

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 

Методами молекулярных орбиталей (МО) и теоретико-группового анализа установлена электронная структура  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , реакционная способность которых обусловливается наличием неподеленных электронных пар верхних квазивырожденных МО вида линейных комбинаций групповых орбиталей (ГО) атомных орбиталей (АО) кислорода. Этими электронными парами осуществляются донорно-акцепторные взаимодействия при комплексобразовании и в биохимических реакциях.

Кислородные соединения углерода —  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  — играют важнейшую роль в жизни человека и животных [1]. Их концентрации и соотношения, наряду с ионом  $\text{H}^+$ , определяют pH различных биологических жидкостей и, следовательно, обмен веществ при ацидозных и алкалозных состояниях организма. Концентрация и скорость фиксации углекислоты (карбоксилирование) в тканях гетеротропных организмов регулируют обмен аминокислот, углеводов, пурин- и пиримидин-нуклеотидов, окислительно-восстановительные и другие метаболические процессы. В свое время был разработан способ ускорения карбоксилирования и, следовательно, биосинтеза белков, липидов, углеводов, нуклеотидов и других соединений в тканях и применен для изучения регенеративных процессов ряда патологий, повышения продуктивности животных и рыб, ускорения роста кормовых дрожжей и т.п. Известно также о воздействии углекислоты на проницаемость клеточных мембран, активность ферментов, интенсивность гормонов, процессы связывания белками ионов кальция, железа и других элементов [1].

Поскольку физико-химические свойства (тип и прочность связей; потенциалы ионизации и энергии переходов; электронные, колебательные и магнитно-резонансные спектры) и реакционная способность (механизм, стадии, энергии активации) соединений типа  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  определяются их электронной структурой [2—5], изучение последней и составляет цель настоящей работы.

Численные квантово-химические, квантово-биохимические методы расчета на ЭВМ [4, 5] возможны, как правило, для небольших молекул, да и не всегда они способны дать четкую картину электронной структуры и ее генеалогии, поэтому попытаемся объяснить и предсказать закономер-

ности и явления, используя аналитические решения.

**Молекулярные орбитали (МО) сочетания невырожденного и квазивырожденных состояний.** В ряде соединений, включая приведенные выше, химическая связь образуется одним  $\varphi_0$  и  $n$  квазивырожденными с незначительно отличающимися энергетически состояниями  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$  представления (НП) точечной группы симметрии взаимодействующих компонентов (атомов, фрагментов, реагентов). Для упрощения записей индекс НП опустим. В этом случае матричные элементы оператора  $\hat{F}$  Хартри–Фока и интегралы перекрывания  $S$  равны:  $F_{00}, F_{11}=F_{22}=\dots=F_{nn}$ ;  $S_{mm}=0$  при  $n \neq m$  из-за ортогональности  $\varphi_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ). МО  $\Psi_i$  общего соединения представим линейными комбинациями атомных орбиталей (ЛКАО)  $\varphi_m$  ( $m=0, 1, 2, \dots, n$ ):

$$\Psi_i = \sum_{m=0}^n c_{im} \varphi_m, \quad (1)$$

которые преобразуют уравнение Хартри–Фока (см., например, [2, 4]:

$$\hat{F}\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (2)$$

в однородную систему алгебраических уравнений относительно коэффициентов  $c_{im}$ :

$$\sum_{m=0}^n c_{im} (F_{mm} - \varepsilon_i S_{mm}) = 0, \quad (m, m' = 0, 1, 2, \dots, n). \quad (3)$$

В качестве  $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$  могут выступать и МО отдельных фрагментов или реагентов, что является сущностью ранее разработанного метода линейных комбинаций молекулярных орбиталей (ЛКМО) [2].

Система (3) имеет нетривиальные (ненулевые) решения при отличном от нуля определителе (детерминанте):

$$|F_{mm} - \varepsilon S_{mm}| = 0. \quad (4)$$

В уравнениях (3) и (4) отличны от нуля со-

\* В.А. Засуха — докт. физ.-мат. наук (1992), работал с С.В. Волковым с 1976 по 1993 г.

ставляющие первой строки, первого столбца и главной диагонали. Разложив определитель (4) по алгебраическим дополнениям соответствующей строки или столбца, получим уравнение  $n+1$  степени относительно энергии  $\varepsilon_i$  электрона с  $n+1$  корнями вида:

$$\varepsilon_{\pm} = \left\{ F_{00} + F_{11} - 2 \sum_{m=0}^n F_{0m} S_{0m} \pm \left[ (F_{00} - F_{11})^2 + 4 \sum_{m=1}^n [F_{00} F_{11} S_{0m}^2 + F_{0m}^2 - (F_{00} + F_{11}) F_{0m} S_{0m}] - 4 \sum_{m \neq m' = 1}^n (F_{0m}^2 S_{0m}^2 - F_{0m} S_{0m} F_{0m'} S_{0m'}) \right]^{1/2} \right\} \cdot [2(1 - \sum_{m=1}^n S_{0m}^2)]^{-1}; \quad (5)$$

$$\varepsilon_i = F_{11} \quad (i=1, 2, \dots, n-1). \quad (6)$$

Формулы (5) и (6) можно вывести, положив в (4)  $n=1, 2, n=1, 2, 3$  и т.д. и решив полученные уравнения третьего, четвертого и высших порядков относительно  $\varepsilon_i$ .

В отсутствие квазивырождения ( $n=1$ ) выражение (5) приобретает известный вид [2, 4]:

$$\varepsilon_{\pm} = \left\{ F_{00} + F_{11} - 2F_{01}S_{01} \pm \left[ (F_{00} - F_{11})^2 + 4[F_{01}^2 + F_{00}F_{11}S_{01}^2 - F_{01}S_{01}(F_{00} + F_{11})] \right]^{1/2} \right\} \cdot [2(1 - S_{01}^2)]^{-1}. \quad (7)$$

Таким образом, при взаимодействии  $\varphi_0$  с квазивырожденными  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$  состояниями образуются  $n-1$  несвязывающих уровней (6), снизу и сверху которых располагается связующий и разрыхляющий уровни (5) соответственно.

Подставив уравнение (5) в (3) и разделив на  $c_{im}$  ( $m=0, 1, 2, \dots, n$ ), например на  $c_{i0}$ , получим:

$$c'_{im\pm} = c_{m\pm}/c_{i0} = -\frac{F_{0m} - \varepsilon_{\pm} S_{0m}}{F_{11} - \varepsilon_{\pm}}, \quad m=1, 2, \dots, n. \quad (8)$$

Следовательно, уровням  $\varepsilon_{\pm}$  соответствуют МО:

$$\Psi_{\pm} = c_{0\pm} \left[ \varphi_0 - \sum_{m=1}^n \frac{(F_{0m} - \varepsilon_{\pm} S_{0m}) \varphi_m}{F_{11} - \varepsilon_{\pm}} \right]. \quad (9)$$

Из условия нормировки  $\Psi_{\pm}$  постоянные  $c_{0\pm}$  равны:

$$c_{0\pm} = \left\{ 1 + \sum \left[ \left( \frac{F_{0m} - \varepsilon_{\pm} S_{0m}}{F_{11} - \varepsilon_{\pm}} \right)^2 - 2 \frac{(F_{0m} - \varepsilon_{\pm} S_{0m}) S_{0m}}{F_{11} - \varepsilon_{\pm}} \right] \right\}^{-1/2}. \quad (10)$$

Таким образом, в связующую и разрыхляю-

щую МО (8) все состояния  $\varphi_i$  ( $i=0, 1, 2, \dots, n$ ) вносят вклад.

Если  $\varphi_0$  и  $\varphi_1$  принадлежат одному и тому же взаимодействующему атому или фрагменту (реагенту), то с учетом ортогональности ( $S_{01}=F_{01}=0$ ) из выражений (7) и (9) получим несвязывающие состояния:

$$\varepsilon_{\pm} = F_{00}, F_{11}; \quad \Psi_{\pm} = \varphi_0, \varphi_1. \quad (11)$$

В соединениях с одной орбиталью ( $\varphi_0$  или  $\varphi_1$ ) состояние определяется одним из выражений (11).

Подставив выражение (6) в (3), получим

$$c_{i0} = 0, \quad \sum_{m=1}^n c_{im} (F_{0m} - F_{11} S_{0m}) = 0. \quad (12)$$

Разделив вторые уравнения (12) на один из  $c_{im}$ , например на  $c_{i1}$ , и обозначив  $c'_{im} = c_{im}/c_{i1}$ , получим систему с  $n-1$  неизвестными  $c'_{im}$ :

$$\sum_{m=2}^n c'_{im} (F_{0m} - F_{11} S_{0m}) = -(F_{01} - F_{11} S_{01}). \quad (13)$$

Положив один из  $c'_{im}$  отличным от нуля, например  $c'_{2} \neq 0$ , а все другие равными нулю, получим

$$c'_{2} = -(F_{01} - F_{11} S_{01}) / (F_{02} - F_{11} S_{02}). \quad (14)$$

Следовательно, несвязывающие и локализованные на фрагменте с квазивырождением  $n-1$  МО имеют вид:

$$\Psi_1 = c_1 \left[ \varphi_1 - \frac{(F_{01} - F_{11} S_{01}) \varphi_2}{F_{02} - F_{11} S_{02}} \right],$$

$$\Psi_m = \varphi_m \quad (m=3, 4, \dots, n), \quad (15)$$

где  $c_1$  из условия нормировки равно:

$$c_1 = \left\{ 1 + \left[ \frac{F_{01} - F_{11} S_{01}}{F_{02} - F_{11} S_{02}} \right]^2 \right\}^{-1/2}. \quad (16)$$

Подставив выражение (8) в первое уравнение системы (3), получим тождество:

$$\sum_{m=1}^n \frac{(F_{01} - \varepsilon_{\pm} S_{0m})^2}{F_{11} - \varepsilon_{\pm}} = -(F_{00} - \varepsilon_{\pm}), \quad (17)$$

которое преобразует выражение (10) в эквивалентную форму:

$$c_{0\pm} = \left[ 1 - (F_{00} - \varepsilon_{\pm}) - 2 \sum_{m=1}^n \frac{(F_{0m} - \varepsilon_{\pm} S_{0m}) S_{0m}}{F_{11} - \varepsilon_{\pm}} \right]^{-1/2}. \quad (18)$$

В зависимости от характера заполнения электронами состояний  $\varphi_0$  и  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$  взаимодействующих компонентов и относительного распо-

ложения соответствующих им уровней возможно образование ионных, ковалентных и донорно-акцепторных связей. А несвязывающие МО (заполненные электронами или вакантные) могут участвовать в реакциях с другими реагентами, образуя донорно-акцепторные и дативные связи.

Ранее методом ЛКМО [2] изучена электронная структура комплексных, хемосорбционных соединений и квазикластеров в кристаллах [3—16].

В случае нескольких орбиталей от каждого фрагмента или реагента с одним и тем же НП точечной группы симметрии соединения уровни  $\epsilon_m$  и МО  $\Psi_m$  можно определять по вариационной теории возмущений [4]:

$$\epsilon_m = F_{mm} - \sum_{m' \neq m=1}^n \frac{(F_{mm'} - F_{mm'} S_{mm'})^2}{F_{mm} - F_{m'm'}}, \quad (19)$$

$$\Psi_m = N_m \left[ \varphi_m - \sum_{m' \neq m=1}^n \frac{(F_{mm'} - F_{mm'} S_{mm'})}{F_{mm} - F_{m'm'}} \varphi_{m'} \right], \quad (20)$$

$$N_m = \left[ 1 - \sum_{m' \neq m=1}^n \frac{(F_{mm'} - F_{mm'} S_{mm'}) S_{mm'}}{F_{mm} - F_{m'm'}} \right]^{-1/2}, \quad (21)$$

где  $N_m$  — постоянная нормировки.

**Электронная структура  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$**

$\text{CO}_2 (D_{\infty h})$ . Рассмотрим линейную структуру  $\text{CO}_2$  с симметрией  $D_{\infty h}$  (рис. 1), для которой АО атома углерода преобразуется по НП:

$$2s \rightarrow \Sigma_g^+; \quad 2p_z \rightarrow \Sigma_u^+; \quad 2p_x, 2p_y \rightarrow \Pi_u. \quad (22)$$

Из  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  АО атомов кислорода оператором проективирования [4]

$$\sum_{k=1}^n \chi^j(R_k) T(R_k) \quad (23)$$

( $T(R_k)$  — оператор преобразования  $R_k$  группы,  $\chi^j(R_k)$  — характер  $j$  НП, суммирование ведется по всем  $n$  преобразованиям) составляются сле-

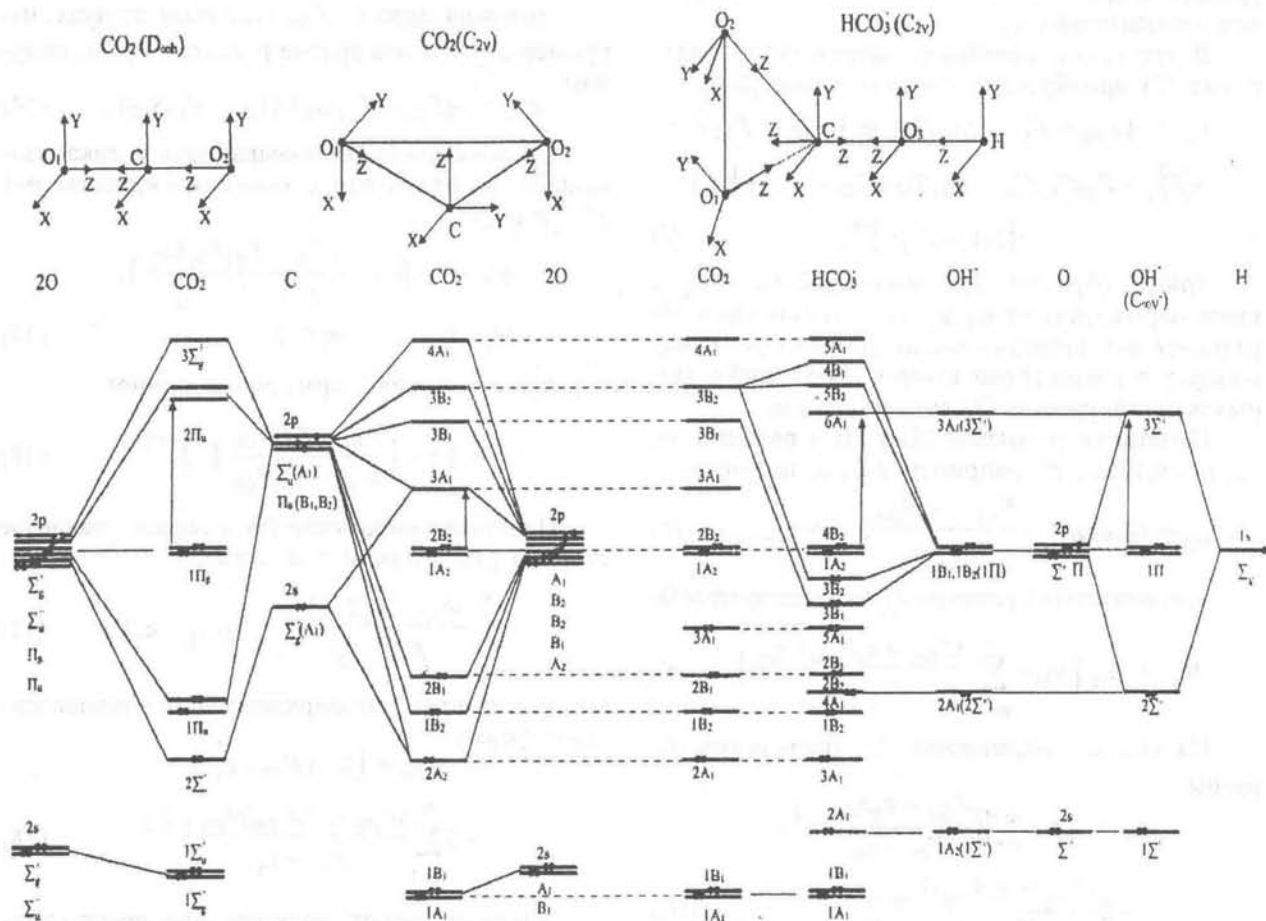


Рис. 1. Пространственная и электронная структуры  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$  (орбитали  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  атомов аналогичны осям координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ).

дующие групповые орбитали (ГО):

$$\begin{aligned}\Sigma_g^+ &= \frac{s_1 + s_2}{\sqrt{2}}, \quad \Sigma_u^+ = \frac{s_1 - s_2}{\sqrt{2}}, \quad \Sigma_g^+ = \frac{p_{z1} + p_{z2}}{\sqrt{2}}, \\ \Sigma_u^+ &= \frac{p_{z1} - p_{z2}}{\sqrt{2}}, \quad \Pi_g = \frac{p_{x1} - p_{x2}}{\sqrt{2}}, \quad \frac{p_{y1} - p_{y2}}{\sqrt{2}}, \\ \Pi_u &= \frac{p_{x1} - p_{x2}}{\sqrt{2}}, \quad \frac{p_{y1} - p_{y2}}{\sqrt{2}}.\end{aligned}\quad (24)$$

Потенциалы ионизации с  $2s$  и  $2p$  АО атома углерода равны 19.488 и 10.664 эВ соответственно, а атома кислорода — 32.364 и 16.872 эВ.

Учитывая значения этих потенциалов ионизации, приведенную выше теорию и выражения (22) и (24), построили энергетическую диаграмму уровней молекулы  $\text{CO}_2$  симметрии  $D_{\infty h}$  (рис. 1) с валентной электронной оболочкой  $1\Sigma_g^{+2}-1\Sigma_u^{+2}2\Sigma_g^{+2}2\Sigma_u^{+2}1\Pi_u^41\Pi_g^4$ . Поскольку потенциал ионизации состояния  $2s$  атома кислорода велик, то электроны этого состояния не дают вклада в химическую связь в молекулу  $\text{CO}_2$ , но положение их уровней несколько меняется вследствие делокализации электронов  $2p^4$  атома кислорода и  $2s^2, 2p^2$  атома углерода.

Таким образом, в  $\text{CO}_2$  симметрии  $D_{\infty h}$  образуются полярные ковалентные связи заполненными электронами  $MO\ 2\Sigma_g^+, 2\Sigma_u^+, 1\Pi_u$  соответственно  $\sigma, \pi$ -типа, то есть атом углерода с каждым атомом кислорода образует по одной  $\sigma, \pi$ -связи. Неподделенные соответственно пары  $1\Pi_g$  и вакантные  $2\Pi_u, 3\Sigma_g^+$  могут участвовать в образовании донорно-акцепторных и дативных связей при взаимодействии  $\text{CO}_2$  с другими реагентами, например, при растворении в воде или растворе  $\text{NaCl}$ . Молекула  $\text{CO}_2$  с  $\text{H}_2\text{O}$  может образовать водородные связи, а поскольку при добавлении  $\text{NaCl}$  происходит диссоциация и затем гидратация  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , то последняя уменьшает количество свободных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и, следовательно, растворимость  $\text{CO}_2$  при добавлении  $\text{NaCl}$ . С повышением температуры растворимость также падает из-за разрыва связи  $\text{CO}_2$  с  $\text{H}_2\text{O}$  и перехода  $\text{CO}_2$  в газовое состояние.

$\text{CO}_2(C_{2v})$ . При понижении симметрии молекулы  $\text{CO}_2$  от  $D_{\infty h}$  линейной структуры к изогнутой  $C_{2v}$  НП этих групп связаны между собой следующим образом:  $\Sigma_g^+, \Sigma_u^+ \rightarrow A_1, \Pi_{ux} \rightarrow B_1, \Pi_{uy} \rightarrow B_2$  для атома кислорода (22);  $\Sigma_g^+ \rightarrow A_1, \Sigma_u^+ \rightarrow B_2, \Pi_{gx} \rightarrow B_1, \Pi_{gy} \rightarrow A_1, \Pi_{ux} \rightarrow A_2, \Pi_{uy} \rightarrow B_2$  для ГО атома кислорода (24).

Учитывая это, построили диаграмму уровней  $\text{CO}_2$  симметрии  $C_{2v}$  (рис. 1) с валентной электронной оболочкой  $1A_1^2 1B_1^2 2A_1^2 2B_1^2 1B_2^2 1A_2^2 2B_2^2$ .

Положение уровней НП  $A_1$  определяли вначале с учетом более сильного взаимодействия  $2s$  атома углерода с  $2p$  атомов кислорода по формуле (5), а затем — малого вклада  $2p_z$  атома углерода по теории возмущений ((19)—(21)). Уровни НП  $B_2$  получены по формуле (5), а  $B_1$  — по (7). Как и в случае линейной молекулы  $\text{CO}_2$ , в изогнутой молекуле  $\text{CO}_2$  образуется  $\sigma$ -связь электронами  $2A_1$ , которая более прочная из-за вкладов  $2s, 2p$  АО атомов углерода и кислорода. Связи  $\pi$ -типа, образуемые электронами  $1B_2$  и  $1B_1$ , расщеплены. Энергия первого перехода  $\epsilon(2\Pi_u) \rightarrow \epsilon(1\Pi_g)$  линейной молекулы больше  $\epsilon(5A_1) \rightarrow \epsilon(1A_2)$  изогнутой структуры вследствие связывающего вклада  $2p_z$  АО в  $4A_1$ . Неподделенные электронные пары квазивырожденных состояний  $1A_2$  и  $2B_2$  и вакантных  $4A_1, 3B_1, 3B_2$ , как и в случае линейной структуры, могут образовывать связи при взаимодействии с другими реагентами в различных реакциях. Связи изогнутой  $\text{CO}_2$  с различными реагентами более прочны по сравнению с линейной из-за возможности контактирования с двумя атомами кислорода. В свободном состоянии молекула  $\text{CO}_2$  линейна, а в реакциях деформируется в изогнутую структуру.

$\text{CO}_3^{2-}(D_{3h})$ . Для этого плоскостного аниона АО атома углерода преобразуется по НП группы  $D_{3h}$  (рис. 2)  $2s \rightarrow A''; 2p_z \rightarrow A_2''; 2p_x, 2p_y \rightarrow E'$ , а из  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  атома кислорода оператором проектирования (23) составляются следующие НП:

$$\begin{aligned}A''_{1s} &= \frac{s_1 + s_2 + s_3}{\sqrt{3}}, \quad E''_s = \frac{2s_1 - s_2 - s_3}{\sqrt{6}}, \quad \frac{s_2 - s_3}{\sqrt{2}}, \\ A''_{1z} &= \frac{p_{z1} + p_{z2} + p_{z3}}{\sqrt{3}}, \quad A''_{2x} = \frac{p_{x1} - p_{x2} - p_{x3}}{\sqrt{3}}, \\ A''_{2y} &= \frac{p_{y1} + p_{y2} + p_{y3}}{\sqrt{3}}, \\ E''_z &= \frac{2p_{z1} - p_{z2} - p_{z3}}{\sqrt{6}}, \quad \frac{p_{z2} - p_{z3}}{\sqrt{2}}, \\ E''_x &= \frac{2p_{x1} - p_{x2} - p_{x3}}{\sqrt{3}}, \quad \frac{p_{x2} - p_{x3}}{\sqrt{2}}, \\ E''_y &= \frac{2p_{y1} - p_{y2} - p_{y3}}{\sqrt{6}}, \quad \frac{p_{y2} - p_{y3}}{\sqrt{2}}.\end{aligned}$$

В соответствии с этим групповым анализом построена диаграмма уровней аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  симметрии  $D_{3h}$  (рис. 2), имеющего валентную оболочку  $1A_1^2 1E^4 2A_1^2 2A_2^2 2E^2 1A_2^2 1E^4 3E^2$ . Уровни  $2A_1^2$  и  $3A_1^2, 1A_2^2, 2A_2^2$  определяются по формуле (7),  $2E^2, 3E^2, 4E^2$  — по формулам (5) и (6), а  $1E^2$  — по (11). Пары электронов  $MO\ 2A_1^2, 1A_2^2$  образуют  $\sigma$ -типа связи,  $2E^2$  —  $\pi$ -типа. Шесть элек-

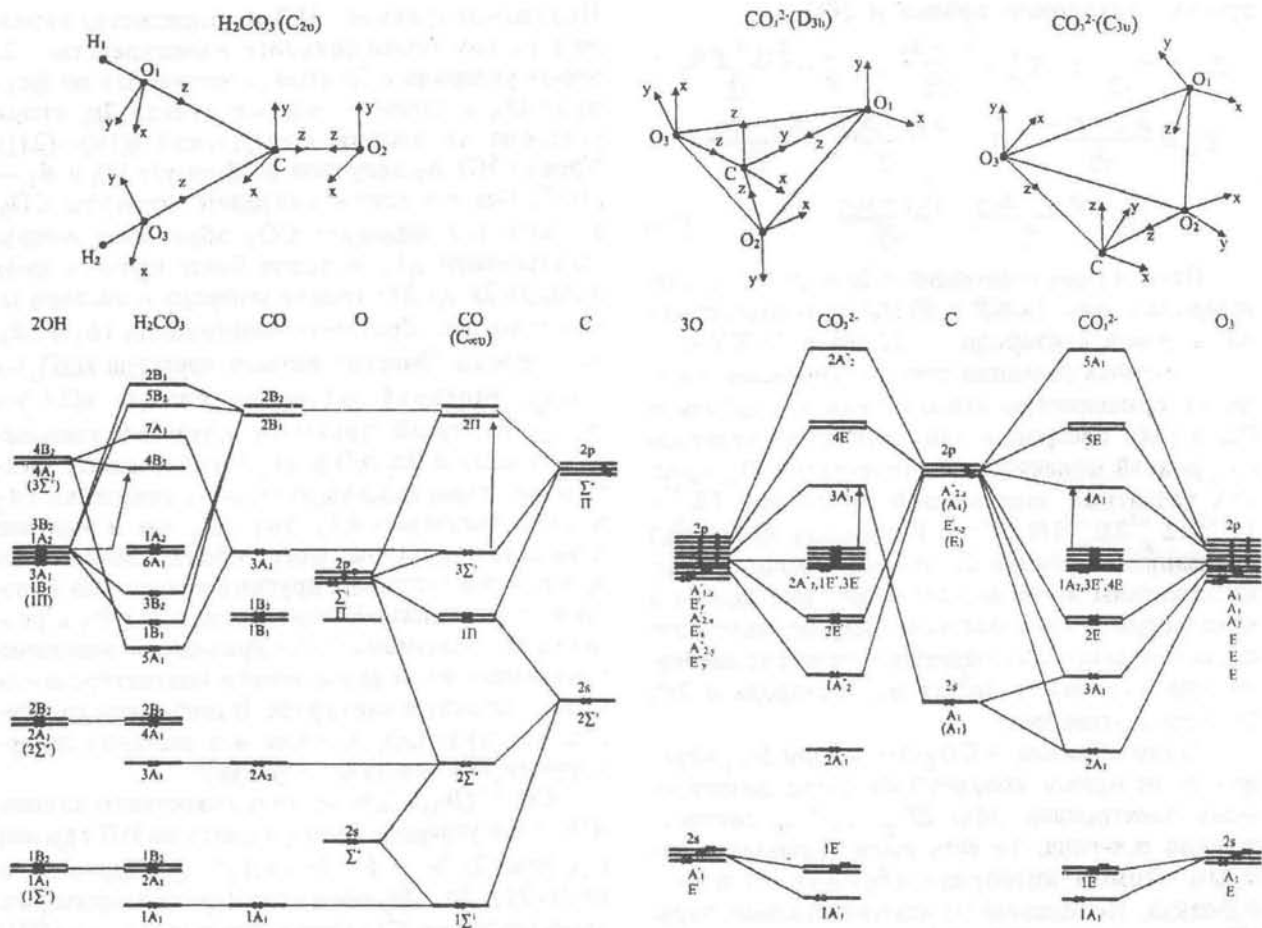


Рис. 2. Пространственная и электронная структура  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

тронов несвязующих МО  $1A''_2, 3E', 1E''$ , локализованных на атомах кислорода, могут участвовать в реакциях  $\text{CO}_3^{2-}$  с другими реагентами, образуя донорно-акцепторные связи, а вакантные разрыхляющие МО  $3A'_1, 4E', 2A''_2$  — дативные связи.

Следует отметить, что аналогичную электронную конфигурацию имеет анион  $\text{NO}_3^-$ , отличающаяся от  $\text{CO}_3^{2-}$  тем, что состояния  $2A'_1, 1A''_2, 2E'$  сдвигаются соответственно вверх и вниз из-за повышения потенциалов ионизации с уровней  $2s$  и  $2p$  атома азота, которые равны 25.544 и 13.144 эВ.

Анионы  $\text{CO}_3^{2-}$  играют существенную роль в формировании костной ткани, регуляции активной реакции крови, образовании скорлупы яиц птиц: в результате взаимодействия с  $\text{Ca}^{2+}$ , поступающим из крови в желёзы яйцеводов, образуется прочный кристаллический карбонат [1]. Как следует из приведенных выкладок, эта прочность обеспечивается донорно-акцепторными связями неподеленных пар МО  $1A''_2, 1E'', 3E'$  аниона  $\text{CO}_3^{2-}$

с вакантными орбиталиями  $s$ - и  $p$ -типа катиона  $\text{Ca}^{2+}$ . Кроме того, уголекислота, участвующая в респираторном цикле, может выводиться из организма благодаря образованию карбонатов.

$\text{CO}_3^{2-} (C_{3v})$ . При переходе от плоскостной структуры  $D_{3h}$  к пирамидальной  $C_{3v}$ , что возможно при взаимодействии с другими реагентами, НП этих групп преобразуется следующим образом:  $A'_1 \rightarrow A_1, E' \rightarrow E$  для атома углерода и  $A'_1, A''_2 \rightarrow A_1; A'_2 \rightarrow A_2; E', E'' \rightarrow E$  для ГО атомов кислорода. С учетом этого построена диаграмма уровней  $\text{CO}_3^{2-}$  симметрии  $C_{3v}$  (рис. 2) с валентной электронной оболочкой  $1A_1^2 1E^4 2A_1^2 2E^4 3A_1^2 1A_2^2 3E^4 4E^4$ . Положение уровней  $2A_1, 3A_1, 4A_1$  определено вначале с учетом более сильного взаимодействия  $2s$  атома углерода и  $2p$  атомов кислорода по выражениям (5) и (6), а затем — вклада  $2p$  атома углерода по формуле (19). Положение уровней  $2E, 3E, 4E, 5E$  определено по формулам (5) и (6).

В пирамидальном анионе  $\text{CO}_3^{2-}$  образуются  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи соответственно парами электронов

$2A_1, 3A_1, 2E$ , из которых первая и третья более прочная из-за добавления количества орбиталей, а вторая менее прочная вследствие разрыхляющего вклада  $2s$  по сравнению с плоскостной структурой. Неподделенные пары электронов  $1A_2, 3E, 4E$  на атомах кислорода могут образовывать с другими реагентами донорно-акцепторные, а вакантные  $5\Sigma, 4A_1$  — дативные связи. При этом возможны связи с одним, двумя или тремя кислородными атомами, тогда как в плоскостной структуре — только одним или двумя атомами. Увеличение количества атомов кислорода, контактирующих с другими реагентами, например, с катионами металлов, упрочняет связь с ними. Как и в случае  $CO_2$ , понижение симметрии  $CO_3^{2-}$  слабо меняет потенциал ионизации, но уменьшает энергию первого перехода из-за связывающего вклада  $2p_z$  атома углерода в МО  $4A_1'$  пирамидальной структуры.

$HCO_3^-(C_{2v})$ . Этот тип аниона образуется взаимодействием  $CO_2$  с  $OH^-$  через активационную стадию перехода  $CO_2$  от линейной к изогнутой структуре при pH среды  $\sim 8.0$ , и реакция катализируется карбоангидразой [1]. В данном случае электронная структура  $HCO_3^-(C_{2v})$ , определенная методом линейных комбинаций молекулярных орбиталей взаимодействующих реагентов  $CO_2(C_{2v})$  и  $OH^-$ , имеет четкую генеалогию. Диаграмма уровней  $CO_2(C_{2v})$  выяснена выше, а в анионе гидроксильной группы  $OH^-$  симметрии  $C_{\infty v}$  и с электронной структурой  $1\Sigma^+ 2\Sigma^+ 2\Pi^6$  образуется  $\sigma$ -связь электронами МО  $2\Sigma^+$ , тогда как полностью заполненные несвязывающие орбитали  $1\Pi$  локализованы на атоме кислорода (рис. 1). МО  $1\Sigma^+, 2\Sigma^+$  и  $1\Pi$  группы  $OH^-$  симметрии  $C_{\infty v}$  преобразуются соответственно в  $A_1$  и  $B_1, B_2$  симметрии  $C_{2v}$  аниона  $HCO_3^-$ .

Таким образом, в реакции  $CO_2(C_{2v})$  и  $OH^-(C_{\infty v})$  образуются донорно-акцепторные связи посредством неподделенных электронных пар  $1B_1, 1B_2(1\Pi)$   $OH^-$  и вакантных разрыхляющих МО  $(C_{2v})$ , локализованных на атоме углерода (рис. 1). Все остальные состояния взаимодействующих реагентов являются МО  $HCO_3^-$  с незначительно сдвинутыми положениями соответствующих им уровней. Следовательно, неподделенные пары  $1A_2, 2B_2$   $CO_2(C_{2v})$ , сохранившиеся в  $HCO_3^-$ , могут принимать участие в донорно-акцепторном взаимодействии с другими реагентами, например, с катионами  $Na^+, K^+$  и другими, с образованием солей в желудочно-кишечном тракте [1]. С катионами  $d$ -металлов, кроме этих связей, также возможны дативные связи с учас-

тием вакантных МО  $6A_1, 5B_2, 4B_1$ .

Содержание  $HCO_3^-$  в плазме крови людей и животных составляет 18—27 мМ, а при ряде патологических состояний — даже 10—50 мМ [1]. При этом содержание  $CO_2$  и  $HCO_3^-$  в венозной крови несколько выше, чем в артериальной, соответственно на 20 и 10 % [1], анион  $HCO_3^-$  содержится также в межклеточных и цереброспинальной жидкостях, в зависимости от его содержания в крови, в слюне, соке поджелудочной железы, желчи [1].

$H_2CO_3(C_{2v})$ . Молекула  $H_2CO_3$  может образовываться реакцией  $CO_2$  и  $OH^-$  [1]. Четкая картина электронной структуры  $H_2CO_3$ , по методу ЛКМО [2], состоит из  $CO$  и двух гидроксильных групп  $OH^-$ . В электронной оболочке  $1\Sigma^+ 2\Sigma^+ 2\Pi^4 3\Sigma^+ 0 2\Pi^0$  (рис 2) молекулы  $CO$  МО  $1\Sigma^+$  и  $1\Pi$  являются связывающими (тройная связь: одна  $\sigma$ - и две  $\pi$ -типа),  $2\Pi$  — разрыхляющие,  $2\Sigma^+$  и  $3\Sigma^+$  — несвязывающие с локализацией электронов на  $2s$  и  $2p_z$  соответственно на кислороде и углероде. В группе симметрии  $C_{2v}$   $1\Pi$  МО молекулы  $CO$  преобразуются следующим образом:  $\Sigma^+ \rightarrow A_1, \Pi \rightarrow B_1, B_2$ , а из МО  $\Sigma^+$  и  $\Pi$  двух групп  $OH^-$  образуются оператором проектирования (23) следующие ГО:

$$A_1 = (\Sigma_1^+ + \Sigma_2^+)/\sqrt{2}, \quad B_2 = (\Sigma_1^+ - \Sigma_2^+)/\sqrt{2},$$

$$B_1 = (\Pi_{1,x} + \Pi_{2,x})/\sqrt{2}, \quad A_2 = (\Pi_{1,x} - \Pi_{2,x})/\sqrt{2},$$

$$A_1 = (\Pi_{1,y} + \Pi_{2,y})/\sqrt{2}, \quad B_2 = (\Pi_{1,y} - \Pi_{2,y})/\sqrt{2}.$$

В соответствии с этим и использованием формул (5), (6), (7) и (19) построена диаграмма уровней  $H_2CO_3$  (рис. 2), из которой следует, что образуется донорно-акцепторная связь  $\sigma$ -типа несвязывающими электронами  $3\Sigma^+(3A_1)$  молекулы  $CO$  и вакантной МО  $4A_1$  двух групп радикалов  $OH^-$ , а также дативные связи  $\pi$ -типа несвязывающими парами  $3B_1$  и  $3B_2$  двух групп  $OH^-$  и вакантными разрыхляющими МО  $2B_1$  и  $2B_2$  молекулы  $CO$ . Несвязывающие электронные пары МО  $1A_2$  и  $6A_1$  и вакантные  $4B_2$  и  $7A_1$  двух групп  $OH^-$  могут образовывать, соответственно, донорно-акцепторные и дативные связи с компонентами разных реакций. В донорно-акцепторном взаимодействии может участвовать также пара электронов МО  $3A_1$ , являющихся  $sp$ -гибридизированными МО  $2A_1$  молекулы  $CO$ . Однако образование этих связей блокируется атомами водорода.

Методами МО и теоретико-группового анализа получена генеалогия химических связей в  $CO_2, CO_3^{2-}, HCO_3^-, H_2CO_3$ , играющих существенную роль в обмене веществ в организмах человека и животных. При сочетании орбитали одного атома или фрагмента с  $n$  квазивырожденными ор-

биталями другого атома или фрагмента, что имеет место в  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , образуется  $n-1$  несвязывающих квазивырожденных состояний, ниже и выше которых располагаются связывающая и разрыхляющая орбитали соответственно. Реакционная способность указанных форм кислородных соединений углерода в процессах, протекающих в живых организмах, определяется наличием несвязывающих и локализованных на атомах кислорода МО, электронные пары которых обеспечивают донорно-акцепторные связи с другими компонентами реакций, тогда как первые вакантные МО участвуют в образовании дативных связей. Таким образом можно подбирать реагенты, например, ионы щелочных или некоторых переходных металлов, для катализа или ингибирования реакции карбоксилирования углекислоты.

**РЕЗЮМЕ.** Методами молекулярних орбіталей (МО) і теоретико-групового аналізу встановлено електронну структуру  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , реакційна здатність яких обумовлена електронними парами верхніх квазивироджених МО виду лінійних комбінацій групових орбіталей (ГО) атомних орбіталей (АО) кисню. Ці електронні пари реалізують донорно-акцепторні взаємодії в комплексо-кластеросполуках і біохімічних реакціях.

**SUMMARY.** By method of molecular orbitals (MO) and theoretical group analysis electron structure and reactivity of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Its reactivity is caused by presence of unshared electron pairs on high quasisingular MO linear combinations of group orbitals

(GO) of atomic orbitals (AO) of oxygen atoms. Donor-acceptor interactions in complex and cluster creation and biochemical reactions these electron pairs.

1. Гульєв М.Ф., Мельничук Д.А. Роль углекислоты в регуляции обмена веществ у гетеротрофных организмов. -Киев: Наук. думка, 1978.
2. Засуха В.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1974. -10, № 3. -С. 150—160.
3. Засуха В.А. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. -М.: Институт хим. физики АН СССР, 1971.
4. Волков С.В., Засуха В.А. Квантовая химия координационных конденсированных систем. -Киев: Наук. думка, 1985.
5. Пюльман Б., Пюльман А. Квантовая биохимия. -М.: Мир, 1965.
6. Засуха В.А. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. -Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1991.
7. Засуха В.А., Шпак А.П., Трачевский В.В., Урубкова Е.В. // Журн. структур. химии. -2005. -46, № 3. -С. 405—415.
8. Khirunenko L.I., Zasukha V.A., Potosov Yu.V., Sosnin M.G. // Phys. B. -2001. -308—310. -P. 301—308.
9. Zasukha V.A., Volkov S.V. // J. Quant. Chem. -1979. -16. -P. 761—767; 1985. -28. -P. 17—26; 1986. -29. -P. 1815—1824.
10. Zasukha V.A. // J. Phys. C.: Sol. St. Phys. -1987. -20. -P. 1925—1935.
11. Zasukha V.A. // Chem. Phys. Lett. -1988. -144. -P. 382—386; 1990. -167. -P. 94—100.
12. Засуха В.А. // Опт. и спектр. -1990. -69, № 4. -С. 334—336; 1987. -63, № 6. -С. 1305—1310; 1989. -66, № 5. -С. 109—118.
13. Засуха В.А. // Физика тв. тела. -1990. -32, № 11. -С. 3342—3348.
14. Засуха В.А. // Хим. физика. -1988. -7, № 10. -С. 1353—1358; 1991. -10, № 3. -С. 369—377; 1993. -12, № 12. -С. 1621—1625.

Национальный аграрный университет, Киев

Поступила 20.05.2005

УДК 532.783 : 541.48

Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук, Л.С. Судовцова, Д.В. Былина \*

## МЕЗОМОРФИЗМ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ АЛКАНОАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Исследованы мезоморфное поведение и спектры электронного поглощения в видимом диапазоне длин волн изотропных расплавов, мезофаз и стекол алканонатных систем, содержащих ионы переходных металлов Со (II), Ni (II) и Cu (II) в зависимости от среднего катионного потенциала системы, длины алканонатной цепи аниона и температуры.

\* Т.А. Мирная — докт. хим. наук (1998), Г.Г. Яремчук — канд. хим. наук (1996), работают с С.В. Волковым с 1991 г.; Л.С. Судовцова — канд. хим. наук (2004), работает с С.В. Волковым с 2000 г.; Д.В. Былина — аспирант (2001).

© Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук, Л.С. Судовцова, Д.В. Былина, 2005