулы, отличающиеся только своими конформациями, называются конформерами, или поворотными изомерами. Хиральность – свойство, присущее любым объектам, которые несовместимы со своим отображением в плоском зеркале. Хиральность присуща не всем молекулам. Хиральные молекулы существуют, в основном, в виде пар энантиомеров, для которых используют понятие конфигурации.

Термин «стереохимическая конфигурация» употребляют вместе с конкретным дополнительным определением или термином, характеризующим специфику пространственного расположения атомов (*цис*- или *транс*-конфигурации, *D*- или *L*-конфигурации, *мезо*-, *трео*- или *эритро*-конфигурации и т. д.).

Стереохимический подход играет важную роль и в химической кинетике, поскольку сравнение конфигураций молекул реагентов и молекул продуктов в какой-либо химической реакции даёт важную информацию о механизме этой реакции, об элементарных актах и переходных состояниях.

Конформационный анализ составляет второй большой раздел стереохимии. В этом разделе подробно рассматривается «внутренняя жизнь» молекулы в отсутствие химических реакций. Предметом изучения являются конформации (поворотные изомеры) молекул, их взаимопревращения и изменения потенциальной энергии при этих превращениях. Устанавливается зависимость физико-химических свойств от конформационных характеристик.

Динамическая стереохимия представляет собой составную часть современной теории механизмов химических реакций, она изучает влияние пространственного строения молекул на направление и скорости реакций, в которых они участвуют. Таутомерия (равновесная динамическая изомерия) – существование вещества в двух или более изомерных формах, легко переходящих друг в друга и находящихся в равновесии. Во многих изученных случаях таутомерия обусловлена миграцией катиона водорода (протона) от одного атома молекулы к другому. Такие таутомерные превращения называются прототропными. Примерами таких превращений являются кето-енольная, лактам-лактимная, кетимин-енаминная и т. д. таутомерии, широко используемые в органической химии для описания свойств соединений.

Значительно менее изучены аниотропные таутомерные превращения, когда атомы или группы атомов мигрируют в виде анионов. Существуют и другие виды динамической изомерии, например, псевдовращение Берри, инверсионное движение в пирамидальных молекулах.

Предметом *теоретической стереохимии* являются основные понятия и концепции, математические основания и формализм описания стереохимических явлений и процессов. Она широко использует аппарат квантовой химии, а также таких математических дисциплин, как теория групп, алгебра, теория графов, топология, теория множеств и т. д.

И, наконец, *экспериментальная стереохимия* использует все инструментальные методы исследования; особое место занимают оптические методы (ИК- и КР-спектроскопия, дисперсия оптического вращения, круговой дихроизм и др.). Непосредственную информацию о структуре молекул как в газовой, так и твердой фазе дают электронографические методы. В органической химии большое количество данных о строении и динамике молекул получено методом спектроскопии ЯМР.

Исследование химического строения молекул веществ – одна из главных задач химии. Как правило, сначала на основании элементного анализа определяют брутто-формулу молекулы, а затем с помощью физико-химических методов устанавливают строение.

Изучение физических свойств веществ и молекул представляет собой раздел науки, основанный на теории взаимодействия поля, излучения или потока частиц с исследуемым веществом, при котором проявляются те или иные свойства вещества и его молекул. Определение изменений излучения, поля или потока частиц после взаимодействия с веществом, природа и строение и свойства которого известны, называют *прямой* задачей физического метода. Но наиболее важно решение *обратной* задачи – определение физических свойств вещества или параметров молекулы на основе измерения результатов взаимодействия излучения с веществом.

При этом оказывается, что не все параметры исследуемого объекта, могут быть определены при решении обратной задачи. Во-первых, это решение может вообще не существовать или быть не единственным, если число параметров, которые мы пытаемся определить, больше числа уравнений связывающих полученные экспериментальные данные с определяемыми величинами. Например, нам нужно установить геометрические параметры в четырёхатомной молекуле. Число параметров, определяющих взаимное расположение атомов, равно $3 \cdot 4 - 6 = 6$, в то время как из экспериментальных данных можно определить только три вращательных постоянных и, соответственно, три момента инерции, которые связаны с межъядерными расстояниями. Следовательно, из имеющихся экспериментальных данных формально все геометрические параметры молекулы однозначно установлены быть не могут, причем учёт симметрии молекулы далеко не всегда исправляет положение. Или, для нахождения силового поля молекулы по измеренным частотам нормальных колебаний, число силовых постоянных, как правило, оказывается больше, чем число наблюдаемых частот. Более того, если решение обратной задачи существует, то может оказаться,

что даже небольшие погрешности в измеренных значениях, приводят к значительным погрешностям определяемых величин. Говорят, что при решении обратной задачи не выполняется условие устойчивости.

Указанные примеры иллюстрируют то положение, что обратные задачи физических методов, в основном, являются некорректно поставленными. Неустойчивость обратных задач, обусловленная приближенностью экспериментальных данных, приводит к неединственности решения в рамках заданной точности и требует формулировки принципов отбора приближенного решения среди множества возможных. В настоящее время разработаны эффективные методы и алгоритмы приближенного решения некорректно поставленных задач, например, регуляризация по Тихонову.

Некоторые модельные подходы

Как классическая теория химического строения, так и представления квантовой химии не дают ответа на вопрос «почему та или иная частица приобретает ту или иную форму?». Поэтому возникли иные подходы, основанные не на строгих и последовательных принципах рассмотрения строения молекул, а на модельных концепциях, использующих не всегда строгие, не всегда физически обоснованные, но простые и наглядные представления, обладающие как объяснительной, так и предсказательной способностью.

Одной из попыток построить модель, которая объясняла бы геометрическую конфигурацию известных молекул и предсказывала бы геометрическую конфигурацию новых синтезированных соединений является теория МОЭПВО (*модель отталкивания электронных пар валентных оболочек атомов*), созданная Рональдом Гиллеспи [7, 8]. Эта модель основана на представлении Льюиса (1916 г.) о том, что при образовании соединений атомы стремятся приобрести электронную конфигурацию благородного газа, что достигается с помощью потери или приобретения электронов или же с помощью совместного использования одной или более электронных пар. Электроны легко удаляются с валентной оболочки атома металла,

образуя положительный ион с электронной конфигурацией инертного газа, неметаллы стремятся приобрести электроны, образуя отрицательные ионы с подобной конфигурацией. Положительные и отрицательные ионы притягиваются друг к другу электростатическими силами, образуя ионные соединения. Льюис также считал, что атомы могут удерживать друг друга, используя совместно одну или более электронных пар. Поделенная электронная пара соответствует простой ковалентной связи. В принципе, в электронной оболочке электроны сгруппированы в пары (следствие принципа Паули). Если пару электронов используют совместно два атома, она считается связывающей. Несвязывающие пары часто также называют неподелёнными электронными парами. Несмотря на известные недостатки и даже в каком-то смысле абсурдность представлений Льюиса, модель настолько привилась в химии, что и сегодня является одной из наиболее употребляемых простых моделей.

Основное допущение модели ОЭПВО состоит в том, что электронные пары в валентной оболочке атомов, будь то связывающие или неподелённые пары, располагаются так, чтобы быть максимально удаленными друг от друга. Исходя из размещения электронных пар в валентной оболочке атома, можно легко предсказать пространственное расположение ковалентных связей, образуемых атомом. Эта модель достигла значительных успехов в описании и предсказании форм простых молекул. Так, было объяснено, почему молекулы воды имеют угловую структуру с валентным углом, не очень отличающимся от тетраэдрического, молекулы аммиака пирамидальны с углом также близким к тетраэдрическому, а метан представляет собой тетраэдр; почему силан – тетраэдр, а тетрафторид ксенона должен иметь структуру плоского квадрата, молекула CO_2 – линейная, а SO_2 – угловая, почему тетрафторид серы имеет форму дисфеноида и т.д.

Модель ОЭПВО имеет достаточно много ограничений [7, 8], тем не менее, она заняла прочное место в мировой научной и учебной

литературе и была признана специалистами одной из удачных моделей структурной химии.

Другой попыткой объяснить и предсказать пространственное расположение ковалентных связей стала гипотеза *гибридизации орбиталей*. В методе Гайтлера-Лондона (валентных связей), базирующимся во многом на концепции Льюиса, считается, что связь образуется при перекрывании орбиталей и спаривании электронов. Чем сильнее перекрываются орбитали, тем больше понижается энергия рассматриваемых электронов.

При образовании молекулы метана атом углерода переходит в возбуждённое состояние: $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 \rightarrow 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ и должен образовать три связи под углом 90° и четвертую без определенной направленности. Однако экспериментально показано, что молекула метана имеет тетраэдрическое строение и согласие с экспериментом достигается, если использовать гибридные орбитали, образующиеся как линейные комбинации атомных орбиталей:

$$\psi_{sp^3}(1) = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z})$$

$$\psi_{sp^3}(2) = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z})$$

$$\psi_{sp^3}(3) = \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z})$$

$$\psi_{sp^3}(4) = \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z})$$

Можно построить много линейных комбинаций атомных орбиталей, но мы выбираем эквивалентные, поскольку все связи в молекуле метана эквивалентны, и эти орбитали должны быть направлены к вершинам тетраэдра. Более того, каждая из них перекрывается с $1s$ -орбиталью водорода более эффективно, чем любая их исходных. Важно осознавать, что гибридизация атомных орбиталей не является физическим явлением, а представляет собой лишь удобный математический прием для приближённого описания химических связей в рамках метода валентных схем.

Тем не менее, в органической химии давно считается, что в предельных углеводородах атомы углерода находятся в состоянии

sp^3 -гибридизации, в алкенах – в sp^2 -, а в алкинах – в sp -гибридизации, и это даёт основание говорить о тетраэдрическом, плоском с углом между связями, равным 120° , или линейном расположении связей. Набор четырёх гибридных sp^3 -орбиталей используется для альтернативного описания строения воды. Для описания многих структур, в которые входят атомы элементов с координационными числами больше четырёх, в набор гибридных орбиталей включают одну или более d -орбиталей. В случае координационного числа 5 в зависимости от того, какая именно d -орбиталь используется, получаются наборы орбиталей тригональной или квадратной пирамиды.

Однако следует отметить, что орбитальное описание электронной структуры молекулы носит достаточно произвольный характер. Причиной этому является то обстоятельство, что орбиталь – не такая характеристика электронной структуры, которую можно было бы подтвердить экспериментально. В принципе распределение электронной плотности может быть измерено, например, с помощью метода рентгеноструктурного анализа. Однако рассчитать полную электронную плотность, которая сопоставима с экспериментальными данными, можно используя множество различных наборов орбиталей. И выбор между ними – далеко не простая задача.

Современная стереохимия использует и много других модельных представлений: диаграммы Уолша, методы резонанса, индуктивный и мезомерный эффекты и т. д. Много усилий было приложено специалистами, чтобы дать как рассмотренным, так и просто упомянутым модельным представлениям квантово-механическое обоснование. С той или иной долей успеха такое обоснование для каждой концепции предложено. Нужно еще раз подчеркнуть, что эти представления не являются органичным следствием ни квантово-механического, ни классического описания, а являются конструкциями, построенными из соображений наглядности и необходимости на простом языке объяснять существующие структуры и предсказывать новые.

Разумеется, в курсе лекций многие рассмотренные здесь вопросы разбираются более подробно и основательно, с многочисленными примерами различных конфигураций и конформаций, с формулировками основных понятий каждой модели, с её допущениями и ограничениями. Особое внимание уделяется тому обстоятельству, что расчёты эмпирическими методами дают равновесную межъядерную конфигурацию, а экспериментальные – усреднённую, поскольку в реально существующей молекуле всегда происходят колебания атомов около положения равновесия. Поэтому, в принципе, равновесные и усреднённые молекулярные параметры отличаются, хотя это отличие и не так велико в подавляющем большинстве случаев, чтобы его принимать во внимание в рамках стереохимического подхода.

Безусловно, в курсе достаточно подробно представлены вопросы, связанные с симметрией молекул. Последовательно рассматриваются элементы симметрии, группы симметрии к которым принадлежат разные молекулы, симметрия нормальных колебаний.

Значительное место в курсе занимает классический и квантово-механический подходы к описанию дипольных моментов и поляризуемости, свойствам, измеряемым экспериментально и связанным, в частности, с симметрией равновесной межъядерной конфигурации.

Хотелось бы надеяться, что фундаментальные принципы, касающиеся строения относительно простых молекул, помогут лучше понять строение и динамику и молекул значительных размеров, содержащих большое количество атомов, и являющихся составными частями многих биологических объектов. Они составят основу многих биофизических исследований, например, взаимодействий в макромолекулах белков, конформационных изменений биологических структур, передачи генетического кода, молекулярного прогнозирования и дизайна, создания структур с заданными свойствами и многих других.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Рубин А.Б.* Биофизика (учебник), в 2-х т. – М., 2004.
2. *Степанов Н.Ф.* Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Мир, 2007. – 519 с.
3. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 560 с.
4. *Татевский В.М.* Классическая теория строения молекул и квантовая механика. – М.: Химия, 1973. – 520 с.
5. *Татевский В.М.* Строение молекул. – М.: Химия, 1977. – 512 с.
6. *Пентин Ю.А., Вилков Л.В.* Физические методы исследования в химии. – М.: Мир, 2006. – 683 с.
7. *Гиллесли Р.* Геометрия молекул. – М.: Мир, 1975. – 278 с.
8. *Гиллесли Р., Харгиттаи И.* Модель отталкивания электронных пар валентных оболочек атомов. – М.: Мир, 1992. – 296 с.