



# *Перициклические реакции 2*

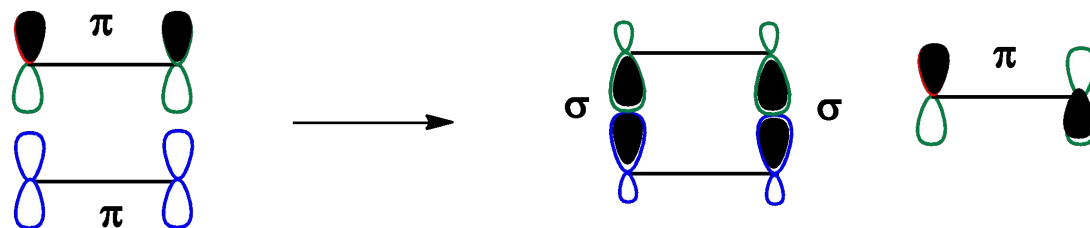
В. А. Бакулев

Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н.  
Ельцина,  
г. Екатеринбург. E-mail: [v.a.bakulev@urfu.ru](mailto:v.a.bakulev@urfu.ru)

# СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ВОЗМУЩЕННЫХ ОРБИТАЛЕЙ

## И МЕТОД

- Рассматриваются лишь эскизы молекулярных орбиталей с произвольным, практически всегда одинаковым вкладом разных АО в данную МО (если этот вклад не нулевой).



Для использования метода необходимо:

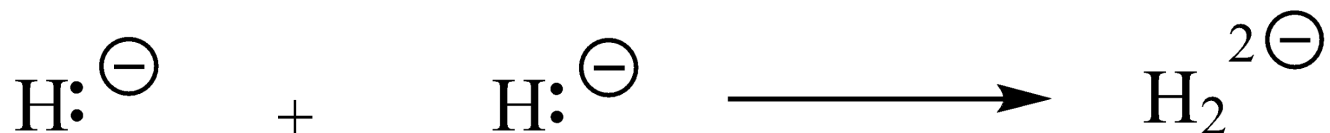
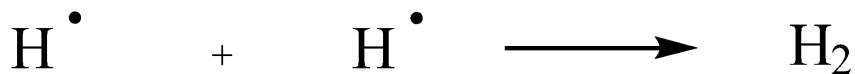
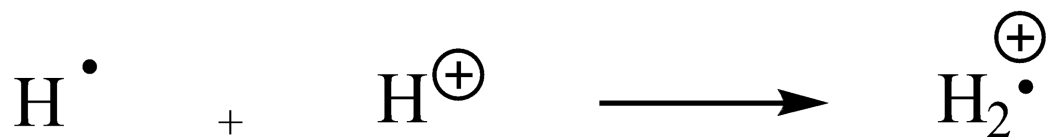
- нарисовать эскизы молекулярных орбиталей;
- определить их симметрию;
- расположить молекулярные орбитали по оси энергии.
- Для сопряженных  $\pi$ -систем это можно сделать практически всегда, а поскольку большинство перicyклических реакций – это реакции сопряженных  $\pi$ -систем, то метод оказался очень удобным для объяснения основных особенностей превращений такого типа.

# *Теория возмущений молекулярных орбиталей*

- Основной вопрос, на который отвечает теория ВМО:
- как будет изменяться энергия системы (повысится или понизится) в том случае, если две молекулы начнут сближаться на расстояние меньше, чем ван-дер-ваальсовские радиусы. Это изменение энергии является определяющим фактором для осуществления превращения:
- если энергия системы повышается, молекулы расходятся, а если понижается, то происходит реакция.
- Следует отметить, что в теории ВМО не рассматривается весь путь от реагентов через переходное состояние к продуктам. Смысл термина «реакционная способность» в этой теории заключается в том, что способность молекул вступать в реакцию определяется их собственными структурными свойствами.
- Реакция рассматривается только в самый начальный момент ее развития. В этот момент реагент испытывает малые возмущения со стороны другого реагента. Малым возмущениям соответствуют малые изменения энергии, которые представляются как расщепление первичных уровней энергии.

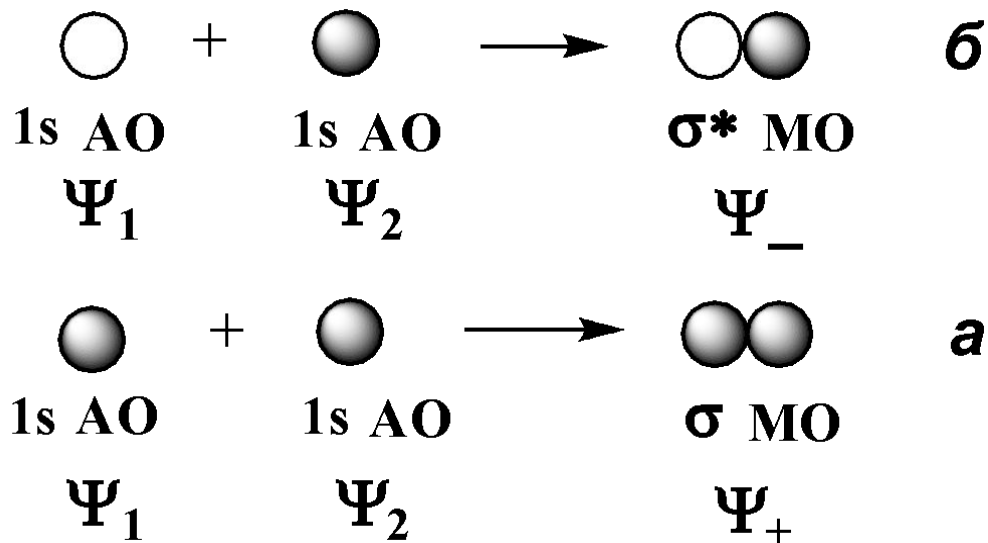
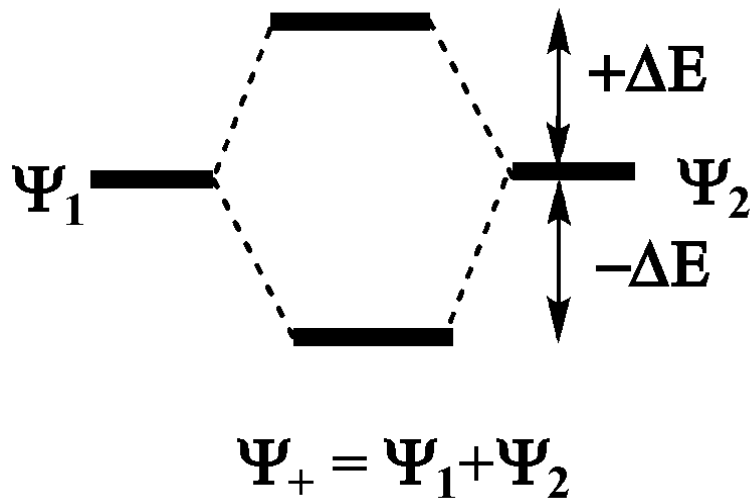
- Предполагается, что при перекрывании орбиталей реагирующих молекул две (или большее число) первоначально невозмущенные (базисные) орбитали взаимодействуют таким образом, что это приводит к образованию двух новых возмущенных орбиталей. Одна из двух новых орбиталей имеет более низкую, а другая – более высокую энергию, чем базисные орбитали. **Следует отметить, что эти две возмущенные орбитали не являются орбиталями продукта реакции, а соответствуют слабому комплексу между двумя молекулами. Комплекс образуется на ранней стадии реакции и его можно рассматривать как пару сближенных друг с другом молекул.** Такой комплекс называют «супермолекулой». В «супермолекуле» каждый из составляющих ее партнеров практически сохраняет свойства изолированной молекулы.
- Рассмотрим, как происходит формирование новых орбиталей в следующих простых реакциях:
- а) объединение двух протонов в «молекулу»  $\text{H}_2^{2+}$  (реакция чисто гипотетическая),

- а) объединение двух протонов в «молекулу»  $\text{H}_2^{2+}$  (реакция чисто гипотетическая),  
 б) образование катион-радикала из атома водорода и протона,  
 в) образование молекулярного водорода из атомов или из гидрид-иона и протона,  
 г) образование анион-радикала из атома водорода и гидрид-иона,  
 д) объединение двух гидрид-ионов в дианион водорода (реакция гипотетическая)

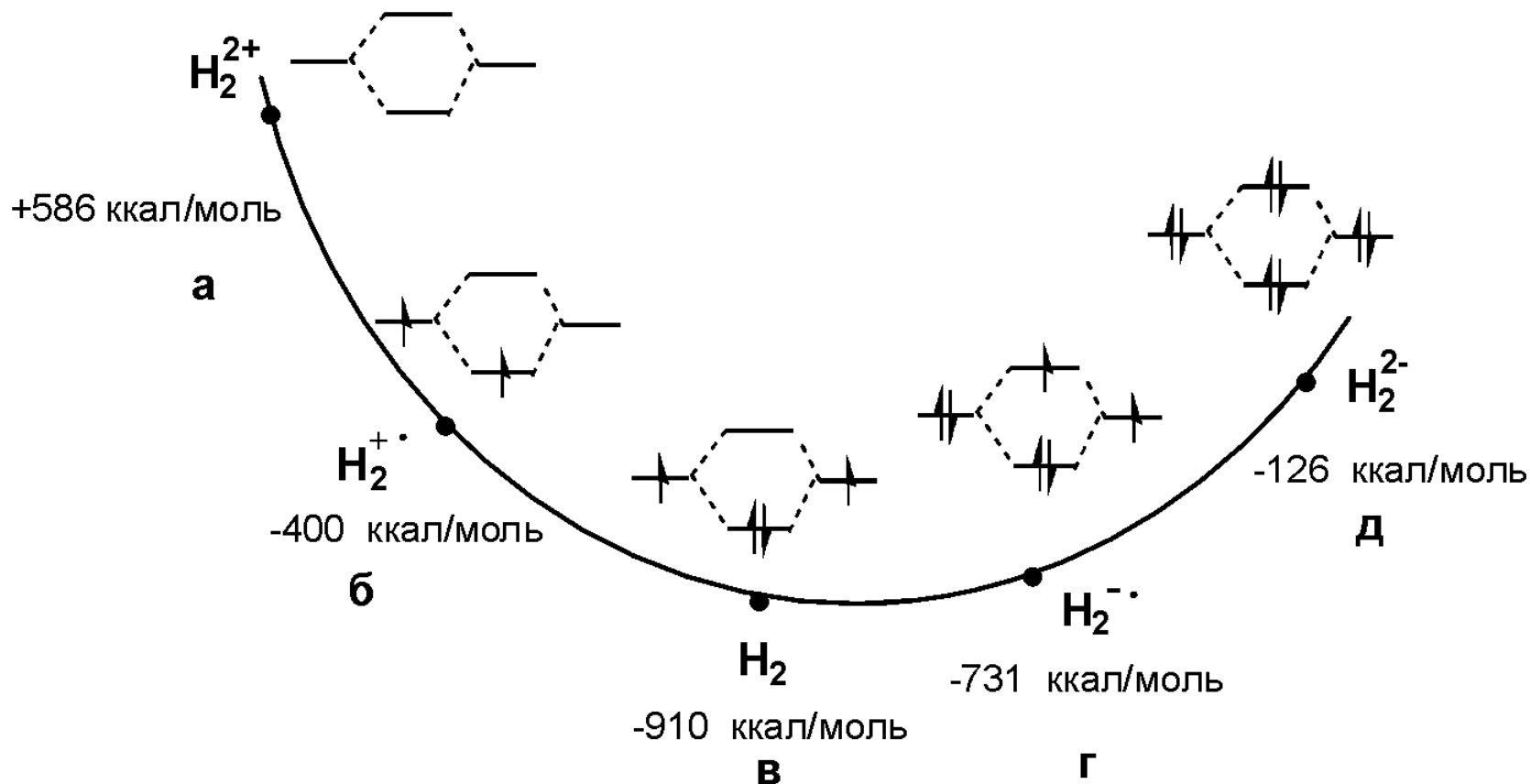


- Во всех этих случаях сближающиеся частицы имеют по одной  $1s$ -атомной орбитали ( $1s$ -АО). Согласно теории возмущения, при достаточном сближении частиц происходит перекрывание  $1s$  АО. Из этих двух  $1s$  АО образуются две новые «возмущенные» орбитали, одна из которых лежит ниже базисных атомных  $1s$ -АО, а вторая – выше базисных атомных  $1s$ -орбиталей.
- Нижняя возмущенная МО образуется путем перекрывания в фазе (положительная интерференция), и амплитуда волновой функции в пространстве между ядрами возрастает (рис. 2). Эта  $\sigma$ -МО называется **связывающей**.
- Верхняя возмущенная МО образуется путем вычитания волновых функций, т. е. путем их перекрывания в противофазе (отрицательная интерференция), и амплитуда волновой функции на середине межъядерной линии равна нулю.
- Эта  $\sigma$ -МО называется **антисвязывающей** или **разрыхляющей** (обозначается  $\sigma^*$ ).

# Взаимодействие орбиталей в фазе (а) и в противофазе (б)



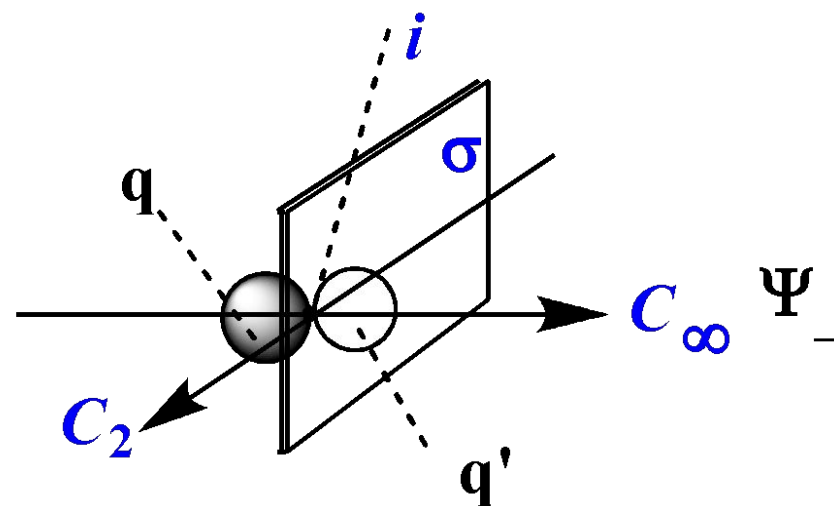
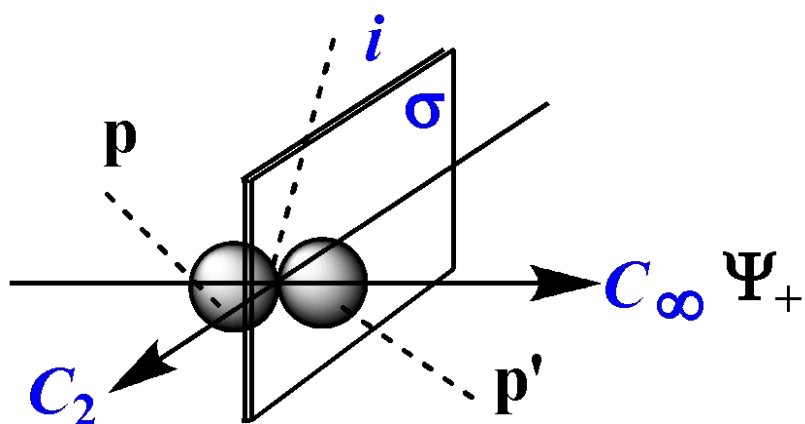
Заселим возмущенные (молекулярные) орбитали электронами.  
 Рассмотрим заселение возмущенных молекулярных орбиталей электронами для реакций **а** – **д**. На каждой орбитали может быть 0, 1 или 2 электрона.



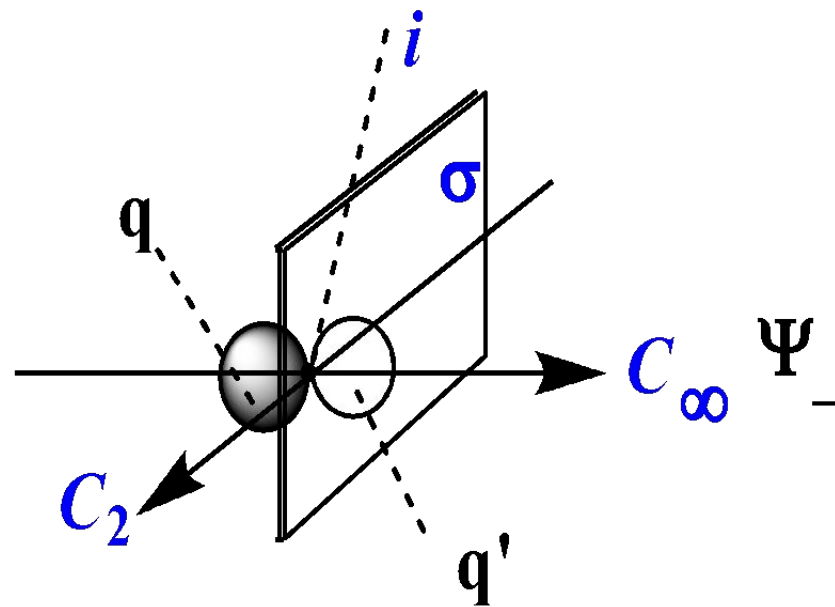
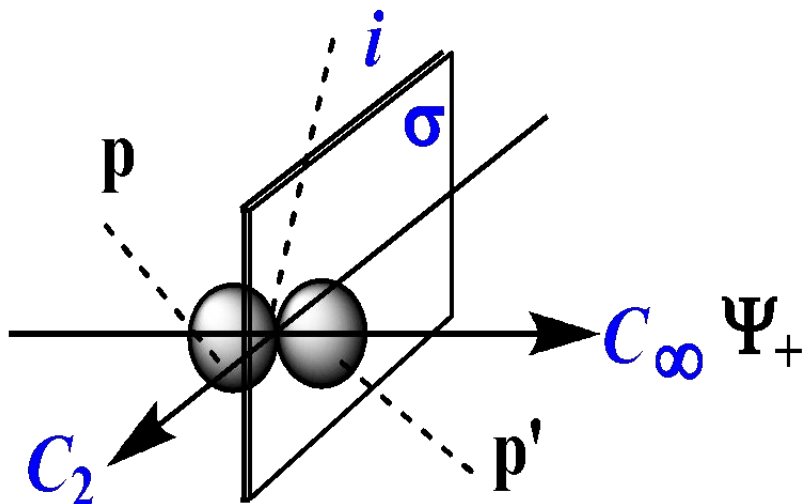


Кроме различия в полной энергии орбитали  $\Psi_+$  и  $\Psi_-$  различаются **симметрией** (рис. 4). Симметрия орбиталей является очень важным свойством МО.

Рассмотрим эскизы орбиталей  $\Psi_+$  и  $\Psi_-$  для молекулы  $\text{H}_2$ . Обе орбитали имеют одинаковые элементы симметрии: зеркальную плоскость  $\sigma$ , центр инверсии  $i$ , ось второго порядка  $C_2$  и ось бесконечного порядка  $C_\infty$ .

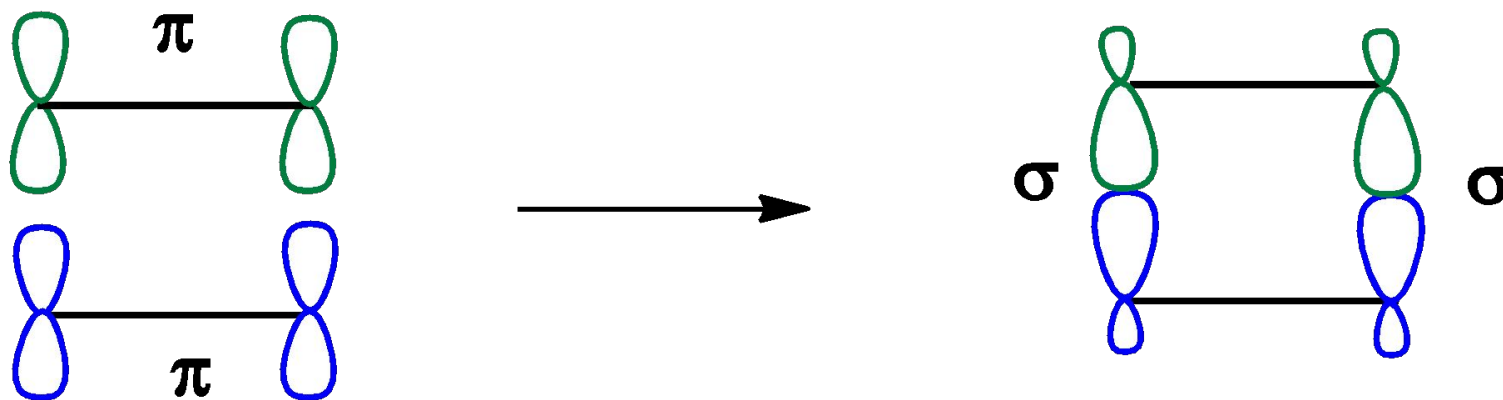


В отношении операций симметрии  $C_\infty$  обе орбитали являются симметричными (S). Но орбиталь  $\Psi_+$  симметрична также в отношении операций  $\sigma$ ,  $C_2$  и  $i$ , а орбиталь  $\Psi_-$  в отношении этих операций симметрии антисимметрична (A). Если есть зеркальная плоскость симметрии, то всегда будут  $C_2$  и  $i$ . Оставим лишь один элемент  $\sigma$ . При отражении в этой плоскости точка  $p$  орбитали  $\Psi_+$  превращается в точку  $p'$ . Точка  $p'$  физически неотличима от точки  $p$  в том смысле, что электронная плотность в обеих точках одинакова (если на  $\Psi_+$  есть электрон). Если орбиталь  $\Psi_-$  заселена, как в случае реакций **г** и **д**, то электронная плотность в точке  $q'$  будет абсолютно такой же, как в точке  $q$ . Отличие  $\Psi_+$  и  $\Psi_-$  будет состоять лишь в симметрии.



## Взаимодействие перициклических орбиталей

- Рассмотрим реакцию димеризации этилена, т. е. реакцию двух  $\pi$ -систем, приводящую к циклобутану (рис. 5). Орбитали двух  $\pi$ -связей превращаются в орбитали двух  $\sigma$ -связей. Эти орбитали называются **перициклическими орбиталями** и только они рассматриваются при анализе реакции, а другие (соответствующие  $\sigma$ -связям этилена и горизонтальным  $\sigma$ -связям циклобутана) не учитываются, так как в реакции не участвуют.



- Перициклические орбитали – это орбитали образующихся и разрывающихся связей.
- Возможность осуществления реакции при сближении двух молекул этилена связана с теми изменениями орбитальной энергии каждой молекулы, которые происходят при этом. К взаимодействию двух молекулярных орбиталей применимы все те же правила, что и к взаимодействию двух атомных орбиталей.
- Из двух взаимодействующих базисных молекулярных орбиталей получаются две новые возмущенные молекулярные орбитали.
- При этом возможны два варианта возмущения в зависимости от энергий базисных молекулярных орбиталей:
- Базисные молекулярные орбитали имеют одинаковую энергию (рис. 6, а).
- При возмущении таких молекулярных орбиталей образуются две новые возмущенные орбитали, причем
- $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  – базисные молекулярные орбитали;
- $\Psi_+$  и  $\Psi_-$  – возмущенные молекулярные орбитали «супермолекулы».

$$\left. \begin{aligned} \Psi_+ &= \Psi_1 + \Psi_2, \\ \Psi_- &= \Psi_1 - \Psi_2 (\equiv \Psi_2 - \Psi_1), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

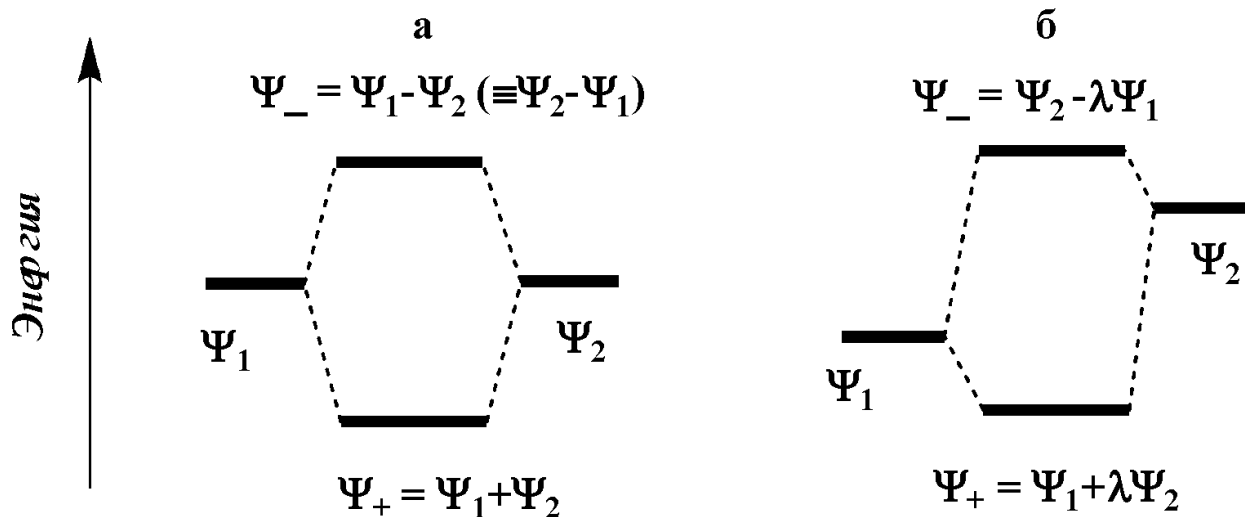
Возмущение, описываемое уравнениями (1), называется возмущением первого порядка.

Базисные молекулярные орбитали имеют разную энергию (рис. 6, б). При возмущении таких молекулярных орбиталей образуются две новые возмущенные орбитали, причем

$$\left. \begin{aligned} \Psi_+ &= \Psi_1 + \lambda \Psi_2, \\ \Psi_- &= \Psi_1 - \lambda \Psi_2, \quad 0 < \lambda < 1, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

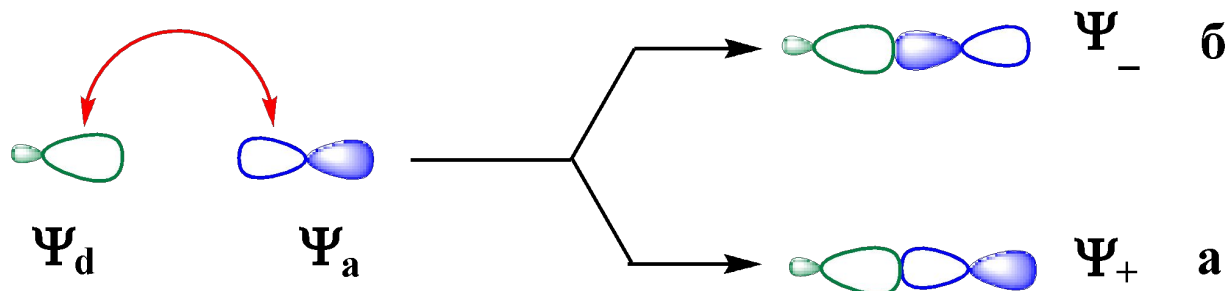
где  $\Psi_1$  – базисная молекулярная орбиталь с более низкой энергией;  $\Psi_2$  – базисная молекулярная орбиталь с более высокой энергией.

Важно, что чем больше разность энергий между  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ , тем меньше возмущение при одинаковом перекрытии ( $\lambda \rightarrow 0$ ). При возмущении второго порядка и образовании возмущенной орбитали  $\Psi_+$  базисная молекулярная орбиталь  $\Psi_2$  подмешивается к базисной молекулярной орбитали  $\Psi_1$  (с коэффициентом  $\lambda$ ), а при образовании  $\Psi_-$  базисная молекулярная орбиталь  $\Psi_1$  подмешивается к базисной молекулярной орбитали  $\Psi_2$  (также с коэффициентом  $\lambda$ ). Другими словами,  $\Psi_+$  – это в основном  $\Psi_1$ , а  $\Psi_-$  – в основном  $\Psi_2$ .



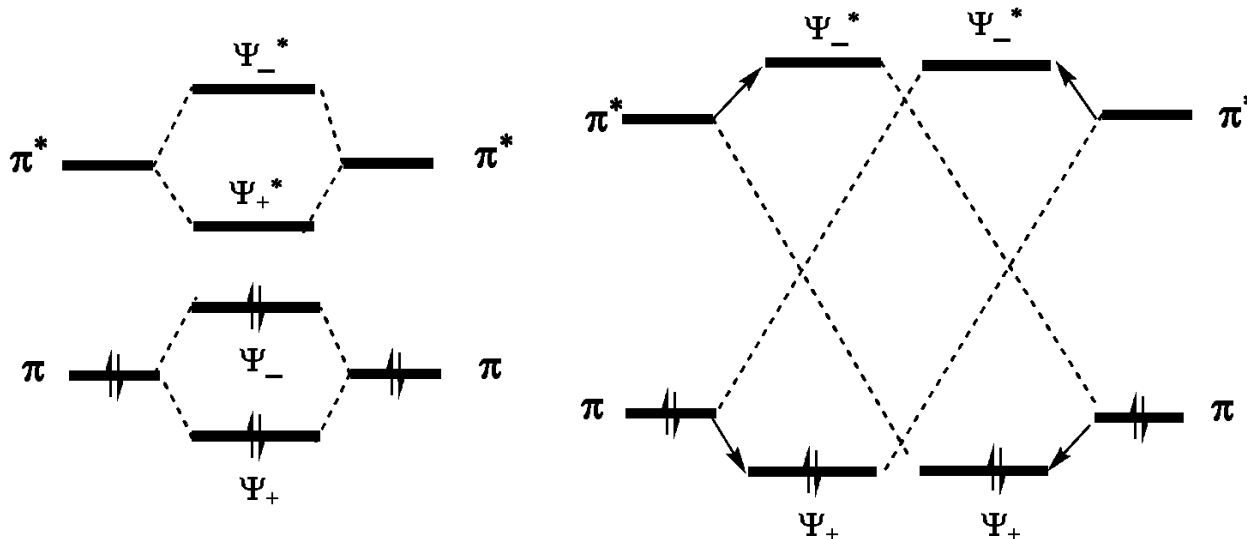
### 1. Правила образования возмущенных орбиталей

**2. Правило 1.** При образовании возмущенной нижней орбитали базисные орбитали объединяются с одинаковыми знаками, и в районе их взаимодействия будет **связывание** (рис. 7, а). При образовании возмущенной верхней орбитали базисные орбитали объединяются с разными знаками и в результате будет **антисвязывание**



- **Правило 2.** Если возмущенные орбитали имеют разную энергию, возмущение приводит к тому, что энергия орбиталей, первоначально имеющих более низкую энергию, еще более понижается, а энергия орбиталей, имеющих первоначально более высокую энергию, еще более повышается. Такие изменения энергии наиболее выражены при максимальном перекрывании орбиталей и менее выражены при значительном различии между энергиями взаимодействующих орбиталей.
- **Правило 3.** Орбиталь с первоначально более низкой энергией изменяется при частичном взаимодействии с орбиталью, которая имеет более высокую энергию, связывающим образом (в фазе). Орбиталь с первоначально более высокой энергией изменяется при частичном воздействии орбитали с низкой энергией антисвязывающим образом (в противофазе). В каждом случае взаимодействие тем лучше, чем больше перекрывание орбиталей, и тем меньше, чем больше начальная разница в энергии взаимодействующих орбиталей.
- Применим эти правила к взаимодействию двух молекул этилена. В методе ВМО рассматривается лишь начальная стадия реакции, а продукт реакции не анализируется. Необходимо определить, будет ли стабильной «супермолекула»  $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$  по сравнению с парой молекул реагентов  $2\text{CH}_2=\text{CH}_2$ .

- Под «супермолекулой» подразумевается тесная пара, состоящая из двух молекул этилена, в которой молекулы сближены настолько, что перекрывание  $\pi$ -орбиталей становится заметным.
- В «супермолекуле»  $\pi$ -орбитали двух молекул этилена рассматриваются в том состоянии, в каком они были в изолированных молекулах. Таким образом, конфигурация «супермолекулы» соответствует не переходному состоянию, в котором четыре  $p$ -АО частично перегибридизованы для превращения в  $sp^3$ -гибридные орбитали циклобутана, а самому началу реакции, когда перегибридизация еще не реализовалась и  $\pi$ -связи двух молекул этилена только начинают возмущать друг друга.
- В случае димеризации этилена перициклические орбитали – это  $\pi$ - и  $\pi^*$ -молекулярные орбитали. При взаимодействии между этими двумя  $\pi$ -молекулярными орбиталями будет наблюдаться возмущение первого порядка (см. рис. 8, а), а при взаимодействии между двумя  $\pi$ -молекулярными орбиталями или двумя  $\pi^*$ -молекулярными орбиталями – возмущение второго порядка (рис. 8, б).





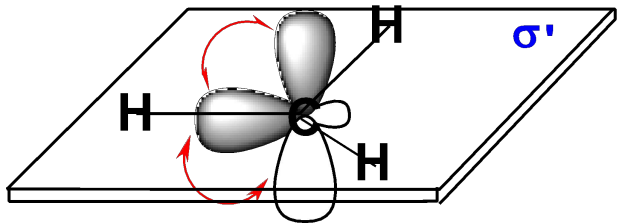
# Симметрия молекулярных орбиталей

## 2.2.1. Точечные группы симметрии

- Операции симметрии, которые будут рассмотрены, таковы, что, по крайней мере, одна точка объекта остается неподвижной. Такие операции называются точечными, а неподвижная точка, которая не меняет положения при всех точечных операциях симметрии объекта, – это центр тяжести объекта, в котором пересекаются все оси и плоскости симметрии.
- Каждой операции симметрии соответствует определенный элемент симметрии.
- 
- ***Элементом симметрии называется геометрическое место точек, остающихся неподвижными при данной операции симметрии.***
- Основными элементами симметрии являются:
- собственные оси вращения, которые имеют символ  $C_n$ , (n-порядок оси, означающий, что поворот молекулы на угол  $2\pi/n$  приводит к структуре, неотличимой от первоначальной);
- несобственные оси вращения, или зеркально-поворотные оси ( $S_n$ );
- зеркальные плоскости симметрии  $\sigma$ , делящие молекулу пополам так, что одна половина является зеркально-симметричной другой половине;
- центр инверсии (i);
- тождественное преобразование (E).

- **Собственная ось симметрии.** Все молекулы имеют ось  $C_1$ , поскольку в любом случае поворот на  $360^\circ$  возвращает молекулу в исходное состояние. Следовательно, операция  $C_1$  эквивалентна операции идентичности ( $C_1 \equiv E$ ).
- **Несобственная ось симметрии.** Простейшая зеркально-поворотная ось  $S_1$  эквивалентна перпендикулярной ей плоскости симметрии ( $S_1 \equiv \sigma$ ). Зеркально-поворотные оси более высокого порядка ( $S_n$ ) можно рассматривать как комбинацию вращения на угол  $2\pi/n$  с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси вращения.
- **Симметрия – это основа теории МО.** При операции симметрии произвольно выбранная точка внутри молекулы превращается в новую точку. Если они эквивалентны, то физическое состояние молекулы остается неизменным. В рамках теории МО этот вывод означает, что  $\Psi^2$ , описывающая электронную плотность, должна быть в обеих точках одинаковой. Другими словами, функция  $\Psi^2$  должна обладать всеми элементами симметрии молекулы. Если рассматривается молекула с несколькими элементами симметрии, то распределение электронов ( $\Psi^2$ ) на каждой молекулярной орбитали не должно меняться при всех операциях симметрии, которые могут быть произведены с точечной группой симметрии самой молекулы (т. е. с ядерным остовом). Только в этом случае молекулярно-орбитальное описание будет соответствовать реальному объекту.

Взаимодействовать могут только орбитали одинаковой симметрии. Рассмотрим, возможно ли взаимодействие пустой  $p$ -орбитали катиона  $\text{CH}_3^+$  с орбиталями связей С–Н. Катион  $\text{CH}_3^+$  плоский и имеет плоскость симметрии  $\sigma'$ , относительно которой пустая  $p$ -орбиталь антисимметрична, а орбитали СН-связей симметричны



Взаимодействие возможно только в том случае, если происходит перекрывание орбиталей. Степень перекрывания находят вычислением произведений двух орбитальных функций в каждой точке области перекрывания и суммированием по всем точкам. Из рис. 9 видно, что суммы этих произведений для точек над и под плоскостью  $\sigma'$  сокращаются и перекрывание равно нулю. Это значит, что взаимодействия нет.

Нет необходимости во всех случаях рассматривать каждую конкретную молекулу, которая может быть довольно сложной. Пользуясь правилом отбора по симметрии, можно получить быстрый и однозначный ответ:

1) симметрия молекулярных орбиталей разная, перекрывание нулевое, взаимодействие отсутствует;

2) симметрия молекулярных орбиталей одинаковая, перекрывание не равно нулю, взаимодействие происходит.