



Перициклические реакции 2

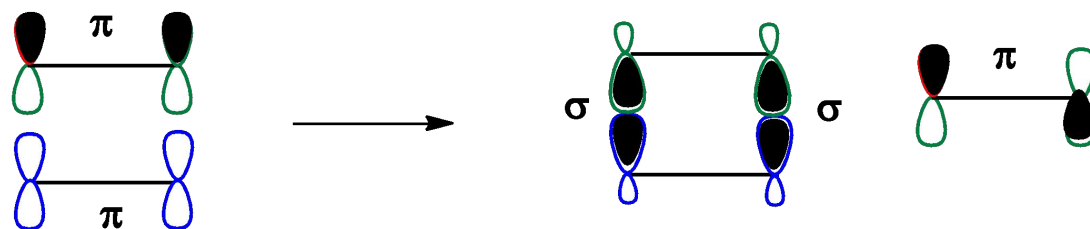
В. А. Бакулев

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

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:

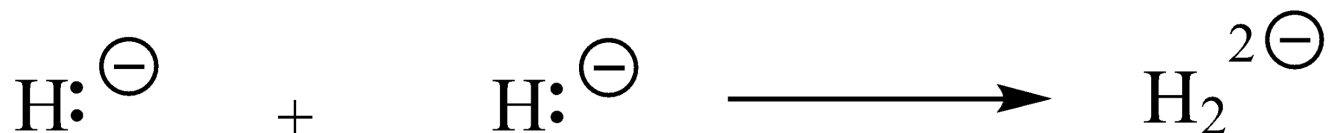
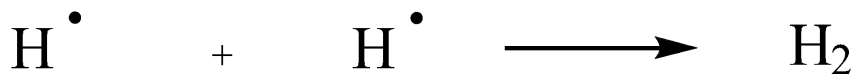
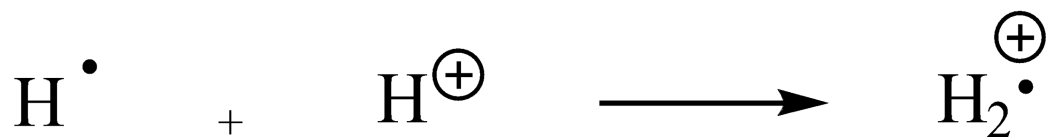
- нарисовать эскизы молекулярных орбиталей;
- определить их симметрию;
- расположить молекулярные орбитали по оси энергии.
- Для сопряженных π -систем это можно сделать практически всегда, а поскольку большинство перicyклических реакций – это реакции сопряженных π -систем, то метод оказался очень удобным 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.

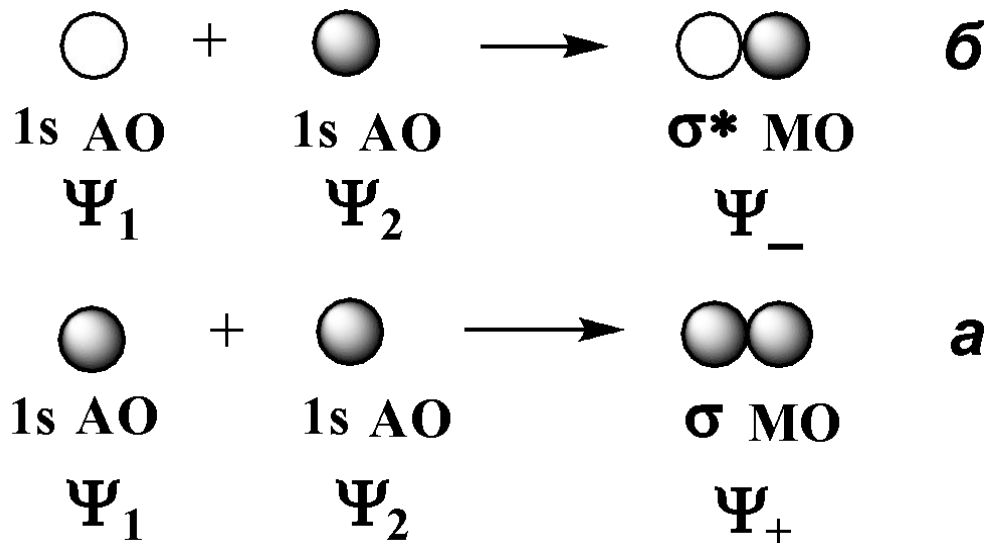
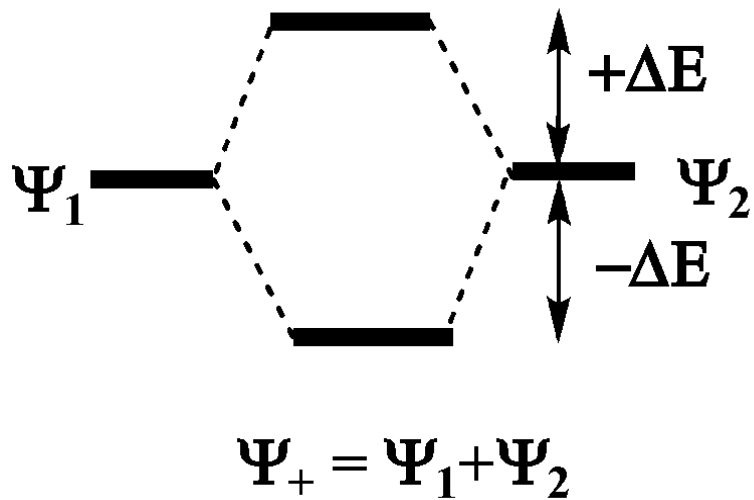
- Предполагается, что при перекрывании орбиталей реагирующих молекул две (или большее число) первоначально невозмущенные (базисные) орбитали взаимодействуют таким образом, что это приводит к образованию двух новых возмущенных орбиталей. Одна из двух новых орбиталей имеет более низкую, а другая – более 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» H_2^{2+} (реакция чисто гипотетическая),

- а) объединение двух протонов в «молекулу» 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)

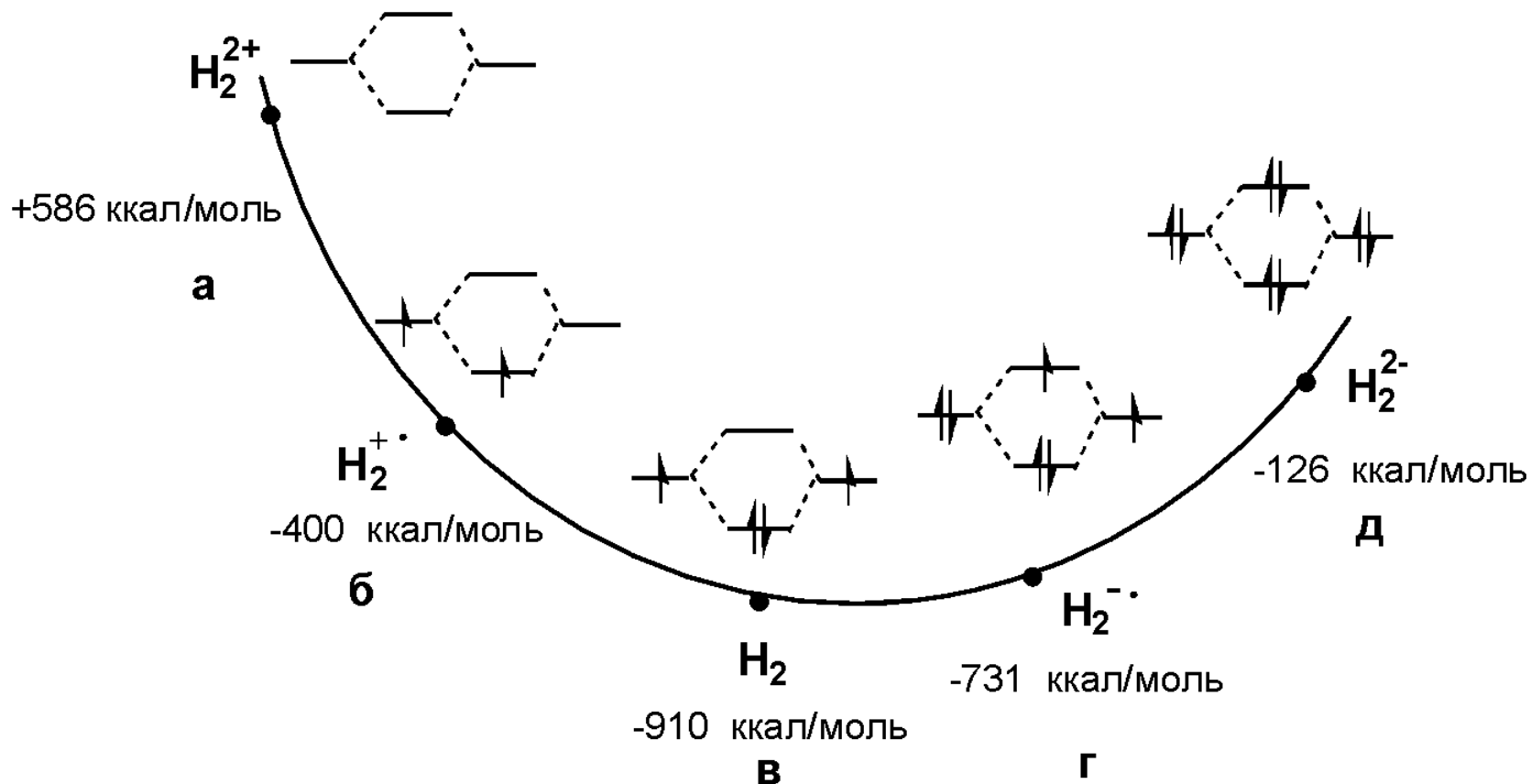


- Во всех этих случаях сближающиеся частицы имеют по одной $1s$ -атомной орбитали ($1s$ -АО). Согласно теории возмущения, при достаточном сближении частиц происходит перекрывание $1s$ АО. Из этих двух $1s$ АО образуются две новые «возмущенные» орбитали, одна из которых лежит ниже базисных атомных $1s$ -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 σ -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 σ -МО называется **антисвязывающей** или **разрыхляющей** (обозначается σ^*).

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

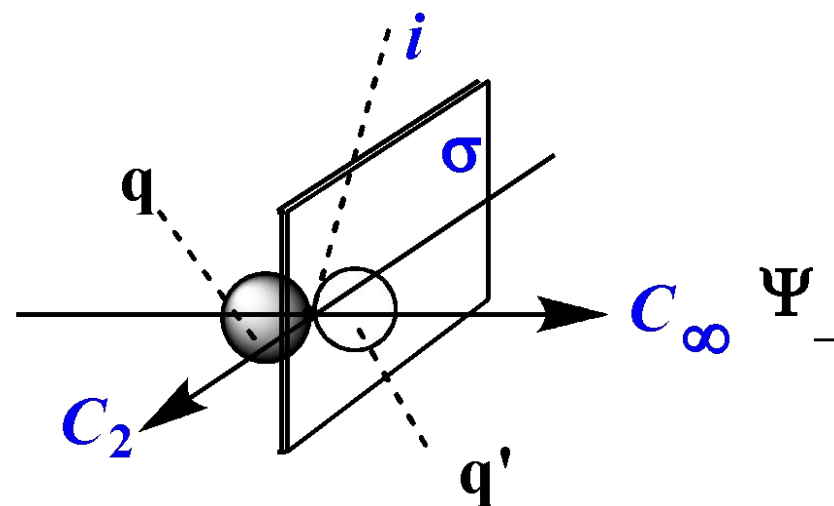
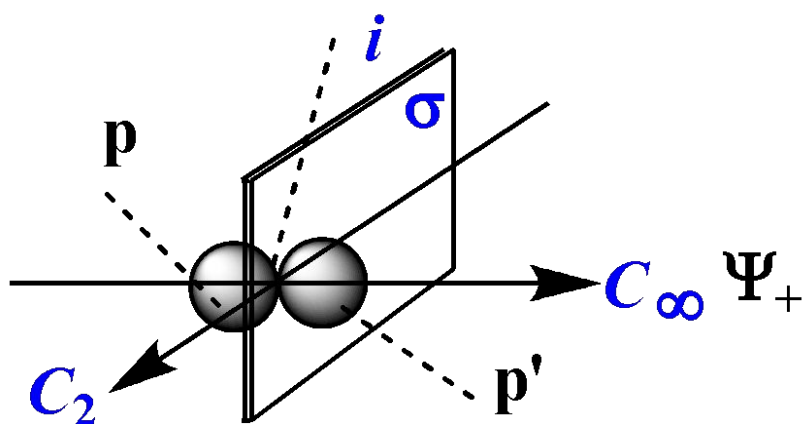


Заселим возмущенные (молекулярные) орбитали электронами.
 Рассмотрим заселение возмущенных молекулярных орбиталей электронами для реакций а – д. На каждой орбитали может быть 0, 1 или 2 электрона.

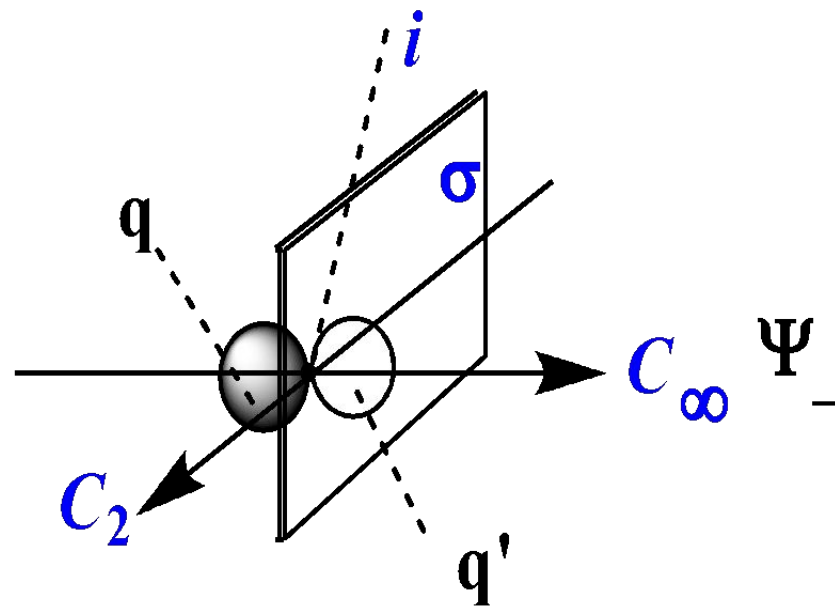
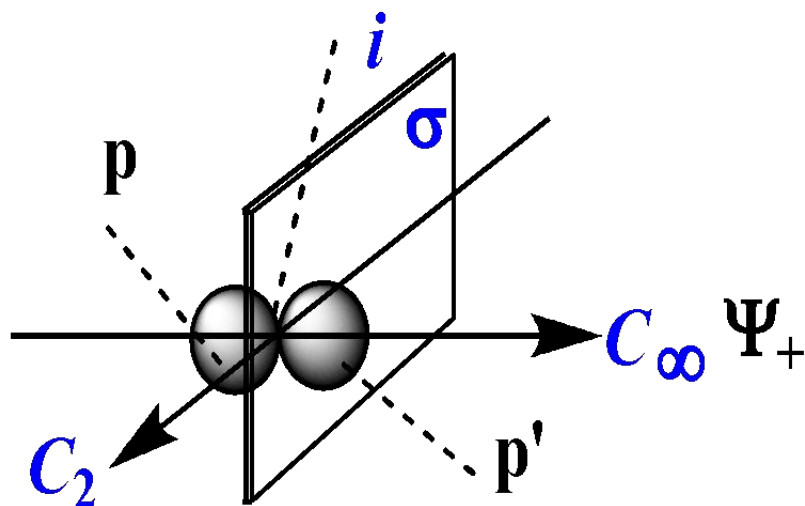


Кроме различия в полной энергии орбитали Ψ_+ и Ψ_- различаются **симметрией** (рис. 4). Симметрия орбиталей является очень важным свойством МО.

Рассмотрим эскизы орбиталей Ψ_+ и Ψ_- для молекулы H_2 . Обе орбитали имеют одинаковые элементы симметрии: зеркальную плоскость σ , центр инверсии i , ось второго порядка C_2 и ось бесконечного порядка C_∞ .

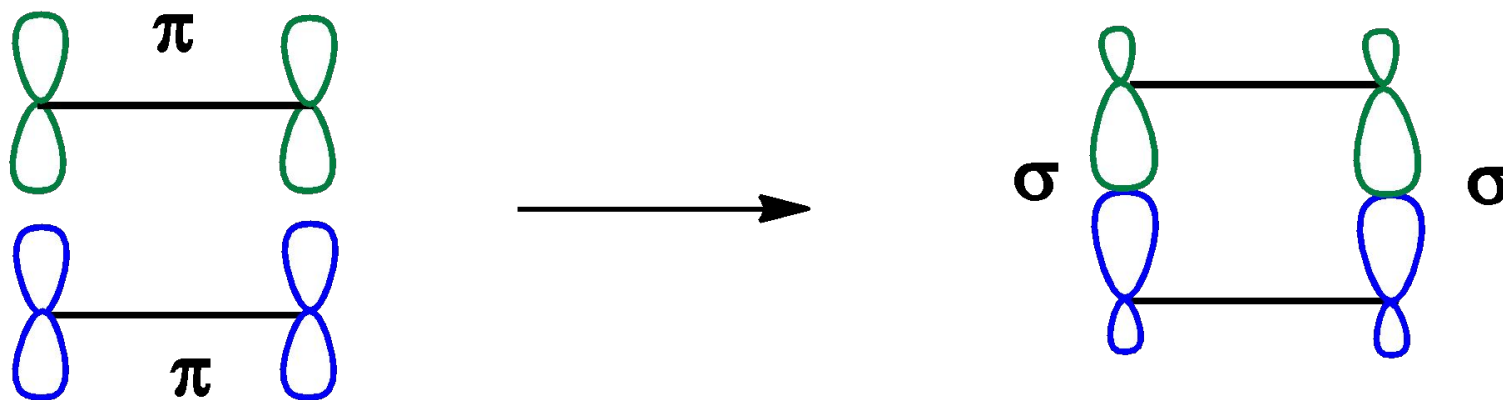


В отношении операций симметрии C_∞ обе орбитали являются симметричными (S). Но орбиталь Ψ_+ симметрична также в отношении операций σ , C_2 и i , а орбиталь Ψ_- в отношении этих операций симметрии антисимметрична (A). Если есть зеркальная плоскость симметрии, то всегда будут C_2 и i . Оставим лишь один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



Взаимодействие перициклических орбиталей

- Рассмотрим реакцию димеризации этилена, т. е. реакцию двух π -систем, приводящую к циклобутану (рис. 5). Орбитали двух π -связей превращаются в орбитали двух σ -связей. Эти орбитали называются **перициклическими орбиталями** и только они рассматриваются при анализе реакции, а другие (соответствующие σ -связям этилена и горизонтальным σ -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
- Ψ_1 и Ψ_2 – базисные молекулярные орбитали;
- Ψ_+ и Ψ_- – возмущенные молекулярные орбитали «супермолекулы».

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

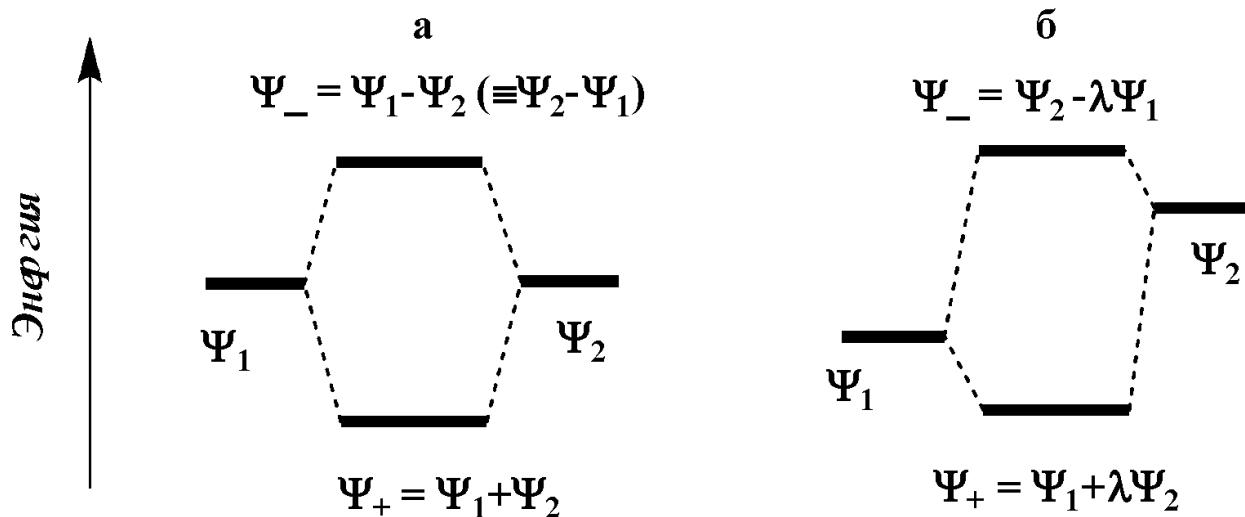
Возмущение, описываемое уравнениями (1), называется возмущением первого порядка.

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

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

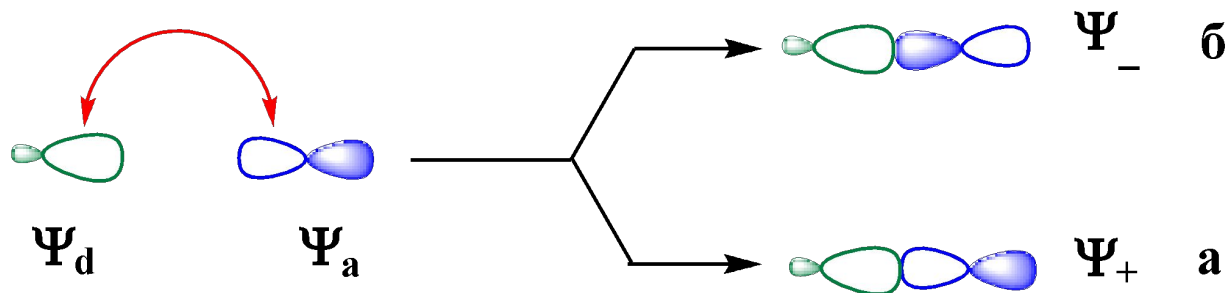
где Ψ_1 – базисная молекулярная орбиталь с более низкой энергией; Ψ_2 – базисная молекулярная орбиталь с более высокой энергией.

Важно, что чем больше разность энергий между Ψ_1 и Ψ_2 , тем меньше возмущение при одинаковом перекрытии ($\lambda \rightarrow 0$). При возмущении второго порядка и образовании возмущенной орбитали Ψ_+ базисная молекулярная орбиталь Ψ_2 подмешивается к базисной молекулярной орбитали Ψ_1 (с коэффициентом λ), а при образовании Ψ_- базисная молекулярная орбиталь Ψ_1 подмешивается к базисной молекулярной орбитали Ψ_2 (также с коэффициентом λ). Другими словами, Ψ_+ – это в основном Ψ_1 , а Ψ_- – в основном Ψ_2 .



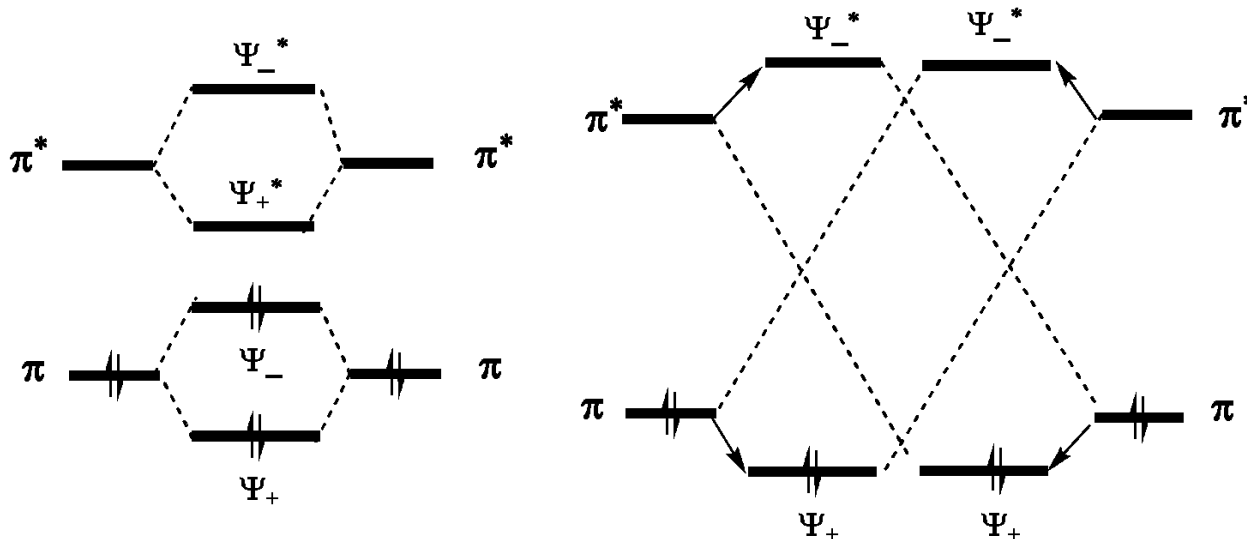
1. Правила образования возмущенных орбиталей

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 π -орбиталей становится заметным.
- В «супермолекуле» π -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 π -связи двух молекул этилена только начинают возмущать друг друга.
- В случае димеризации этилена перициклические орбитали – это π - и π^* -молекулярные орбитали. При взаимодействии между этими двумя π -молекулярными орбиталями будет наблюдаться возмущение первого порядка (см. рис. 8, а), а при взаимодействии между двумя π -молекулярными орбиталями или двумя π^* -молекулярными орбиталями – возмущение второго порядка (рис. 8, б).



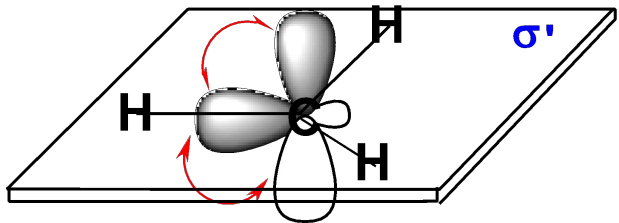
Симметрия молекулярных орбиталей

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 σ , 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° 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 Ψ^2 , описывающая электронную плотность, должна быть в обеих точках одинаковой. Другими словами, функция Ψ^2 должна обладать всеми элементами симметрии молекулы. Если рассматривается молекула с несколькими элементами симметрии, то распределение электронов (Ψ^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 CH_3^+ с орбиталями связей С–Н. Катион CH_3^+ плоский и имеет плоскость симметрии σ' , 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 σ' 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.