

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

**Учебно-научный и инновационный комплекс
"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"**

Старостина Т.И., Зиновьева Т.И.

ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ОРБИТАЛЬНАЯ СИММЕТРИЯ

Электронное учебное пособие

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса

Учебные дисциплины: «Органическая химия»

Специальности, направления: Направление подготовки 020100 «Химия», специальности 020101 «Химия», 020801 «Экология», 240306 «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники»

Нижегород
2010

ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ОРБИТАЛЬНАЯ СИММЕТРИЯ.
Старостина Т.И., Зиновьева Т.И. Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 53с.

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса.

В данном учебном пособии рассмотрен особый тип реакций – перициклические реакции, протекающие без образования промежуточных реакционных частиц. Дана классификация этих реакций, и рассмотрены возможности протекания их термическим или фотохимическим путем с помощью методов анализа орбитальной симметрии, а именно, метода граничных орбиталей, метода корреляционных диаграмм, с использованием концепции «переходного ароматического состояния», а также правил Вудворда-Гофмана. Рассмотрены также вопросы построения и симметрии молекулярных орбиталей некоторых полиенов. Приведены контрольные вопросы для самостоятельной работы студентов.

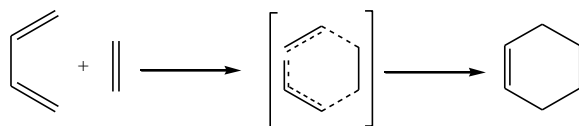
Электронное учебное пособие предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия», 020801 «Экология», 240306 «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники», изучающих курс «Органическая химия», а также может быть полезно аспирантам кафедры органической химии.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. Теория химической связи (Электронная теория)	5
2. Молекулярные орбитали (МО)	9
3. Энергия связывающего и разрыхляющего взаимодействия	11
4. Построение молекулярных орбиталей и их симметрия	13
5. Классификация перicyклических (согласованных) реакций	19
6. Метод граничных орбиталей	20
7. Метод корреляционных диаграмм	28
8. Концепция «ароматического переходного состояния»	36
9. Общее правило Вудворда-Гофмана для перicyклических реакций	41
Задачи для самостоятельной работы	51
Литература	52

ВВЕДЕНИЕ

В органической химии все реакции принято разделять на два больших класса в зависимости от характера промежуточного соединения (интермедиата) – гомолитические или гетеролитические реакции. Однако существует группа реакций ненасыщенных соединений, которые нельзя отнести ни к одному из этих двух классов. Интермедиаты в этих реакциях не образуются, а в процессе реакции происходит перераспределение электронов в 4-х или 6-тицентровом переходном состоянии. Поэтому они классифицируются как согласованные (одностадийные) процессы. Например, хорошо известная реакция Дильса-Альдера:

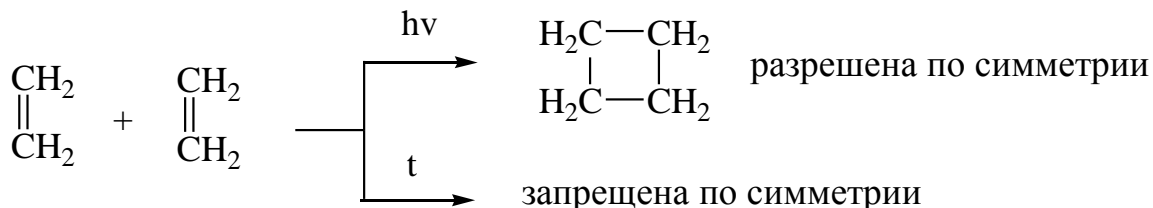


циклическое
переходное состояние

Все согласованные реакции, идущие через циклическое переходное состояние, называются перициклическими реакциями. Их выделяют в отдельный класс по нескольким причинам. Во-первых, они являются согласованными с синхронным образованием связей по концам реагирующих молекул и одновременным перераспределением π -связей внутри циклического переходного состояния. В перициклической реакции все электронные смещения происходят согласованно по замкнутому контуру. Во-вторых, перициклические реакции всегда стереоселективны, а часто даже стереоспецифичны (т.е. стереоселективны на 100 %). В-третьих, в перициклических реакциях часто наблюдается региоселективность, т.е. определенная пространственная ориентация реагентов или фрагментов молекулы, которая сохраняется в ходе реакции и в конечном продукте. Наличие стерео- и региоселективности делают эти реакции чрезвычайно важными в органическом синтезе и, кроме того, доказывают, что образование связей между концевыми атомами происходит согласованно. В-четвертых, строение продуктов и стереохимия перициклических реакций резко меняется, если вместо термической активации применять активацию УФ-светом. Обычно реакции, которые плохо или вообще не идут при термической активации, легко осуществить действием света. Если же реакции активируются и светом и теплом, то при облучении получаются одни продукты, а при нагревании без облучения другие.

Многие реакции, которые теперь относят к перициклическим, были известны еще в XIX столетии, однако их теория появилась лишь в 1965 г., когда Р. Вудворд и Р. Гофман опубликовали главную идею для трактовки всех согласованных реакций – принцип сохранения симметрии взаимодействующих

молекулярных орбиталей (МО), и теория, предложенная этими авторами, была названа теорией орбитальной симметрии, известная теперь как правила Вудворда-Гофмана. Эти правила позволяют предсказать, будут ли согласованные реакции иметь низкую или высокую энергию активации при повышении температуры или под действием УФ-света. Согласованные реакции, для которых предсказана низкая энергия активации, называются разрешенными по симметрии, тогда как реакции с высокой энергией активации – запрещенными по симметрии. Например:



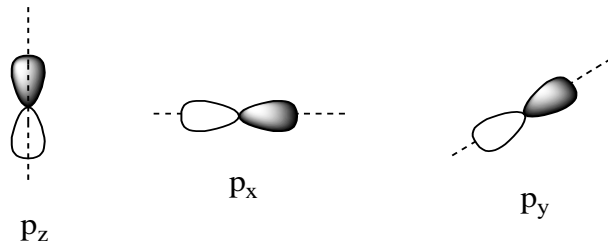
Прежде чем говорить об орбитальной симметрии и применении ее к органическим реакциям, вспомним теорию химической связи.

1. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ (ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ)

В образовании химической связи важнейшую роль играют электроны. Описать строение электронных оболочек в атоме можно с помощью корпускулярной или волномеханической модели. *Корпускулярная модель* лежит в основе старой квантовой теории, в рамках которой Н. Бор (1913 г.) создал очень наглядную модель атома: положительно заряженное ядро атома окружено электронами, число которых соответствует заряду ядра. Электроны движутся вокруг ядра по круговым или эллиптическим орбитам. Расстояния между ядром и орбитами электронов строго фиксированы: они возрастают пропорционально квадратам простых целых чисел, которые называются квантовыми числами: n – главное квантовое число, характеризует удаленность орбиты электрона от ядра, $n = 1, 2, 3 \dots$. Допустимы не только круговые, но и эллиптические орбиты, для характеристики которых служит орбитальное (азимутальное) квантовое число, $l =$ от 0 до $(n - 1)$. Эллипсы могут быть по-разному ориентированы в пространстве, эта ориентация характеризуется магнитным квантовым числом m , $m =$ от $+1$ до -1 . Электроны обладают собственным моментом движения, который называется спином и характеризуется спиновым квантовым числом s со значениями $\pm 1/2$.

Заполнение оболочек в атоме происходит в соответствии с правилами: заполняется наименьшая по энергии незаполненная до конца оболочка с соблюдением правилом запрета Паули («в атоме допускаются лишь такие состояния электронов, которые различаются хотя бы одним квантовым числом») и правилом Гунда (заполнение электронами происходит таким образом, чтобы суммарный электронный спин был максимален).

Квантовые числа полезно представить в рамках объемной модели: все состояния с $l = 0$ имеют шаровую симметрию ; состояния с $l = 1$ форму гантелей:



В соответствие с изложенным, ковалентная связь характеризуется тем, что оба связывающих электрона обобщены и принадлежат одновременно обоим партнерам связи, причем эти электроны должны быть с антипараллельными спинами. Условие антипараллельности спинов электронов, образующих связь, естественно, но ничего не говорит о природе сил связи. Позднее удалось в разрядных трубках зафиксировать кратковременное существование малоустойчивых образований: H_2^+ , He_2^+ , HHe^+ . Есть и другие недостатки теории Бора.

Недостатки модели атома по Бору удалось устранить, подойдя к проблеме с позиций *квантовой механики* (В. Гейзенберг, 1925 г.) и *волновой механики* (Э. Шредингер, 1926 г.). Рассмотрим кратко основные положения. Электрон совершает периодическое движение вокруг атомного ядра. Подобно всем периодическим явлениям, это движение можно рассматривать как колебание. То есть электрон, частица в модели Бора, рассматривается в рамках волновых представлений как волна.

Поскольку волновое движение электрона было доказано, то для его математического описания должно существовать волновое уравнение – это уравнение Шредингера. Оно позволяет определить энергию электрона, E , и его волновую функцию, ψ :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - V)\psi = 0$$

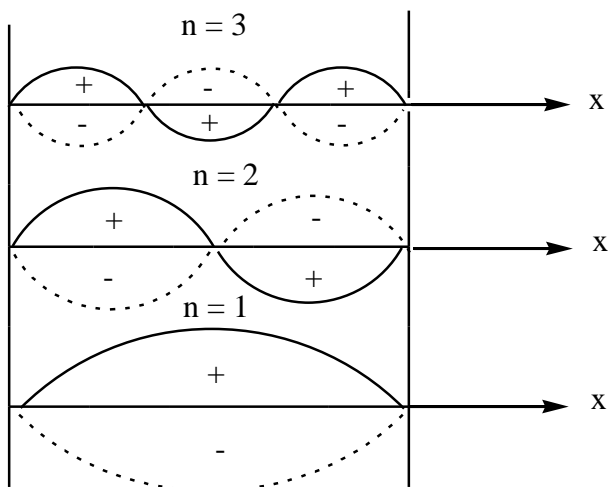


Рис. 1. Стоячие волны

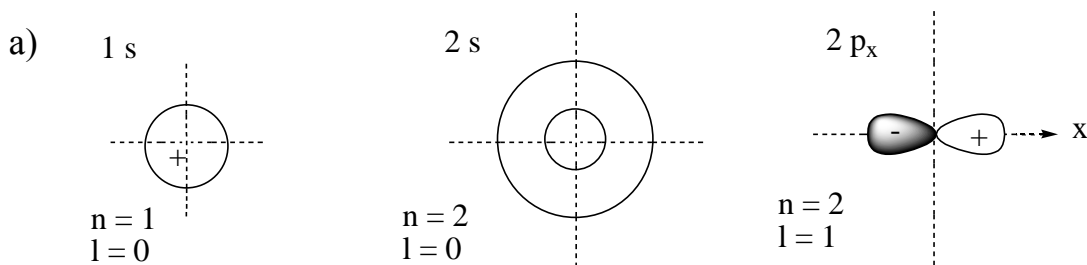
Подобное дифференциальное уравнение имеет бесконечное множество решений. Однако, функция ψ имеет одно или несколько собственных значений только для строго определенных собственных значений E .

Рассмотрим это на примере простого механического аналога – колеблющейся в плоскости струны, закрепленной в двух точках. Возможны лишь колебания, изображенные на рис. 1.

Подобные волны называют стоячими волнами. Рис. 1 показывает, что в каждом состоянии возбуждения могут существовать две равные по энергии, но антисимметричные волны, которые обычно обозначают символами «+» и «-». Эти символы относятся к симметрии и их не следует путать с символами электрических зарядов.

Согласно М. Борну, квадрат собственных функций, получаемых с помощью уравнения Шредингера, является вероятностью нахождения электрона в данной точке пространства. Волновая функция ψ не имеет однозначного физического смысла, она может иметь знак, причем он характеризует особенности симметрии, а также ее фазу.

Помня о том, что состояние электрона в атоме определяется квантовыми числами и состояние с $l = 0$ имеет шаровую симметрию, а состояние с $l = 1$ форму гантелей, изобразим амплитудные функции, т.е. собственные атомные функции в зависимости от расстояния от центра ядра (Рис. 2 а, б).



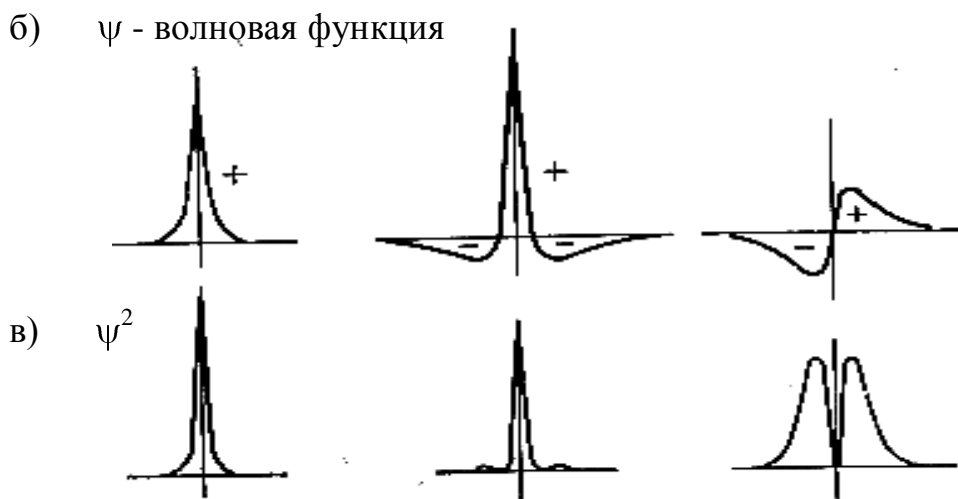
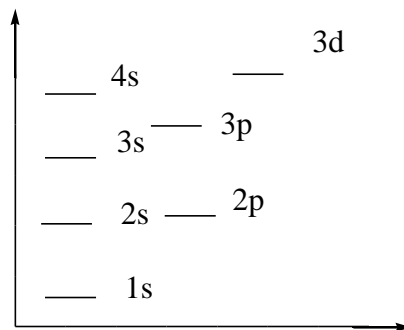


Рис. 2. Амплитудные функции (собственные атомные функции) и плотности вероятности:
 а) схематичное изображение электронных облаков;
 б) амплитудная функция;
 в) плотности вероятности

Изображенная на том же рисунке (рис. 2, в) функция ψ^2 имеет физический смысл. Она определяет плотность заряда, т.е. вероятность нахождения электрона в рассматриваемом объеме. Область распространения заряда, строго говоря, бесконечна. Практически ее определенным образом ограничивают: часто вводят условия, что эта область должна включать 98 % заряда. Плотности вероятности ψ^2 всегда положительны, с увеличением расстояния от центра ядра они асимптотически приближаются к нулю.

Из рисунка 2 видно, что 1s-состояния имеют полную шаровую симметрию с максимальной плотностью вблизи ядра. Вокруг 1s-состояния располагается вторая сфера, отвечающая 2s-состоянию. Между ними имеется узловая поверхность, на которой волновая функция меняет свой знак. При 2p-возбуждениях (в противоположность 2s) вблизи ядра обнаруживается минимум плотности заряда. Возникающая таким образом узловая поверхность создает два отдельных пространства, в которых волновая функция имеет противоположные знаки. Эта узловая поверхность может занимать в пространстве три положения. В результате становятся возможными три 2p-состояния, их волновые функции не отличаются друг от друга и состояния имеют поэтому одинаковую энергию. Их называют трижды вырожденными состояниями по симметрии.

Относительная энергия отдельных состояний может быть следующим образом изображена схематически:



4s-Состояние имеет меньшую энергию, чем 3d.

Итак, основные черты модели Бора воспроизводятся в волновой модели. В модели Бора каждое из состояний должно быть занято двумя электронами. Для волномеханического подхода характерно то, что орбитали могут быть заняты двухкратно, однократно или быть свободными. С пустыми орбиталями оперируют так же, как и с заполненными.

2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ (МО)

При образовании гомополярной (ковалентной) связи оба партнера формально предоставляют по одному электрону для образования обобщенной связующего электронного облака. При этом соответствующие атомные орбитали (АО) должны взаимопроникать (перекрываться), в результате чего расстояние между ядрами уменьшается и из атомных орбиталей образуется общая молекулярная орбиталь (МО). Физическая сущность ее аналогична наложению (сопряжению) колебаний.

Образование химических связей мы будем рассматривать с точки зрения популярного метода молекулярных орбиталей (ММО), центральная идея которого состоит в том, что электроны в молекуле размещаются по молекулярным орбиталям подобно тому, как в атоме они размещаются по атомным орбиталям, т.е. в соответствии с принципом Паули. Причем заполнение происходит в порядке увеличения энергии МО. Обычно молекулярные орбитали строятся в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) атомов, входящих в систему.

Если перекрываются две положительные или две отрицательные волновые функции атомных орбиталей, то наблюдается симметричное перекрывание или перекрывание в фазе: $\psi_S = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$.

Если перекрывается одна положительная, другая отрицательная функции атомных орбиталей, наблюдается несимметричное перекрывание или перекрывание вне фазы: $\psi_S = c_1\psi_1 - c_2\psi_2$. Значение ψ зависит от переменных параметров C_1 и C_2 , их следует выбирать так, чтобы общая энергия была минимальной – условия прочной связи ($C_1 + C_2 = 1$; для ионной связи $C_1 < C_2$ или

$C_2 < C_1$; для ковалентной связи $C_1 = C_2$). Сказанное иллюстрируется рисунком 3 на примере молекулы водорода.

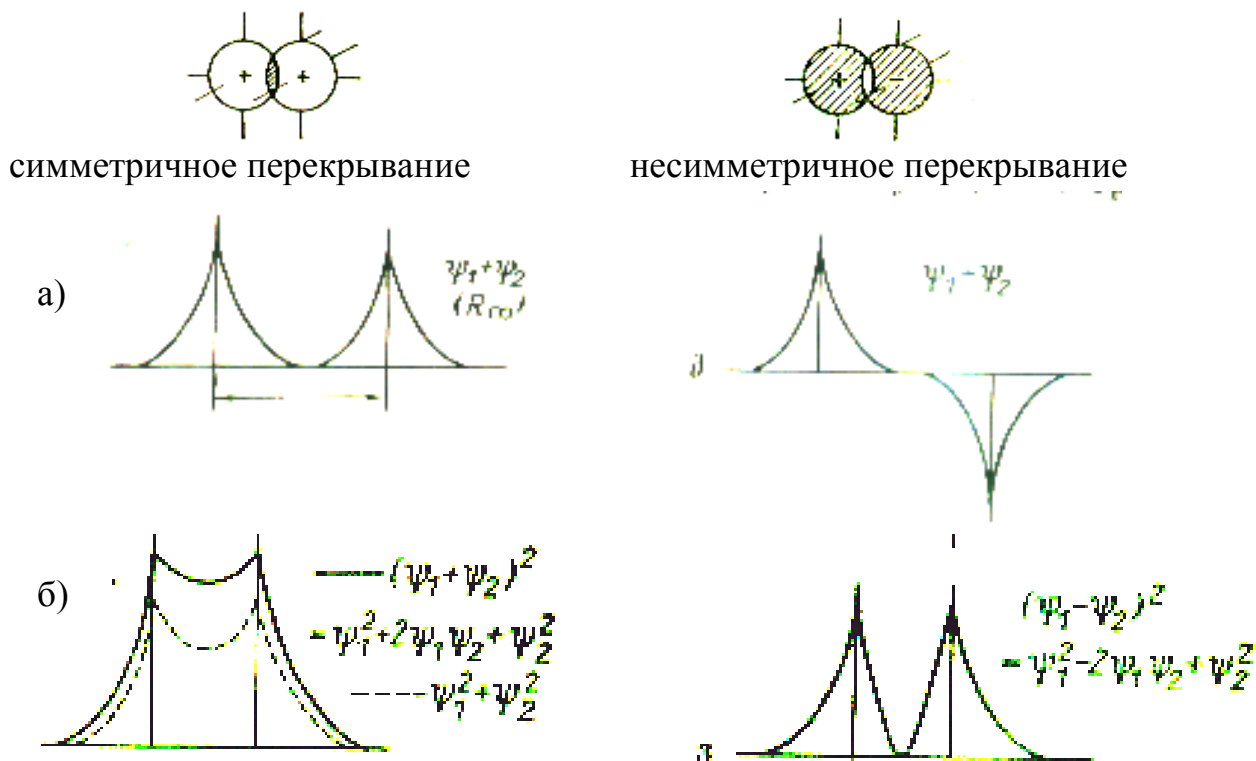


Рис. 3. Наложение собственных атомных функций в молекуле водорода

Если расстояние бесконечно (рис. 3а), то функции ψ_1 и ψ_2 не перекрываются. Вероятность нахождения электрона на МО в случае симметричного перекрывания (рис. 3б) определяется так: $(\psi_S)^2 = \psi_1^2 + 2\psi_1\psi_2 + \psi_2^2$. Это выражение отличается от простой суперпозиции атомных орбиталей ($\psi_1^2 + \psi_2^2$) на член $2\psi_1\psi_2$. Если расстояние между ядрами конечно, то он играет существенную роль в области между ядрами, не оказывая влияния на внешнюю область. В результате между ядрами возрастает вероятность пребывания электрона, электронная плотность увеличивается, электрон действительно принадлежит обоим ядрам, а образовавшаяся таким образом МО называется *связывающей орбиталью*.

В случае перекрывания двух антисимметричных функций при бесконечном расстоянии между ядрами электрон с равной вероятностью может находиться у любого из ядер. При конечном расстоянии между ядрами (Рис. б) отрицательный член $2\psi_1\psi_2$ обуславливает понижение электронной плотности между ядрами. В середине между ядрами образуется узловая поверхность с нулевой плотностью. Между ядрами проявляется лишь электростатическое отталкивание их

одноименных положительных зарядов. Это состояние и такая молекулярная орбиталь называется *антисвязывающая*.

3. ЭНЕРГИЯ СВЯЗЫВАЮЩЕГО И РАЗРЫХЛЯЮЩЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Решение уравнения Шредингера приводит к следующим выражениям энергий для симметричной (s) и антисимметричной (a) линейных комбинаций атомных орбиталей:

$$E_s = \frac{\alpha + \beta}{1 + s}, \quad E_a = \frac{\alpha - \beta}{1 - s}$$

s – Интеграл перекрывания показывает, насколько перекрываются атомные орбитали, его максимальное значение 1. Поэтому: $E_s = \alpha + \beta$, $E_a = \alpha - \beta$.

β – Резонансный (обменный) интеграл – это важнейшая величина. Он отражает тот факт, что связующий электрон (или оба связующих электрона) неразличимы, т.е. могут быть приписаны как ядру 1, так и ядру 2, электростатически притягиваясь к нему. Вследствие этого притяжения β всегда отрицателен.

α – Кулоновский интеграл выражает электростатическое притяжение облака заряда у ядра 1 ядром 2.

Все три интеграла являются функцией расстояния (рис. 4).

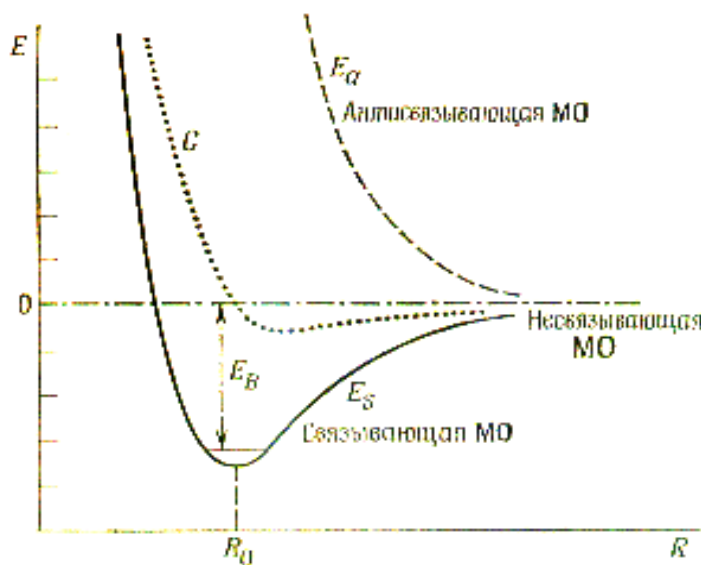


Рис. 4. Энергия и расстояние между ядрами. С – кулоновское взаимодействие; E_B – энергия связи

При антисимметричном перекрывании энергия E_a монотонно возрастает с уменьшением расстояния, поскольку растет кулоновское отталкивание ядер. При симметричном перекрывании с уменьшением расстояния вначале преобладает резонансный интеграл (отрицательный). На малых расстояниях преобладающим становится кулоновский интеграл, так как при сближении ядра очень сильно отталкиваются. Энергия диссоциации химической связи является разностью между энергией несвязанных атомов и энергией, соответствующей равновесному расстоянию.

Из уравнений и рисунка 4 видно, что энергия связывающей орбитали ниже, чем энергия АО в изолированном атоме, энергия антисвязывающей МО – выше. Графически образование связывающей и антисвязывающей (или разрыхляющей) МО комбинаций двух атомных орбиталей S-типа можно изобразить так:

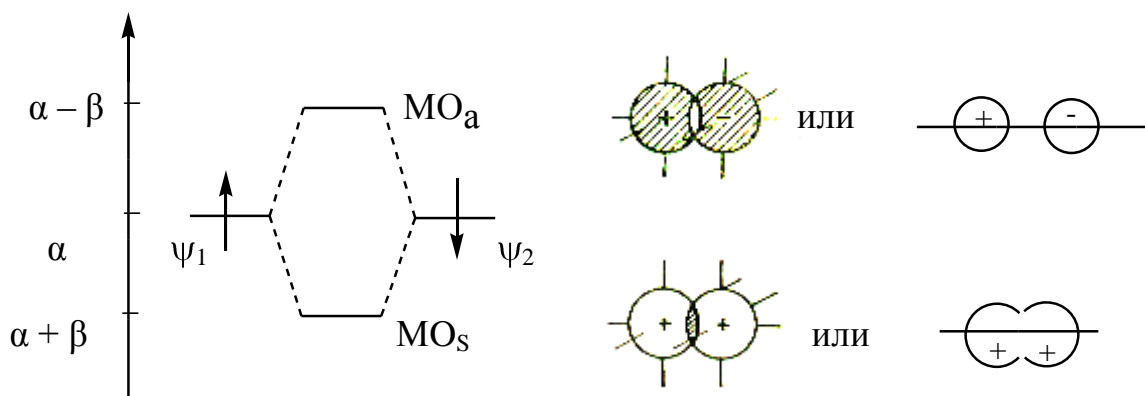
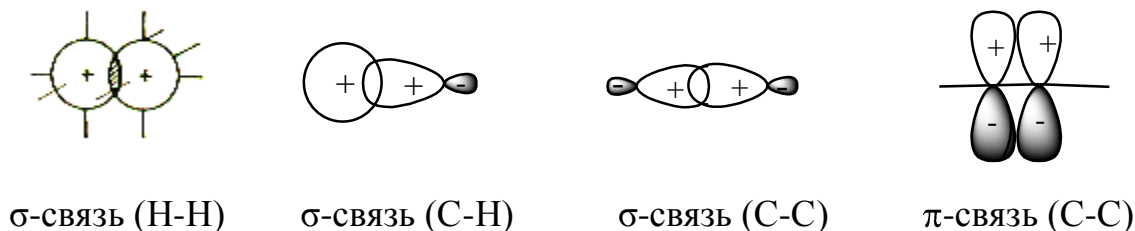
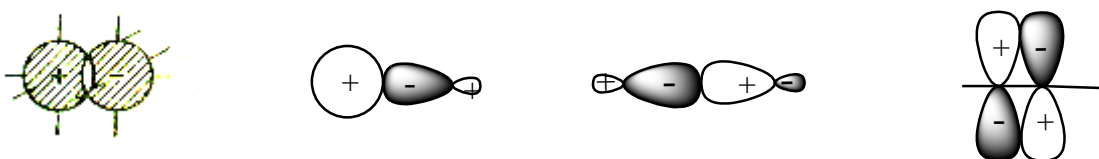


Рис. 5. Образование МО из двух атомных s-орбиталей

Учитывая все сказанное, можно дать следующие схематичные изображения связывающих или симметричных или по фазе перекрываний атомных орбиталей:



Перекрывание атомных орбиталей антисвязывающих или разрыхляющих или несимметричных или вне фазы схематично изображается так:

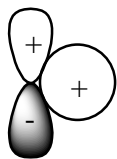


σ^* -связь (Н-Н)

σ^* -связь (С-Н)

σ^* -связь (С-С)

π^* -связь (С-С)



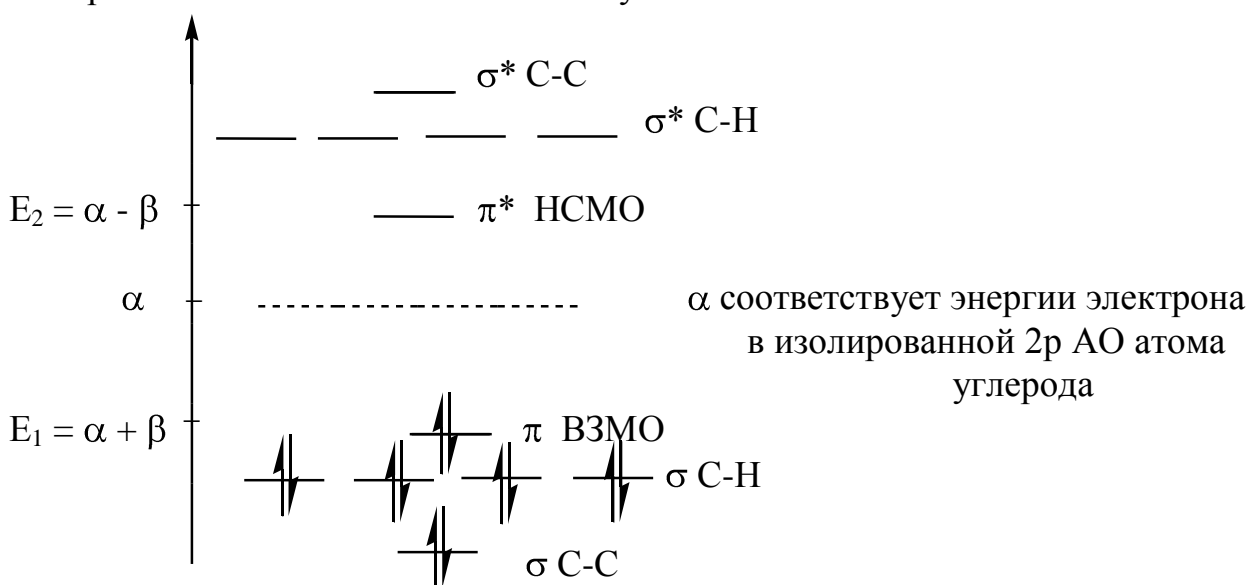
- нулевое перекрывание, несвязывающее.

4. ПОСТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И ИХ СИММЕТРИЯ

1. Разберем построение молекулярных орбиталей в молекуле этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Все атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии, т.е. имеют 3 sp^2 -гибридные орбитали и одну 2p-атомную орбиталь. Взаимное перекрывание гибридных орбиталей атомов углерода друг с другом и двух sp^2 -гибридных орбиталей каждого атома углерода с двумя s-орбиталями атомов водорода приводит к образованию 5 связывающих и 5 антисвязывающих σ -молекулярных орбиталей (число молекулярных орбиталей равно числу атомных орбиталей), они составляют скелет σ -связей этилена. Обе 2p-атомные орбитали (по одной от каждого атома углерода), перекрываясь, дают связывающую и антисвязывающую π -молекулярные орбитали (π и π^*). Относя интегралы α и β к энергии электрона в поле одного или двух sp^2 -гибридизованных атомов углерода, получаем собственные значения энергии E_1 , связывающей π -МО и E_2 – несвязывающей π^* -МО:

$$E_1 = \alpha + \beta, E_2 = \alpha - \beta.$$

Изобразим основные состояния молекулы этилена:

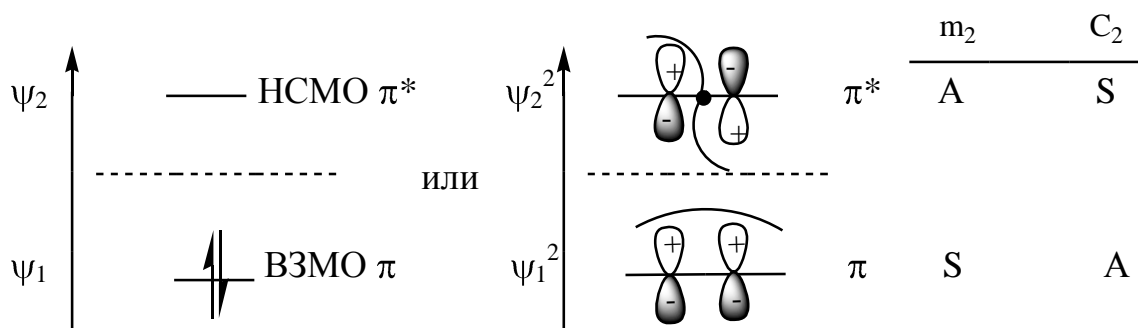


Так как перекрывание двух 2p-орбиталей значительно меньше, чем перекрывание при образовании σ -связи, то π -связь оказывается слабее σ -связи.

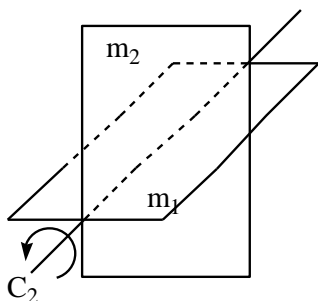
Уровни энергии, соответствующие π и π^* МО, находятся на диаграмме энергии между уровнями σ и σ^* МО. После того, как МО этилена построены, следует заселить их имеющимися двенадцатью электронами. При этом оказывается, что связывающая π МО заселена дважды, она представляет собой высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО). Противоположная ей антисвязывающая π^* МО является низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО).

Наибольшее значение квантово-механические подходы и расчеты приобрели при рассмотрении ненасыщенных π -электронных систем, причем σ -электронами в этих случаях можно пренебречь.

Итак, молекула этилена обладает двумя π -молекулярными орбиталями, что хорошо иллюстрируется следующей схемой:



Важным различием между связывающей и разрыхляющей орбиталями является их симметрия. Все плоские π -системы имеют плоскость симметрии (m_1), которая делит р-орбитали пополам (узловая плоскость). Относительно узловой плоскости все π -системы антисимметричны (A).



Однако, есть и другие элементы симметрии: это вторая зеркальная плоскость (m_2), перпендикулярная С-С-связи, и поворотная ось второго порядка (C_2), образованная пересечением плоскостей m_1 и m_2 . Относительно плоскости m_2 π -орбиталь этилена симметрична (S), а π^* - антисимметрична (A). Если за элемент симметрии выбрать поворотную ось C_2 , то π -МО этилена антисимметрична, а π^* - симметрична. Таким образом, при классификации орбиталей по симметрии должен быть обязательно указан элемент симметрии.

Обе π -МО этилена имеют узловую плоскость (узловая плоскость – плоскость, которую можно провести между ядрами и во всех точках которой электронная плотность будет равна нулю). Узловая плоскость в данном случае

совпадает с плоскостью скелета σ -связей и делит p-орбитали пополам. Относительно узловой плоскости обе π -МО антисимметричны.

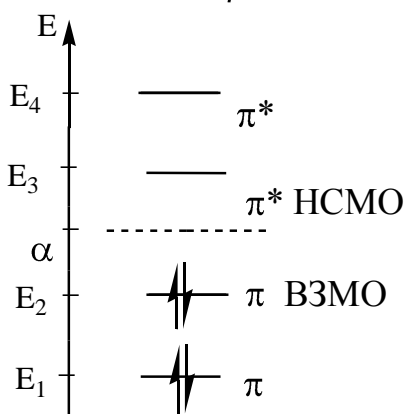
2. В 1,3-бутадиене все атомы углерода имеют sp^2 -гибридизацию. Боковое перекрывание 2p АО приводит к образованию четырех π -МО. Решая уравнение Шредингера, находим собственные значения энергии электрона:

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta$$

$$E_2 = \alpha + 1.618\beta$$

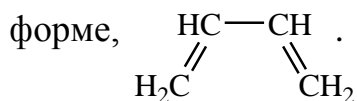
$$E_3 = \alpha - 1.618\beta$$

$$E_4 = \alpha - 1.618\beta$$



Две первые МО являются связывающими, две другие – антисвязывающими или разрыхляющими МО. МО заселены четырьмя имеющимися электронами, в основном состоянии молекулярная орбиталь заселена дважды.

Далее изображаем волновые функции для π -МО и рассмотрим их симметрию. Надо отметить, что для бутадиена в трансoidalной форме нет ни одного элемента симметрии, поэтому рассмотрим симметрию бутадиена в цисoidalной



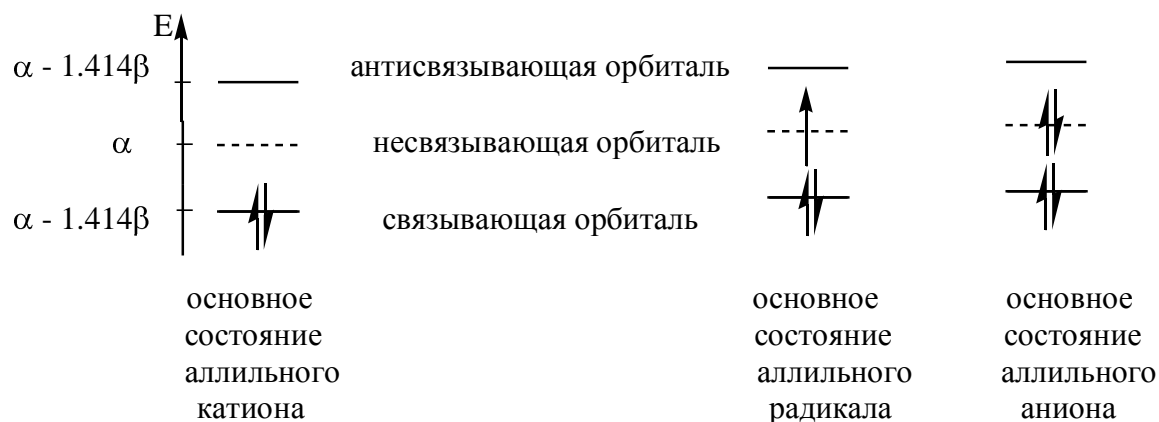
	Элементы симметрии		Число узлов
	m_2	C_2	
ψ_4	A	S	3
ψ_3	S	A	2
ψ_2	A	S	1
ψ_1	S	A	0

Волновая функция ψ_1 не имеет ни одного узла (делокализованное облако). Функция ψ_2 имеет один переход знака или один узел или одну узловую плоскость. ψ_3 имеет две узловые плоскости. И, наконец, ψ_4 имеет 3 смены знака, 3 узловые плоскости. С увеличением числа узлов повышается энергия системы. Точка, в которой происходит смена знака волновой функции, называется узлом. Узловая плоскость делит области, в которых волновая функция имеет разные знаки; причем в самой плоскости $\psi = 0$.

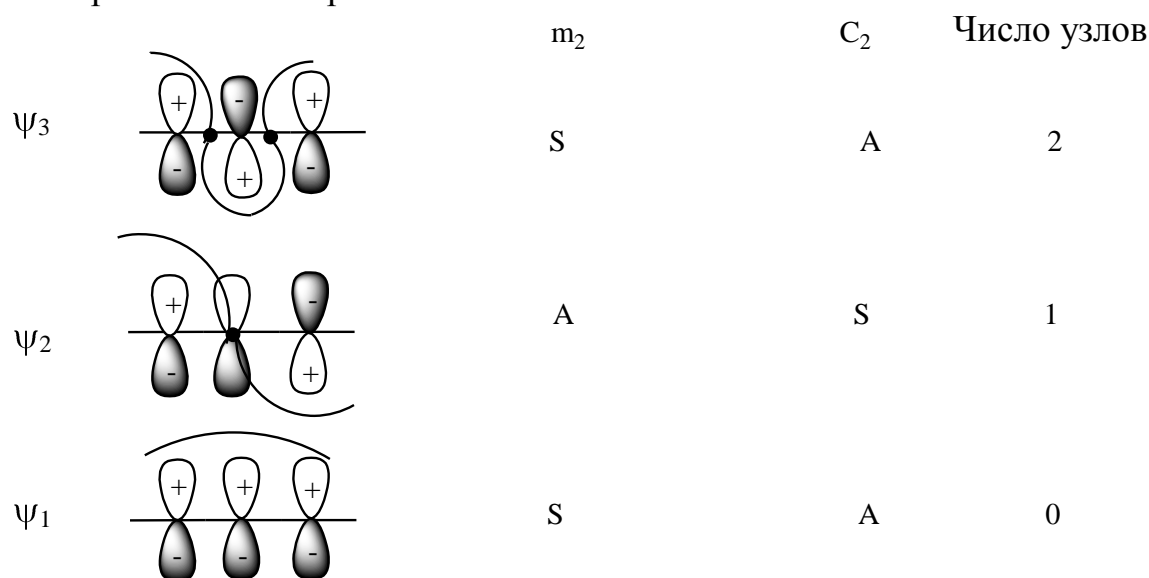
3. π -Молекулярные орбитали могут быть делокализованы также распределением по трем атомам. Такой случай имеет место для аллильного катиона, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$, аллильного радикала, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$ и аллильного аниона, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^-$. Поскольку число МО всегда равно числу базисных АО, то в указанных фрагментах имеется три делокализованных π -МО. Собственные значения энергий электрона равны:

$$E_1 = \alpha + 1.414\beta, E_2 = \alpha, E_3 = \alpha - 1.414\beta$$

Диаграмма молекулярных уровней выглядит следующим образом:



Запишем волновые функции π -МО, например, для аллильного катиона и рассмотрим их симметрию:

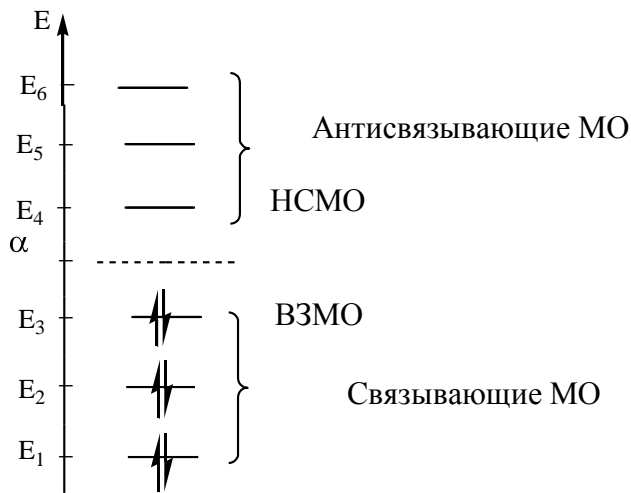


Ψ_1 – связывающая МО, узлов нет.

Ψ_2 – несвязывающая МО, нет знака на центральном атоме углерода, так как через него проходит узловая плоскость (электронная плотность равна 0).

Ψ_3 – разрыхляющая МО или антисвязывающая.

4. Рассмотрим волновые функции при образовании π -МО в гексатриене-1,3,5. Имеется 6 π -АО, значит должно быть и 6 π -МО: 3 связывающие и 3 разрыхляющие. Энергетическая диаграмма выглядит следующим образом:



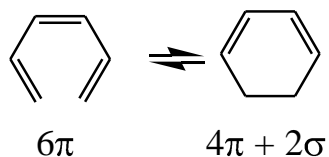
Запишем волновые функции:

	m_2	C_2	Число узлов
Ψ_6	A	S	5
Ψ_5	S	A	4
Ψ_4	A	S	3
Ψ_3	S	A	2
Ψ_2	A	S	1
Ψ_1	S	A	0

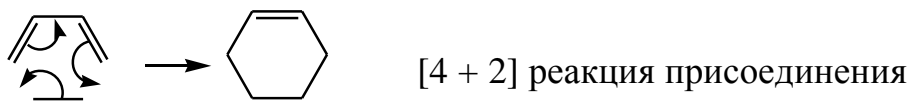
Анализируя приведенные примеры, можно сделать следующий вывод: для полиенов в основном состоянии ВЗМО будет симметрична зеркальной плоскости m_2 для систем с 2, 6, 10 и т.д. электронами и антисимметрична для систем с 4, 8, 12 и т.д. электронами.

5. КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИХ (СОГЛАСОВАННЫХ) РЕАКЦИЙ

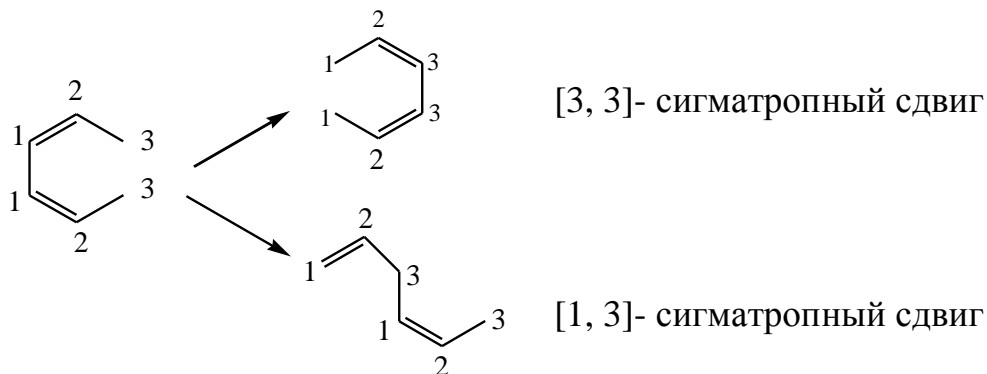
Различают три вида перициклических реакций: 1) электроциклические реакции – реакции циклизации системы с n π -электронами в систему с $(n-2)$ π -электронами + 2σ -электронами. Обратная реакция – разрыв цикла, также является электроциклической. Например,



2) Реакции циклоприсоединения – процесс присоединения системы m π -электронов к системе n π -электронов с образованием нового цикла. Такие реакции называются реакциями $[m + n]$ -присоединения, прототипом является реакция Дильса-Альдера:



3) Сигматропные реакции (или сигматропные перегруппировки) – реакции, в результате которых происходит миграция σ -связи, принадлежащей одной или нескольким сопряженным системам, в новое положение внутри этой системы. Система нумеруется, начиная с атомов, к которым присоединена мигрирующая связь. Например:



Согласованные реакции проходят под действием нагревания или ультрафиолетового света.

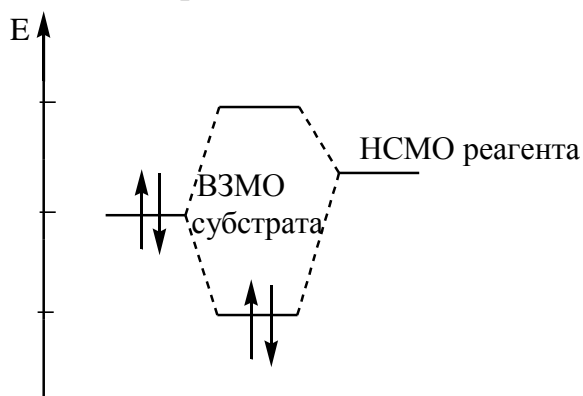
Как уже было сказано, общая теория согласованных реакций, позволяющая предсказать их энергетическую осуществимость, разработана лауреатами Нобелевской премии Вудвордом Р. и Гофманом Р. и известна как правила Вудворда-Гофмана. Правила наиболее понятны с точки зрения симметрии

взаимодействующих молекулярных орбиталей и не зависят от того, какая теория химической связи использована для их обоснования. Разберем наиболее важные из теоретических подходов к теории согласованных реакций: метод граничных орбиталей, метод корреляционных диаграмм и концепцию «ароматического переходного состояния».

6. МЕТОД ГРАНИЧНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

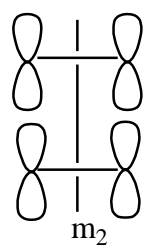
Данный метод обычно используется для объяснения хода бимолекулярных реакций, в частности, реакций циклоприсоединения.

Взаимодействие между реагентом и субстратом происходит путем перекрывания заполненных орбиталей субстрата с вакантными орбиталями реагента и наоборот:

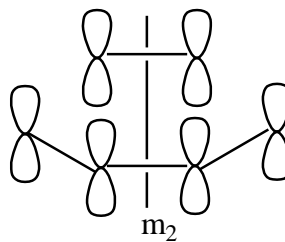


Для того чтобы реагировать, эти орбитали должны быть одинаковой симметрии, что облегчает образование ими химической связи. Результатом взаимодействия является стабилизация заполненных орбиталей. Сила взаимодействия тем больше, чем ближе по энергии заполненные и незаполненные орбитали. Поэтому весьма вероятно, что наиболее важный вклад вносится взаимодействием ВЗМО одного компонента и НСМО другого. Новые орбитали, образующиеся в результате этого взаимодействия, могут рассматриваться как «орбитали переходного состояния». Для бимолекулярных реакций, включающих взаимодействие двух π -систем, теоретические предсказания могут быть сформулированы следующим образом: если симметрия орбиталей такова, что ВЗМО одного компонента может перекрываться с НСМО другого компонента, то реакция может осуществляться как согласованный процесс. В этом случае говорят, что она разрешена по симметрии. Если орбитали имеют симметрию не подходящую для перекрывания, то реакция запрещена по симметрии.

Рассмотрим сближение двух молекул этилена и молекул этилена и бутадиена:

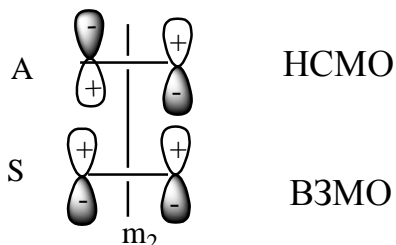


$$(2\pi + 2\pi)$$



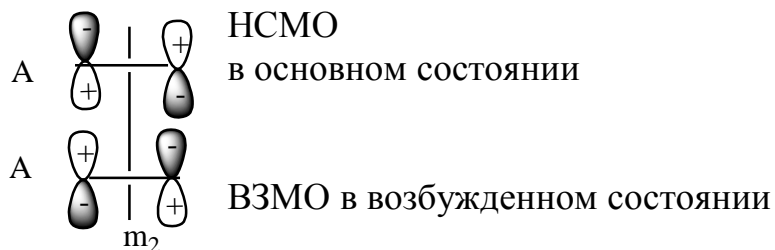
$$(2\pi + 4\pi)$$

Каждое из изображенных выше переходных состояний имеет зеркальную плоскость m_2 . В основном состоянии занятая π -орбиталь этилена симметрична относительно плоскости m_2 , а незанятая π^* -орбиталь – антисимметрична:



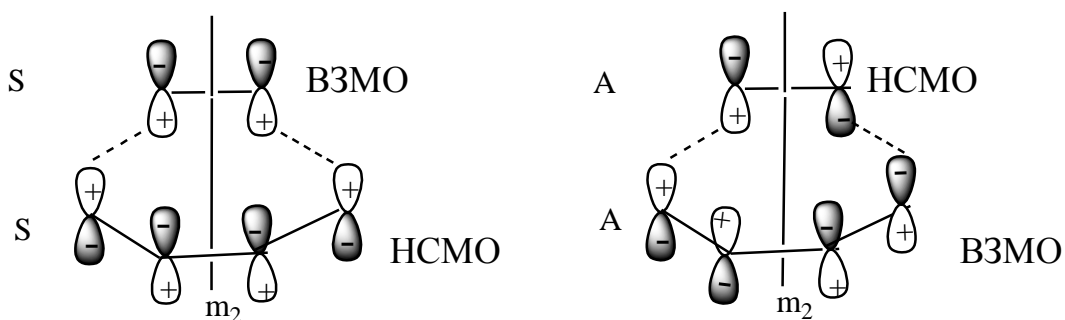
Если попытаться провести термическую димеризацию этилена, то связывания орбиталей не произойдет. Следовательно, термическая димеризация запрещена по симметрии.

Для фотохимической реакции теория предсказывает противоположный результат. Для бимолекулярных реакций предполагается, что электрон одного компонента возбуждается и переходит с ВЗМО на низшую свободную молекулярную орбиталь, тогда как другой компонент остается в основном состоянии:



Это взаимодействие приводит к связывающему перекрыванию, и фотохимическая димеризация этилена разрешена по симметрии.

Для этилена и бутадиена НСМО каждого из реагентов имеет симметрию, необходимую для взаимодействия с ВЗМО партнера и реакция разрешена по симметрии термическим путем:

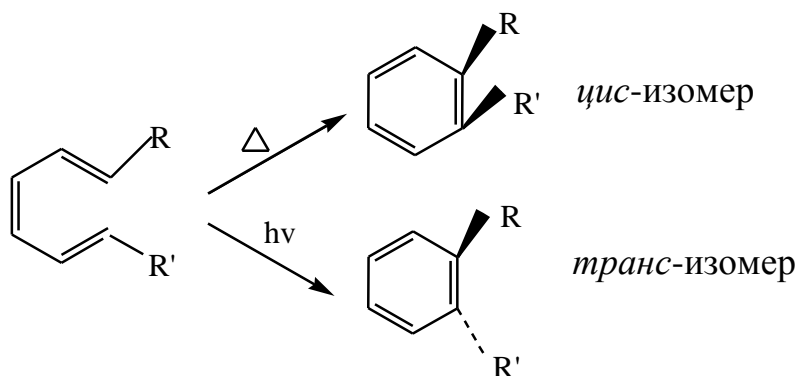


Следует подчеркнуть, что ключевым фактором для ответа на вопрос о том, разрешена реакция или запрещена, является геометрия сближения. Если компоненты сближаются друг с другом иным способом, чем изображено, то в переходном состоянии будут другие элементы симметрии и ВЗМО и НСМО могут иметь другую симметрию относительно этих новых элементов.

Обобщая результаты многих реакций присоединения, Вудворд и Гофман пришли к выводу: реакции циклоприсоединения, в которых участвуют $4n$ π -электрона, инициируются УФ-облучением; если же в реакции участвуют $(4n + 2)\pi$ -электрона, то нужно использовать термическое инициирование.

Хотя, в основном, метод граничных орбиталей пригоден для простых бимолекулярных реакций, он позволяет объяснить и другие реакции, в частности, электроциклические реакции.

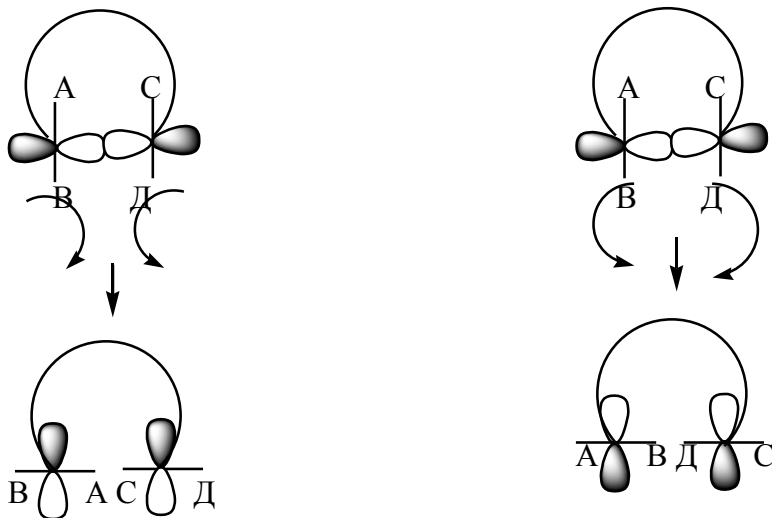
Было показано, что электроциклические реакции стереоспецифичны. Например, триены при термической циклизации образуют продукты, в которых R и R' находятся в *цис*-положении, а при фотохимической – в *транс*-положении:



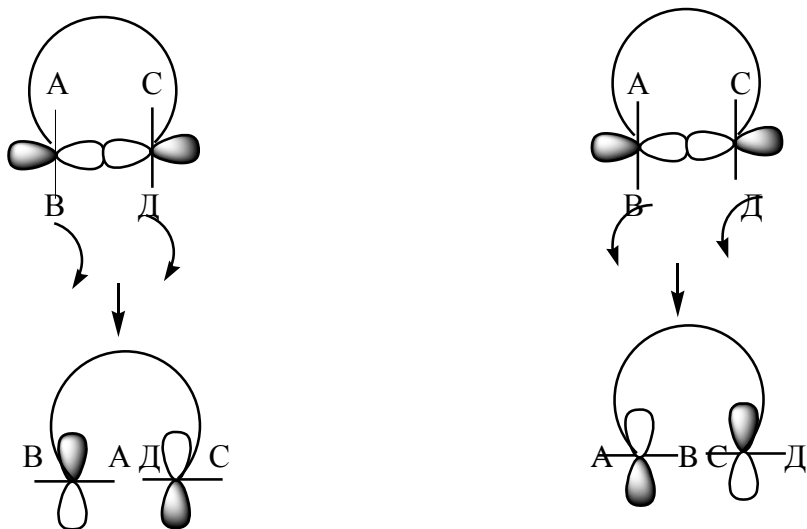
Исходя из предположения Оостерхоффа (1961 г.), можно считать, что контролирует направление циклизации симметрия ВЗМО полиена, поскольку электроны именно этой орбитали являются «внешними».

Имеется четыре стереохимически различных пути, по которым может осуществляться электроциклическая реакция: два дисротаторных и два конротаторных, например, для раскрытия цикла.

1) Дисротаторные пути



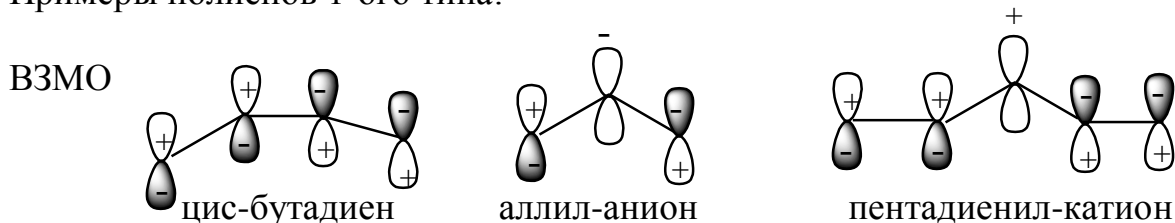
2) Конротаторные пути



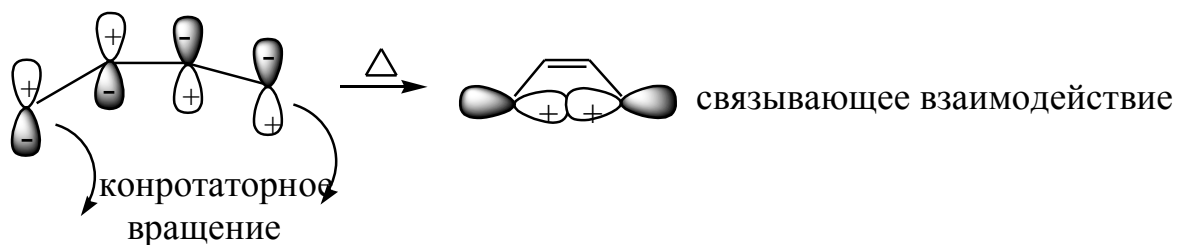
В частных случаях не все эти способы раскрытия кольца различимы между собой. Если А, В, С и D идентичны, то возможен только один продукт реакции. Если А, В, С и D представляют собой различные группы, то существуют четыре различных продукта реакции. В основном теория отличает только дисротаторный способ раскрытия цикла (или замыкания в цикл) от конротаторного, не делая различия между двумя возможными дисротаторными или конротаторными способами. Предсказать, какой из них будет предпочтительным, обычно можно на основании рассмотрения пространственных эффектов.

Способ (термический или фотохимический) электроциклического раскрытия или замыкания кольца зависит от числа π -электронов в полиене. Полиены делятся на два типа: 1) полиены с $4n$ π -электронов и 2) полиены с $(4n + 2)$ π -электронов.

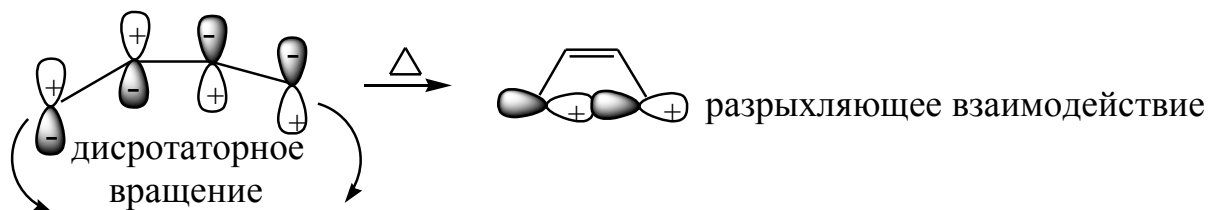
Примеры полиенов 1-ого типа:



Сопряженный полиен с $4n$ π -электронов, будь он нейтрален или заряжен, имеет симметрию относительно оси второго порядка ВЗМО и концевые доли орбитали находятся в противоположных фазах. Поэтому, для того, чтобы произошло связывающее взаимодействие, доли, которые будут образовывать новую σ -связь, должны иметь одинаковые знаки, т.е. концы ВЗМО должны вращаться в одном направлении – конротаторно. Например, конротаторное вращение концевых долей ВЗМО *цис*-бутадиена приведет к связывающему взаимодействию, процесс циклизации имеет низкую энергию активации и разрешен по симметрии.

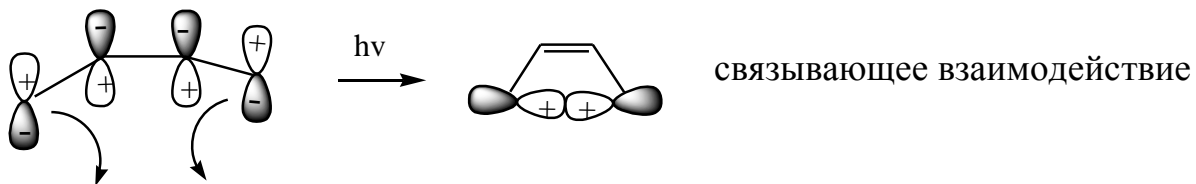


Если вращение концевых долей ВЗМО *цис*-бутадиена происходит в противоположных направлениях (дисротаторное вращение), то доли имеют противоположные знаки, происходит образование разрыхляющей σ -связи, что требует высокой энергии активации – такой процесс запрещен по симметрии.

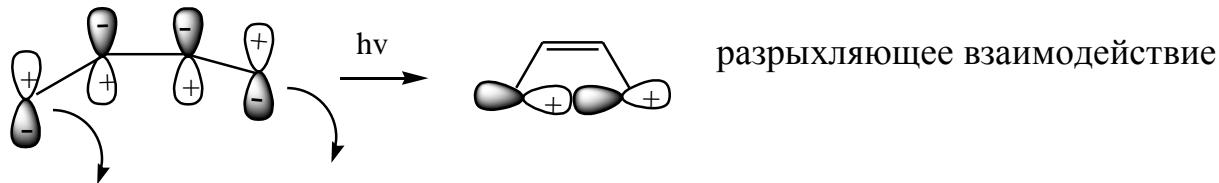


Для фотохимической реакции предполагается, что электрон переходит с ВЗМО на НСМО, которая и становится ВЗМО полиена в возбужденном состоянии. Свойства симметрии ВЗМО основного и возбужденного состояний полиена противоположны друг другу. А это приводит к замыканию цикла путем, противоположным, характерному для основного состояния. Рассмотрим на примере.

ВЗМО бутадиена в возбужденном состоянии:

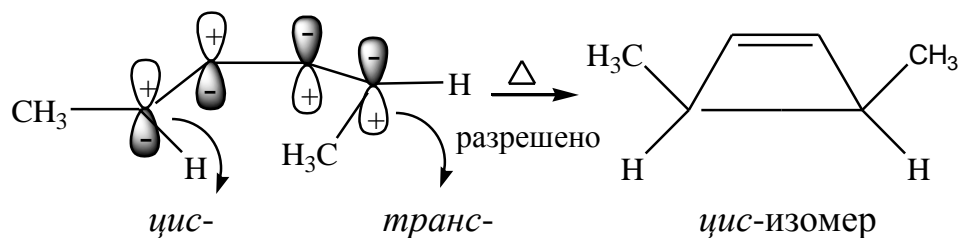


дисротаторное вращение

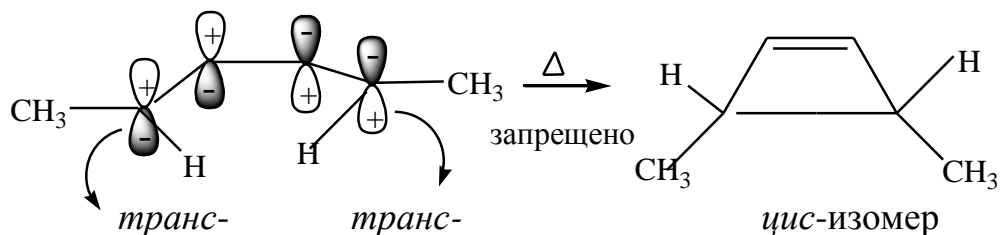
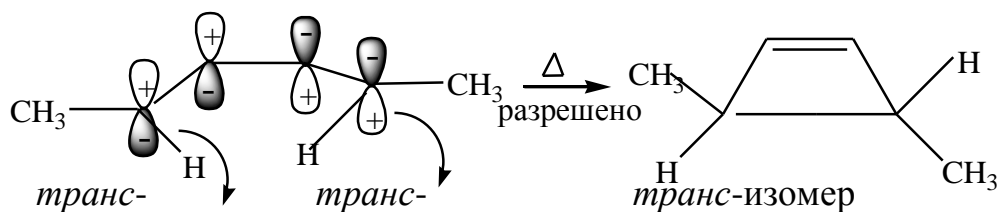
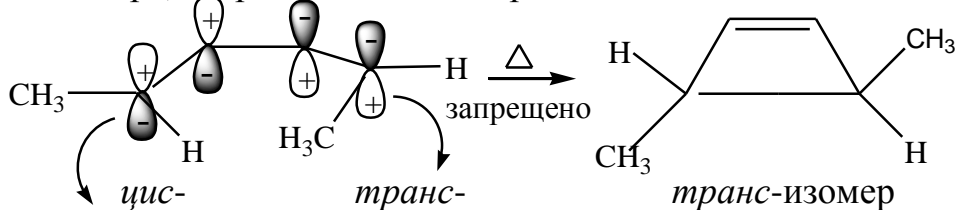


конротаторное вращение

На примере циклизации гексадиена-2,4 можно объяснить стереоспецифичность электроциклической реакции. Термическая циклизация этого диена разрешена по симметрии при конротаторном вращении, что приведет к образованию *цис*-изомера:

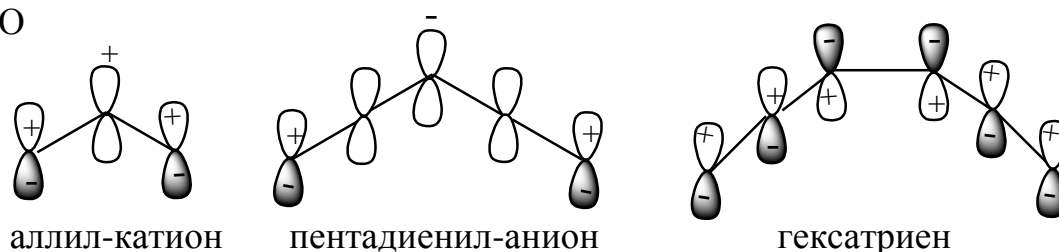


Дисротаторный путь циклизации, который мог бы привести к образованию другого изомера, запрещен по симметрии:



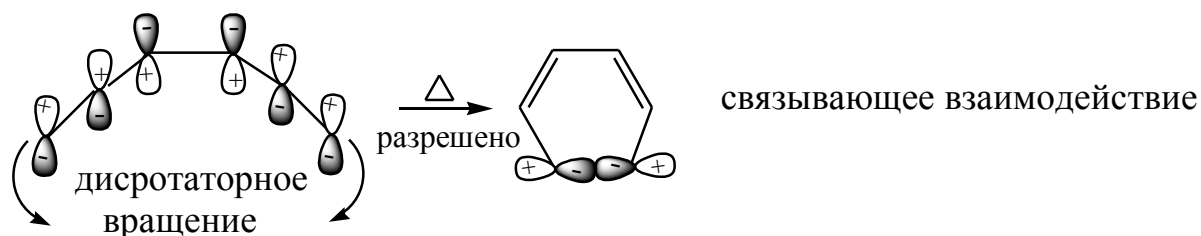
К линейным полиенам 2-ого типа с $(4n + 2)$ π -электронов относятся:

ВЗМО

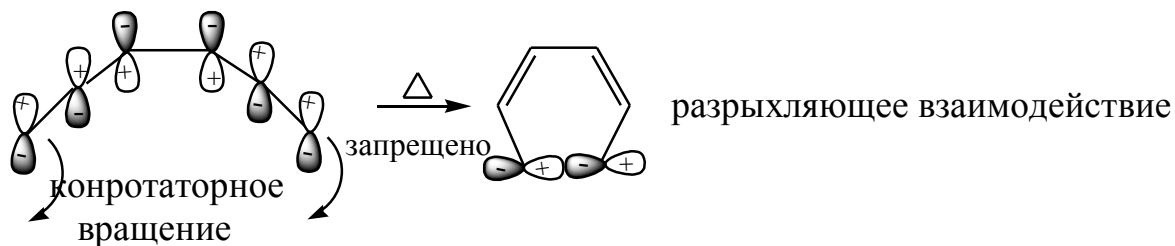


ВЗМО таких систем симметрична относительно плоскости симметрии, а концевые доли совпадают по фазе. Теория предсказывает, что для таких систем разрешенной является дисротаторная термическая циклизация. Проанализируем, каким образом пойдет циклизация гексатриена.

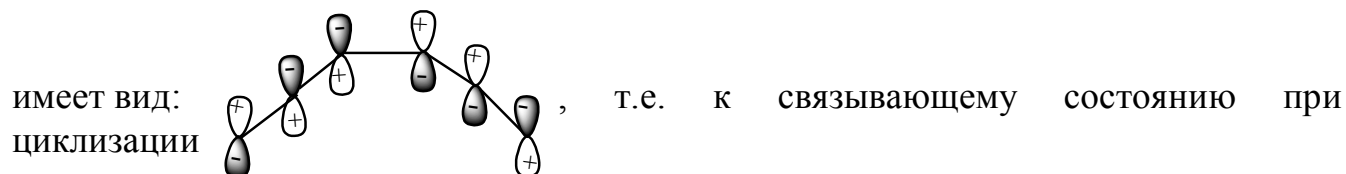
Для того, чтобы концевые доли ВЗМО гексатриена могли провзаимодействовать по типу σ -связывания при термической циклизации, они должны сближаться путем дисротаторного вращения:



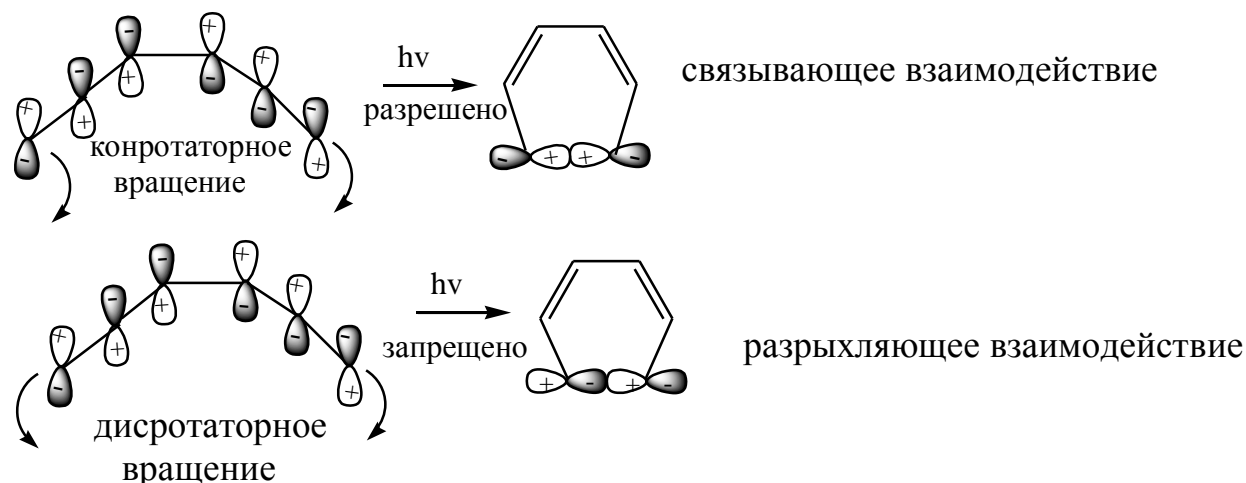
Конротаторное вращение ведет к разрыхляющему взаимодействию:



Для гексатриена в возбужденном состоянии (фотохимический путь) ВЗМО



приводит конротаторное вращение концевых долей, а дисротаторное вращение приведет к разрыхляющему взаимодействию, т.е. будет запрещено по симметрии.

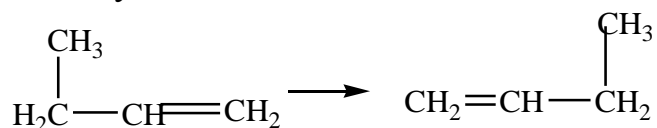


Суммируя все сказанное, можно сформулировать *правила отбора для электроциклических реакций*: термические электроциклические реакции требуют конротаторного вращения для систем с количеством π -электронов $4n$ и дисротаторного для систем с количеством π -электронов $(4n + 2)$. В случае фотохимического инициирования – электроциклическая реакция разрешена по симметрии для дисротаторного вращения в $4n\pi$ -системах и для конротаторного вращения – в $(4n + 2)\pi$ -системах.

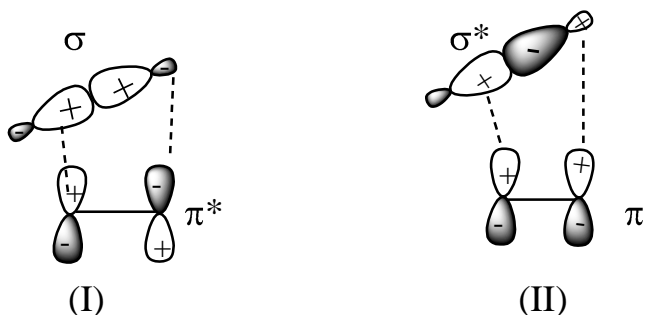
Правила отбора для электроциклических реакций

Число π -электронов	Термически разрешено Фотохимически запрещено	Термически запрещено Фотохимически разрешено
$4n$	Конротаторно	Дисротаторно
$4n + 2$	Дисротаторно	Конротаторно

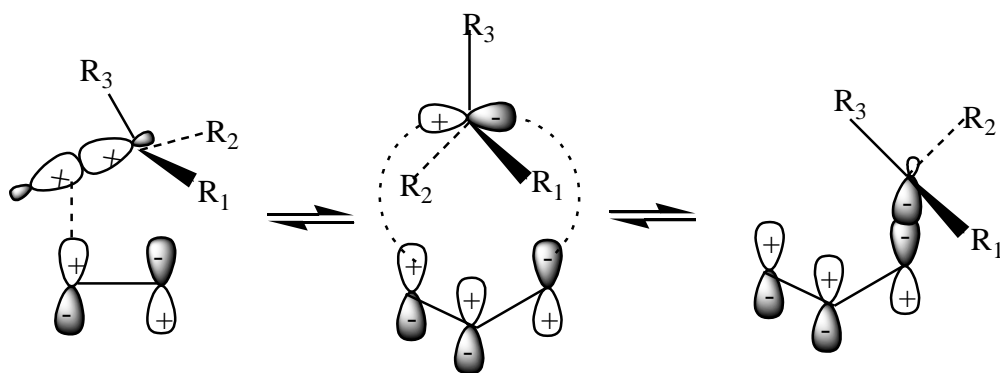
Метод граничных орбиталей можно применить и к сигматропным перегруппировкам, хотя к этим реакциям чаще применяют другие методы орбитальной симметрии. В качестве примера рассмотрим [1,3]-сдвиг алкильного радикала в бутене-1.



Эту реакцию можно представить как взаимодействие σ -связи, т.е. ВЗМО связи C-C с π^* (разрыхляющей) орбиталью или НСМО π -связи; или наоборот – взаимодействие σ^* с π -орбиталью:



И в первом, и во втором случае наблюдается связывающее взаимодействие, и реакция разрешена по симметрии. Но следует отметить, что мигрирующая группа при этом претерпевает инверсию. Поэтому, если в реакции участвует оптически активное соединение, то происходит смена знака оптического вращения:



7. МЕТОД КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ДИАГРАММ

Метод корреляционных диаграмм можно рассматривать как обобщение метода граничных орбиталей. Метод дает возможность следить за изменением энергии всех электронов, участвующих в согласованной реакции, а не только электронов ВЗМО. В рассмотрение включаются также незанятые орбитали, имеющие отношение к реакции. Заместители, как например, алкильные группы, не изменяющие фундаментальным образом взаимодействующих орбиталей, при определении симметрии орбиталей не учитываются. Важной характеристикой корреляционной диаграммы реакции, разрешенной по симметрии, является перекрывание связывающих орбиталей со связывающими и разрыхляющими орбиталей с разрыхляющими.

Рассмотрим метод корреляционных диаграмм на примере электроциклической реакции – циклизации бутадиена.

При построении любой корреляционной диаграммы пользуются следующими правилами:

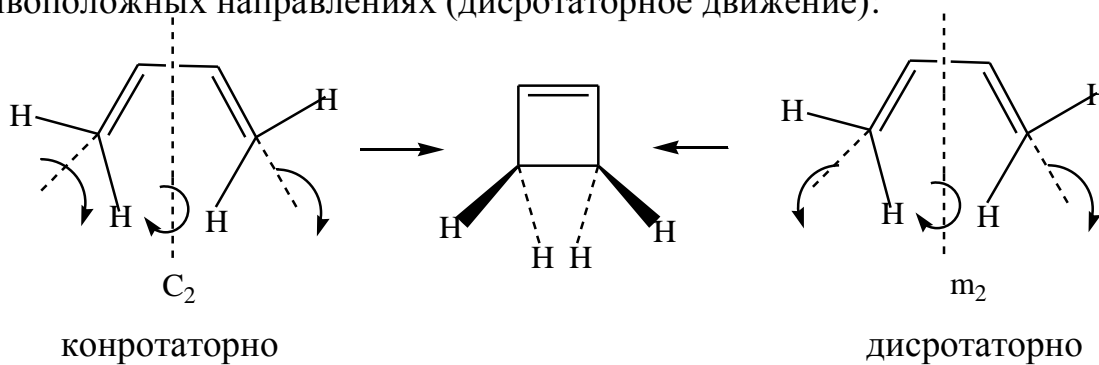
1) Прежде всего, устанавливают путь циклизации и связывают с ним элемент симметрии.

2) Отмечают, какие связи разрываются и какие образуются в данной реакции и составляют список молекулярных орбиталей, относящихся к этим связям.

3) Орбитали классифицируют (симметричные или антисимметричные) относительно подходящего для установленного пути циклизации элемента симметрии. Элементы симметрии должны рассекают пополам связи, разрывающиеся или образующиеся в процессе реакции.

4) Построение корреляционных диаграмм завершается соединением орбиталей одинаковой симметрии.

Реакция циклизации бутадиена в циклобутен (и обратный процесс) включают поворот концевых CH_2 -групп диена на 90° . Эти группы могут поворачиваться в одном и том же направлении (конротаторное движение) или в противоположных направлениях (дисротаторное движение):



В данном случае продукты этих двух типов циклизации неразличимы, но они могут быть разными в случае замещенных бутадиенов.

Построим корреляционную диаграмму для конротаторной циклизации бутадиена.

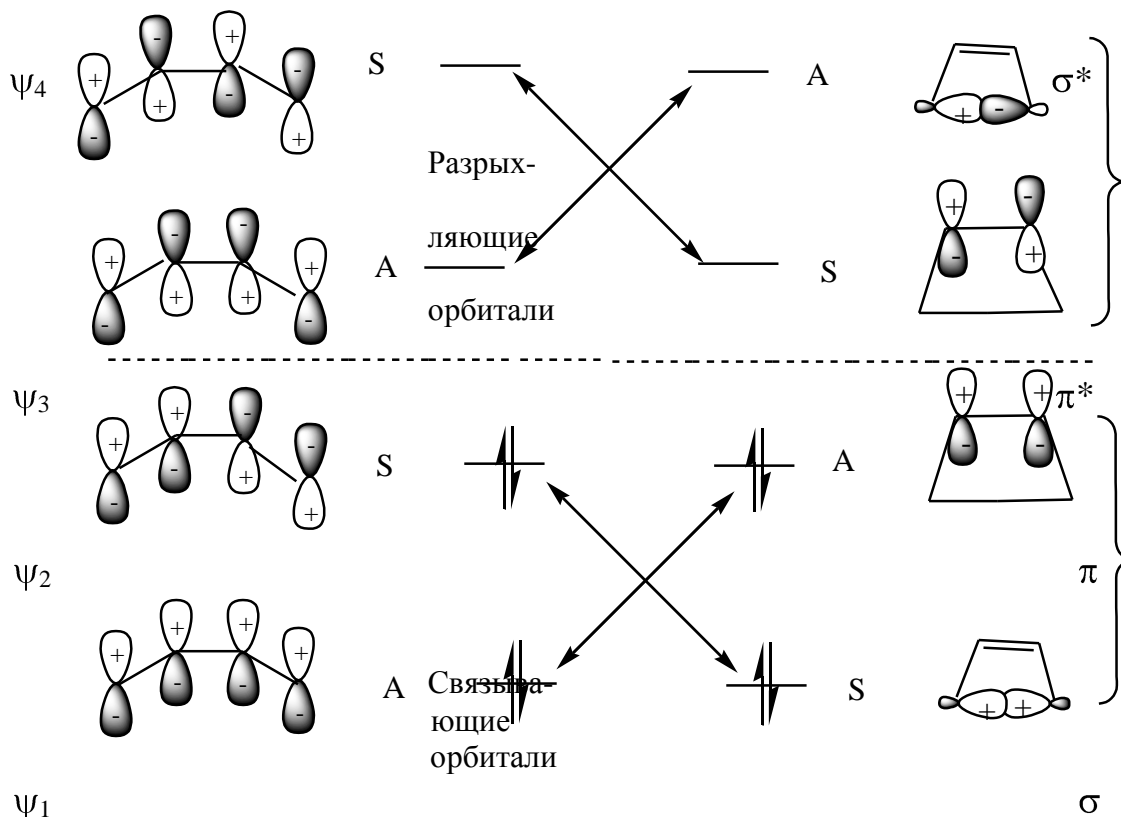
1) В данном случае элементом симметрии является поворотная ось C_2 .

2) При циклизации бутадиена в циклобутен разрываются две π -связи диена, образуется π -связь между C_2 и C_3 и σ -связь между C_1 и C_4 . Углеродный σ -скелет диена во время реакции в основном не изменяется и связанные с ним орбитали в корреляционную диаграмму не включаются. Аналогично не включаются и орбитали, относящиеся к C-H-связям, поскольку их энергии также изменяются сравнительно мало.

Рвутся орбитали в бутадиене: $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$

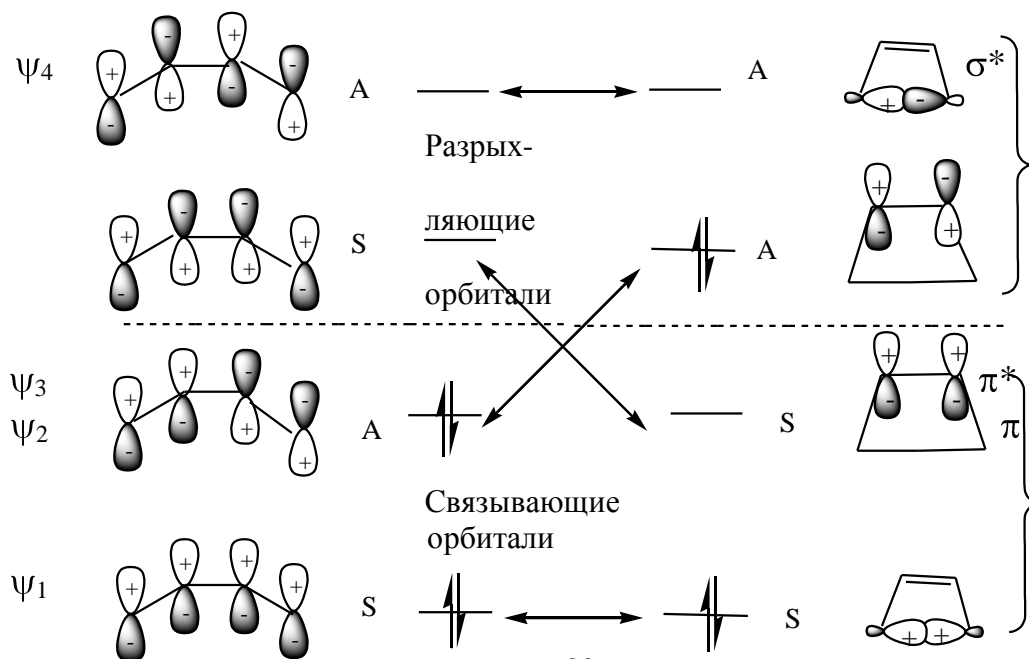
Образуются орбитали в циклобутене: $\sigma, \pi, \pi^*, \sigma^*$

3) Зарисуем волновые функции реагирующих связей и рассмотрим их симметрию относительно выбранного элемента C_2 .



4) Построение корреляционной диаграммы завершается соединением орбиталей одинаковой симметрии, ψ_1 бутадиена коррелирует с π -орбиталью циклобутена, ψ_2 – с σ -орбиталью. Таким образом, четыре электрона, занимающие ψ_1 и ψ_2 орбитали, могут перейти на связывающие π и σ -орбитали циклобутена без участия переходного состояния с высокой энергией, т.е. конротаторная циклизация бутадиена разрешена по симметрии термическим путем.

Аналогично строим корреляционную диаграмму для дисротаторного замыкания бутадиена (сохраняется симметрия относительно зеркальной плоскости m_2).



Орбиталь ψ_2 , занятая в основном состоянии бутадиена, не может коррелировать ни с одной из связывающих орбиталей продукта реакции и при образовании переходного состояния ее энергия резко увеличивается. Для протекания процесса требуется большая энергия активации, и поэтому дисротаторная термическая циклизация бутадиена запрещена по симметрии.

Рассмотренные корреляционные диаграммы включают соотношения между орбиталями. Существуют *корреляционные диаграммы состояния*, связывающие состояния одинаковой симметрии. Состояние симметрии молекулы получаются путем перемножения индексов симметрии для каждого электрона с использованием следующих правил:

$$S \times S = S; \quad A \times A = S; \quad S \times A = A; \quad A \times S = A$$

Рассмотрим вновь пример конротаторной и дисротаторной циклизации бутадиена в циклобутен. Классификация участвующих в реакции орбиталей по симметрии относительно оси второго порядка C_2 и зеркальной плоскости σ_2 следующая:

Ось второго порядка (конротаторная циклизация)

$$S: \psi_2, \psi_4, \sigma, \pi^*$$

$$A: \psi_1, \psi_3, \pi, \sigma^*$$

Зеркальная плоскость (дисротаторная циклизация)

$$S: \psi_1, \psi_3, \sigma, \pi$$

$$A: \psi_2, \psi_4, \pi^*, \sigma^*$$

Основное состояние бутадиена $\psi_1^2\psi_2^2 = (A \times A)(S \times S) = S$ симметрично относительно C_2 . Первое возбужденное состояние бутадиена $\psi_1^2\psi_2\psi_3 = (A \times A)(S)(A) = A \times S \times A = A$ асимметрично. Второе возбужденное состояние бутадиена $\psi_1\psi_2^2\psi_4 = (A)(S \times S)(S) = A \times S \times S = A$ также асимметрично.

$$\text{Основное состояние циклобутена } \sigma^2\pi^2 = (S \times S)(A \times A) = S \times S = S$$

$$\text{Первое возбужденное состояние } \sigma^2\pi\pi^* = (S \times S)(A)(S) = S \times A \times S = A$$

$$\text{Второе возбужденное состояние } \sigma\pi^2\sigma^* = (S)(A \times A)(A) = S \times S \times A = A$$

Аналогично могут быть рассчитаны состояния симметрии для других возбужденных состояний бутадиена и циклобутена, на основании чего строится корреляционная диаграмма состояний.

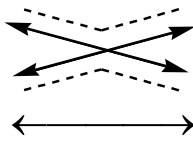
Относительно оси второго порядка C_2 :

Для бутадиена:

$$\psi_1\psi_2^2\psi_4 \quad (A)(S \times S)(S) = A$$

$$\psi_1^2\psi_2\psi_3 \quad (A \times A)(S)(A) = A$$

$$\psi_1^2\psi_2^2 \quad (A \times A)(S \times S) = S$$



Для циклобутена:

$$A = (A)(A \times A)(S) \quad \sigma\pi^2\sigma^*$$

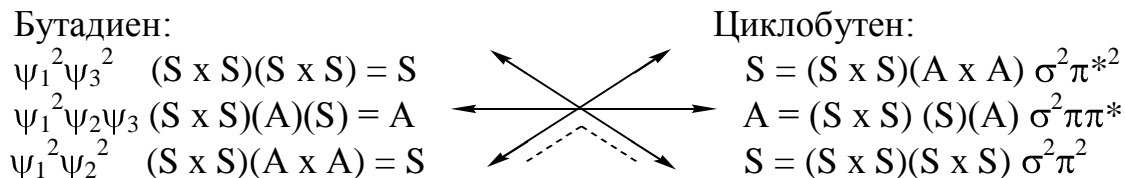
$$A = (S)(A)(S \times S) \quad \sigma^2\pi\pi^*$$

$$S = (S \times S)(A \times A) \quad \sigma^2\pi^2$$

Соединенные между собой состояния имеют *одинаковые наборы индексов симметрии* электронов и соответственно одинаковое общее состояние симметрии.

Поскольку существует правило, что линии, соединяющие состояния с одинаковой симметрией и одинаковым набором индексов, не могут пересекаться, реальные корреляции антисимметричных состояний те, которые обозначены пунктиром. Из диаграммы видно, что конротаторный путь циклизации разрешен для основного состояния.

Аналогичная корреляционная диаграмма состояния для дисротаторной циклизации (симметрия относительно зеркальной плоскости) бутадиена обнаруживает энергетический барьер для реакции в основном состоянии:

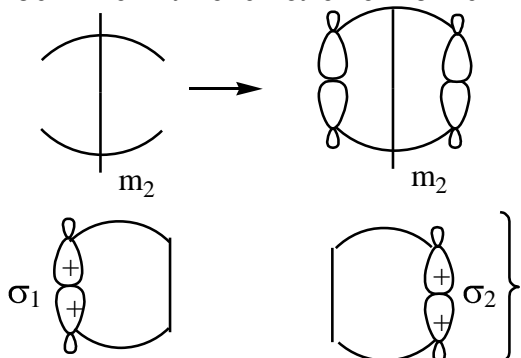


Основное состояние бутадиена по симметрии соответствует дважды возбужденному состоянию циклобутена. Следовательно, дисротаторная циклизация бутадиена приводит к получению циклобутена в возбужденном состоянии, а такой процесс требует затраты энергии и является запрещенным термически.

В общем случае пути, приводящие к взаимному превращению основных электронных состояний, разрешены по симметрии термическим путем. Те пути, которые связывают основное и электронно-возбужденное состояние, запрещены по симметрии.

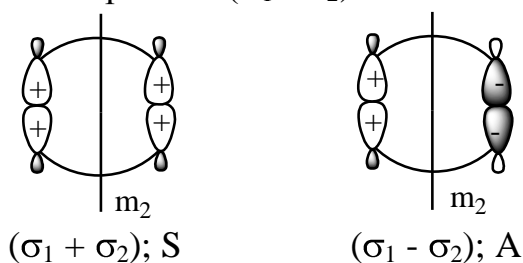
Аналогично для фотохимической реакции: если первое возбужденное состояние реагента и продукта беспрепятственно коррелируют между собой, то процесс разрешен по симметрии.

Метод корреляционных диаграмм применяется и для бимолекулярных реакций – реакций циклоприсоединения. В некоторых случаях не так просто приписать симметрию всем участвующим в реакции орбиталям. Например, рассмотрим реакцию циклоприсоединения, в которой образуются две новые σ -связи, причем в процессе реакции не меняется элемент симметрии – зеркальная плоскость m_2 . Для образования σ_1 и σ_2 , локализованных на новых σ -связях, эта плоскость не является элементом симметрии.



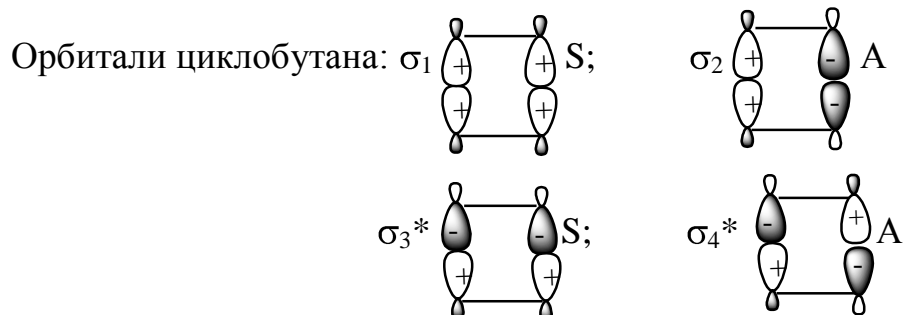
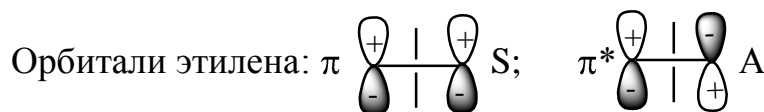
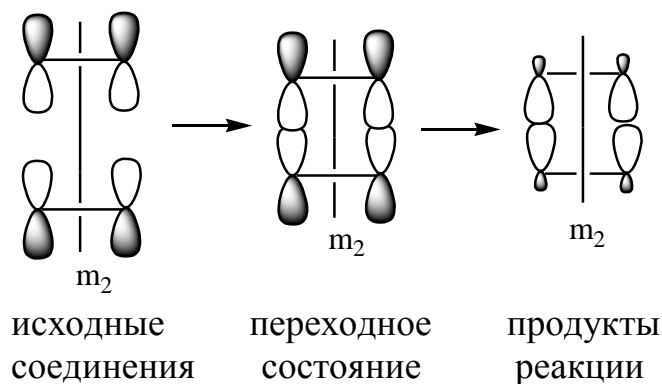
Плоскость m_2 для них не является элементом симметрии.

Можно, однако, взяв линейные комбинации σ_1 и σ_2 , получить две новые σ -связывающие орбитали, для которых плоскость m_2 будет элементом симметрии. Этими новыми орбиталями будут $(\sigma_1 + \sigma_2)$, симметричная относительно m_2 , и антисимметричная $(\sigma_1 - \sigma_2)$:



На каждой из этих новых связывающих σ -орбиталей, как и на любой другой молекулярной орбитали, могут находиться максимум два электрона. Аналогичным образом могут быть использованы комбинации разрыхляющих орбиталей. Этот прием позволяет строить диаграммы для широкого круга реакций, где имеется симметрия в переходном состоянии.

Рассмотрим корреляционную диаграмму димеризации этилена, т.е. реакцию $[2\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединения. В данном случае орбитали исходных соединений, переходного состояния и конечных продуктов симметричны или антисимметричны относительно плоскости m_2 , рассекающей π -системы пополам.



Корреляционная диаграмма димеризации этилена будет выглядеть так:

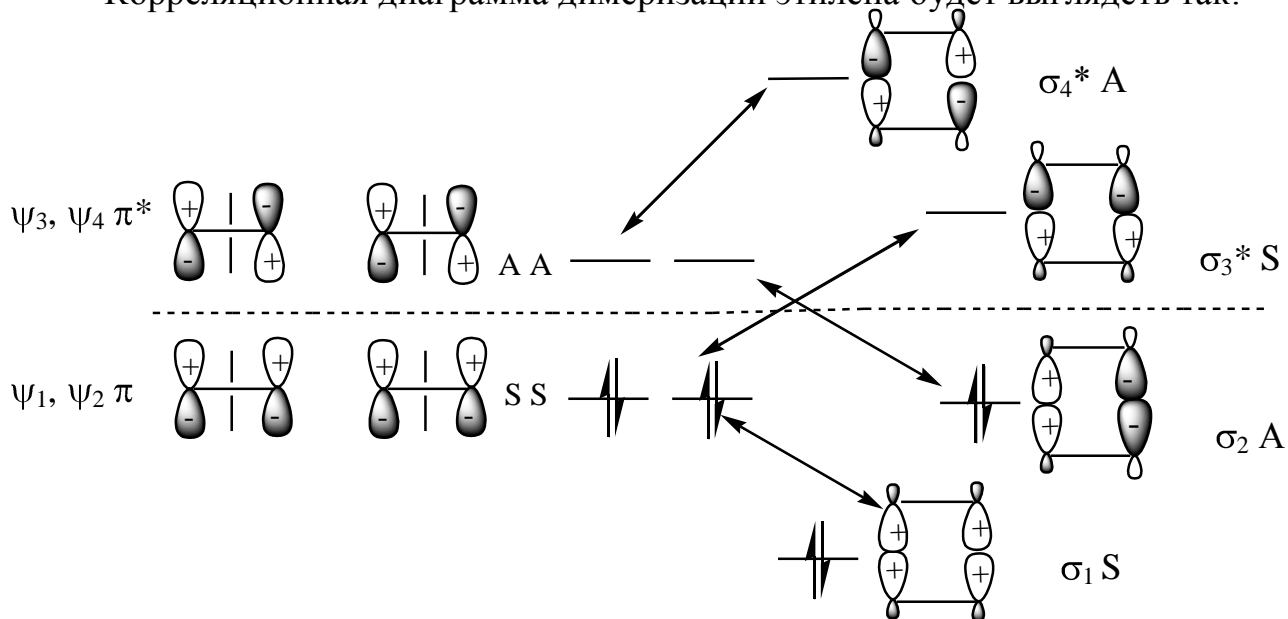
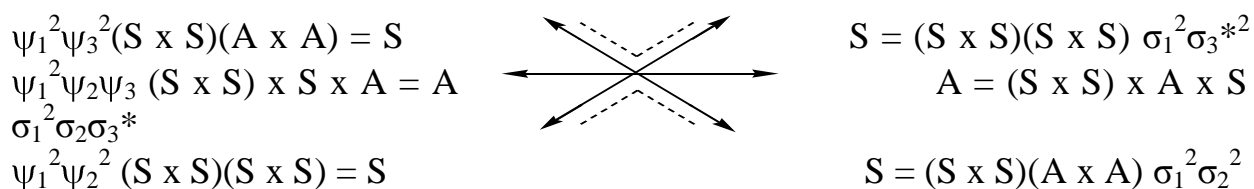


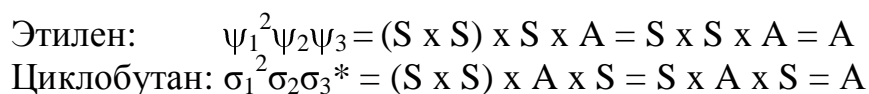
Диаграмма показывает типичную картину запрещенного процесса – корреляцию связывающих орбиталей реагентов с разрыхляющими орбиталями продуктов реакции или, иными словами, два электрона с одной из связывающих π -орбиталей должны перейти на разрыхляющую σ -орбиталь молекулы циклобутана, что невозможно.

К такому же выводу приходим при рассмотрении корреляционной диаграммы состояний реакции димеризации этилена:



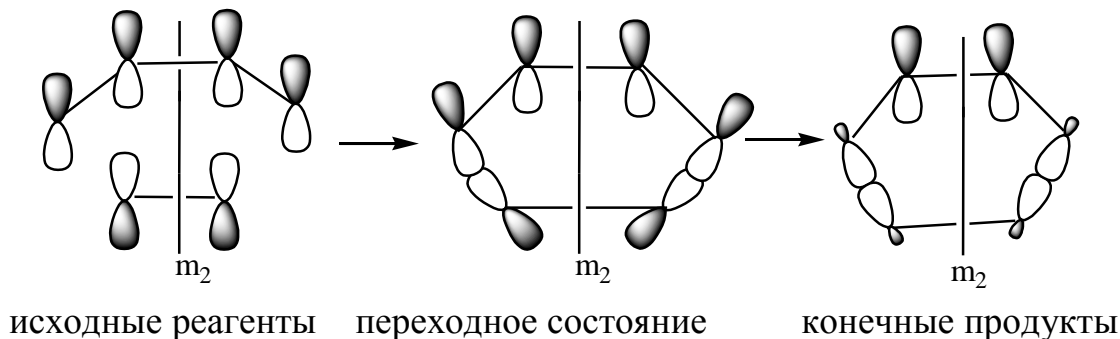
Соединяя состояния с одинаковым набором индексов симметрии, видим, что основное состояние этилена не коррелирует с основным состоянием циклобутана, т.е. реакция термическая запрещена по симметрии.

Если реакция проводится фотохимически, то первое возбужденное состояние этилена будет коррелировать с первым возбужденным состоянием циклобутана, что указывает на отсутствие в реакции барьера по симметрии:



Таким образом, димеризация этилена запрещена по симметрии термически и разрешена фотохимически.

Построение корреляционной диаграммы для реакции Дильса-Альдера, т.е. $[2\pi + 4\pi]$ -циклоприсоединения, позволяет увидеть, что эти реакции протекают достаточно легко:



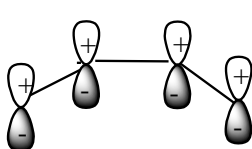
Определим свойства симметрии молекулярных орбиталей относительно плоскости симметрии m_2 :

Орбитали этилена: $\psi_1(\text{эт.})$

$S, \psi_2(\text{эт.})$

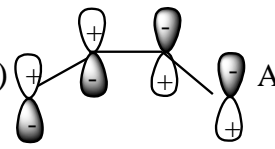
A

Орбитали бутадиена: $\psi_1(\text{б})$



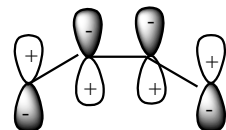
$S,$

$\psi_2(\text{б})$



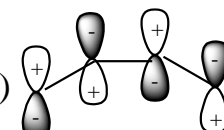
A

$\psi_3(\text{б})$



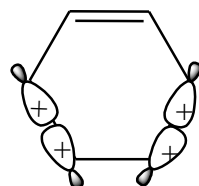
$S,$

$\psi_4(\text{б})$



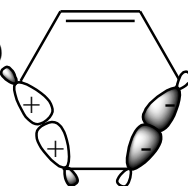
A

Орбитали циклогексена: $\sigma_1(\text{ц})$



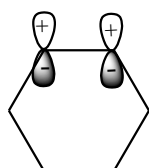
$S,$

$\sigma_2(\text{ц})$

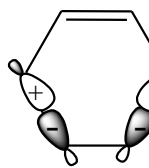


A

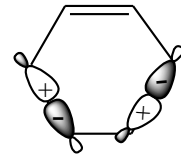
$\pi(\text{ц})$



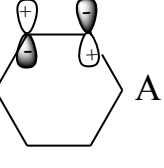
$S, \sigma_1^*(\text{ц})$



$S, \sigma_2^*(\text{ц})$

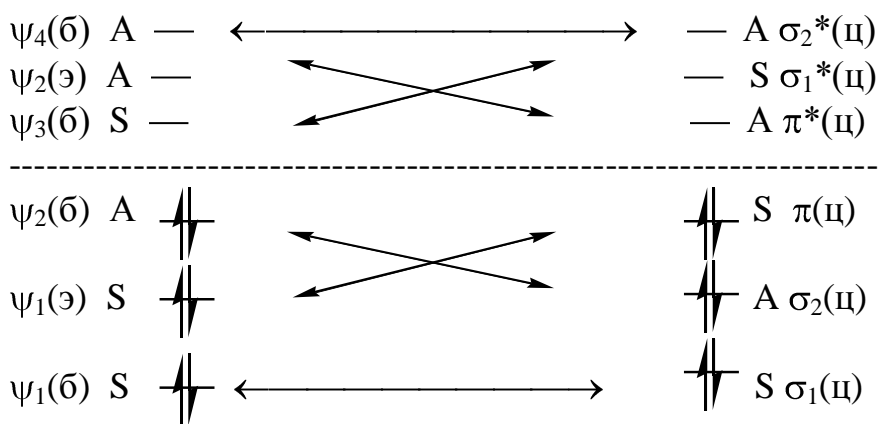


$A, \pi^*(\text{ц})$



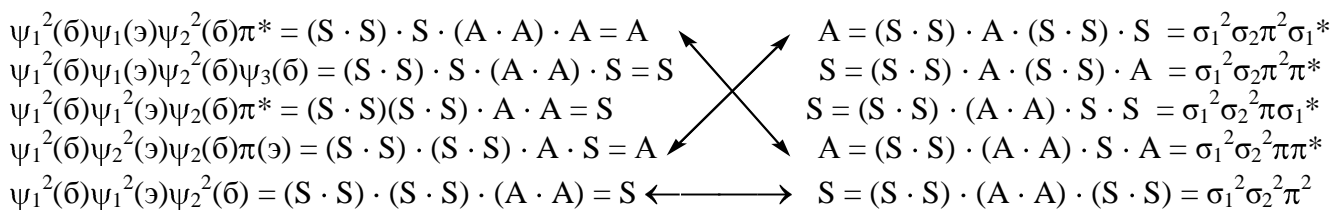
A

Корреляционная диаграмма орбиталей этилена, бутадиена, циклогексена:



Как видно, шесть электронов со связывающих орбиталей реагентов переходят на связывающие орбитали продукта реакции, т.е. термическое $[2\pi + 4\pi]$ -циклоприсоединение разрешено по симметрии.

Корреляционная диаграмма состояний той же реакции выглядит следующим образом:



Основные состояния исходных реагентов и продуктов реакции коррелируют, т.е. термическая реакция разрешена по симметрии.

Фотохимический путь для данной реакции запрещен, так как первые возбужденные состояния не коррелируют, а корреляция наблюдается только с состояниями более высокой энергии.

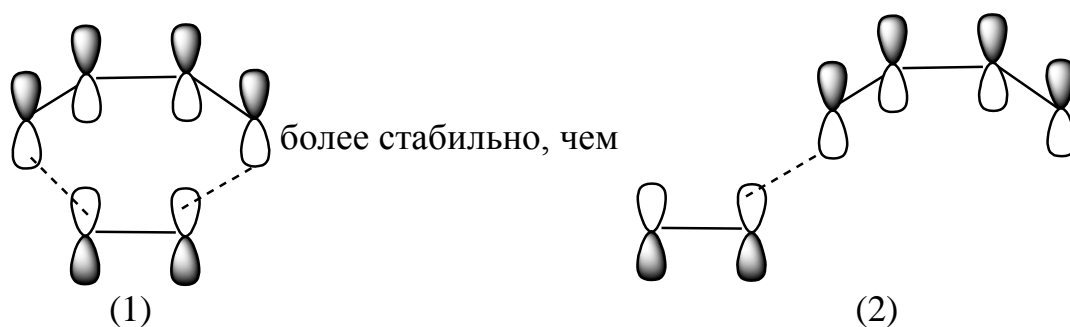
Метод корреляционных диаграмм обычно не применим к сигматропным перегруппировкам.

8. КОНЦЕПЦИЯ «АРОМАТИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ»

Этот метод не зависит от знания симметрии различных молекулярных орбиталей полиена и поэтому может быть приложен к переходным состояниям, не имеющим симметрии.

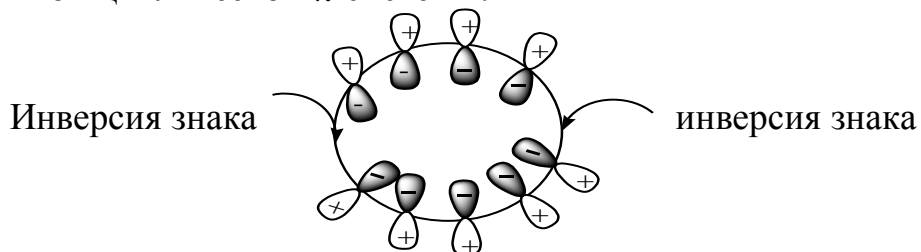
Хорошо известно, что плоские циклические полиены с количеством π -электронов $(4n + 2)$ (n -целое число) более стабильны, чем соответствующие ациклические соединения, а циклические системы с количеством π -электронов $4n$ менее стабильны. Такое резкое различие в устойчивости циклических полиенов наводит на мысль о возможной связи со столь же резким различием в

устойчивости циклических переходных состояний согласованных реакций. Это положение лежит в основе теорий Дьюара и Циммермана: точно также как $(4n + 2)\pi$ -циклополиены могут быть описаны как ароматические, $4n\pi$ - как антиароматические, так и циклические переходные состояния согласованных реакций могут быть классифицированы как ароматические и антиароматические. Так, например, термическая циклизация $[2\pi + 2\pi]$ этилена не проходит как согласованная реакция, так как переходное состояние антиароматично, а циклоприсоединение бутадиена и этилена $[4\pi + 2\pi]$ по Дильсу-Альдеру представляет собой согласованную реакцию. Циклическое переходное состояние (1) этой реакции имеет такое же расположение орбиталей как ароматическое соединение – бензол. В то же время нециклическое переходное состояние (2) – как гексатриен:



Циклическое переходное состояние должно быть более стабильно по тем же самым причинам, по которым бензол стабильнее гексатриена.

Для того, чтобы концепцию ароматичности можно было использовать полностью, необходимо включить в рассмотрение системы Мёбиуса. Если плоский линейный полиен скрутить таким образом, чтобы один его конец повернулся на 180° относительно другого, а затем соединить концы, то верхняя часть π -системы перекроется с той частью, которая была нижней, и молекула будет так называемым мёбиусовским полиеном. p-Орбитали мёбиусовского полиена образуют одно непрерывное кольцо вместо двух отдельных колец нормальной циклической π -системы.



Теоретически можно представить себе полиены с 0, 1, 2, 3, 4...изгибами (инверсиями знака)

Полиены с нулевым или четным числом изгибов классифицируются как *хюккелевские полиены*, с нечетным – как *мёбиусовские полиены*. «Скрученные» полиены этого типа до сих пор неизвестны. Однако, существование скрученного хюккелевского или мёбиусовского переходного состояния в перициклических реакциях вполне реально.

Хюккелевское переходное состояние стабилизировано в случае термических согласованных реакций для систем с $(4n + 2)\pi$ -электронами по сравнению со своими ациклическими аналогами и дестабилизировано в случае $4n\pi$ -электронов в системе.

Мёбиусовское переходное состояние должно быть стабилизировано, если имеет $4n\pi$ -электронов, и дестабилизировано при наличии $(4n + 2)\pi$ -электронов (т.е. все наоборот по сравнению с хюккелевским переходным состоянием).

Таким образом, если могут быть получены оба типа циклических переходных состояний, то предсказания для термических перициклических реакций могут быть сформулированы следующим образом:

Число электронов	Хюккелевский тип	Мёбиусовский тип
0, 4, 8..... $4n$	неблагоприятен	благоприятен
2, 6, 10..... $4n + 2$	благоприятен	неблагоприятен

Для фотохимических реакций эти правила обратны.

Если в число ароматических соединений включить системы Мёбиуса с $4n\pi$ -электронами, то общее правило концепции «ароматического переходного состояния» формулируется так: *«Термические перициклические реакции осуществляются через ароматические переходные состояния либо хюккелевского, либо мёбиусовского типа».*

Идея этого правила предложена в 1936 г. Эвансом, а возрождено и подтверждено это правило Дьюаром.

Как воспользоваться этим правилом:

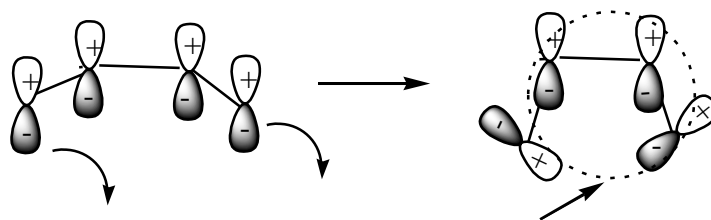
1. Переходное состояние изображают в виде ряда перекрывающихся s- и p-орбиталей; знаки «+» и «-» расставляют таким образом, чтобы свести к минимуму число изменений знака в самих участвующих орбиталях.

2. Подсчитывают число разрывов знака в циклическом построении, причем, если цикл включает обе доли одной p-орбитали (например, в конротаторной циклизации бутадиена), то неизбежное изменение знака при переходе через эти доли не учитывают. Подсчитывают число участвующих в переходном состоянии электронов.

3. Переходное состояние классифицируют как цикл типа Хюккеля (нулевое или четное число инверсий знака) или типа Мёбиуса (нечетное число

инверсий знака). В соответствии с числом участвующих электронов делают вывод о том, является ли переходное состояние ароматическим или антиароматическим.

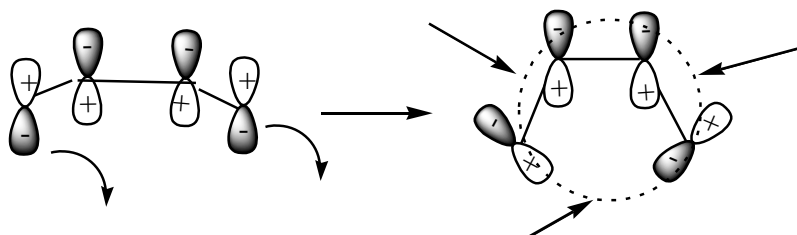
В качестве примера рассмотрим конротаторную циклизацию бутадиена:



инверсия знака

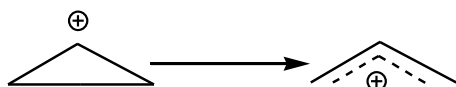
Знаки на *p*-долях выбраны так, чтобы свести к минимуму перекрывание фрагментов молекулярных орбиталей с противоположными знаками. Переходное состояние этой реакции представляет собой систему Мёбиуса, и, поскольку имеет место одна инверсия знака, система включает 4 π -электрона, значит, протекание рассматриваемой реакции должно быть разрешено термически.

Следует отметить, что изменение знака на одной из долей вызывает еще две инверсии знака в переходном состоянии и не изменит классификацию переходного состояния как системы Мёбиуса:

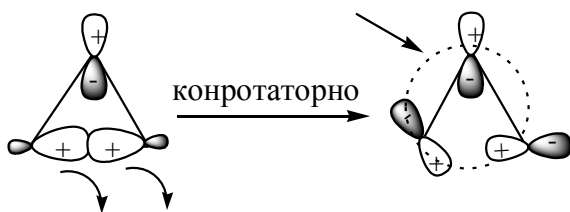


три инверсии знака

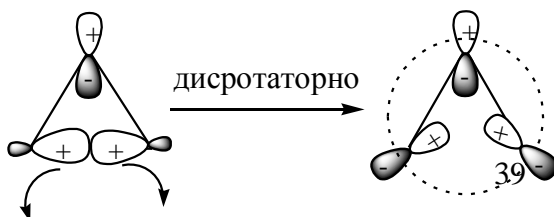
Другой пример электроциклической реакции – раскрытие циклопропилкатиона:



Эта реакция подобно циклизации бутадиена представляет собой электроциклический процесс и может быть конротаторной или дисротаторной.



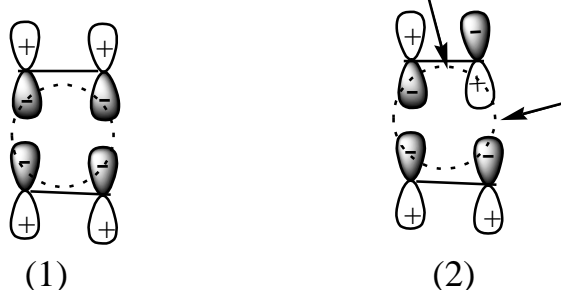
тип Мёбиуса (1 инверсия)



тип Хюккеля (нет инверсий)

Для конротаторного раскрытия переходное состояние относится к типу Мёбиуса, для дисротаторного – к типу Хюккеля. Поскольку переходное состояние включает два электрона, раскрытие должно быть дисротаторным.

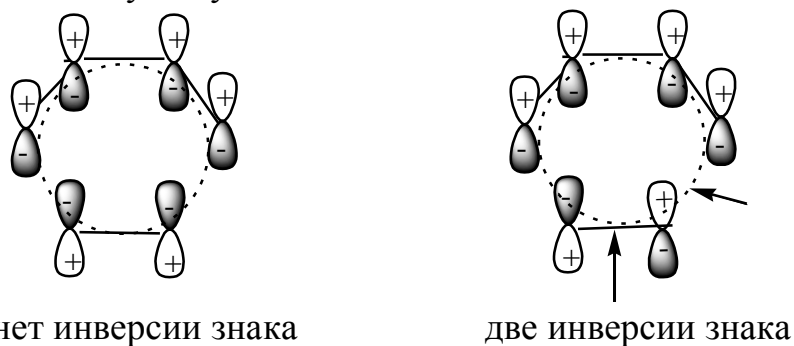
Пример реакции циклоприсоединения – димеризация этилена. Эта реакция может иметь переходное состояние двух видов:



В переходном состоянии (1) четыре атома углерода копланарны, причем верхние доли одной π -системы взаимодействуют с нижними долями другой. Переходное состояние относится к Хюккелевскому типу (нет инверсий знака) и антиароматично, поскольку включает 4 электрона. Поэтому термическая реакция запрещена, а, следовательно, фотохимическая разрешена.

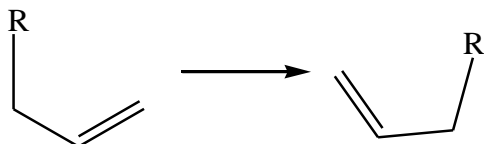
Выбор знаков в переходном состоянии произволен. Если один знак поменять на обратный, получим переходное состояние (2), оно включает две инверсии знака, значит остается хюккелевского типа, т.е. реакция запрещена термически.

Переходное состояние в реакции Дильса-Альдера относится к хюккелевскому типу:

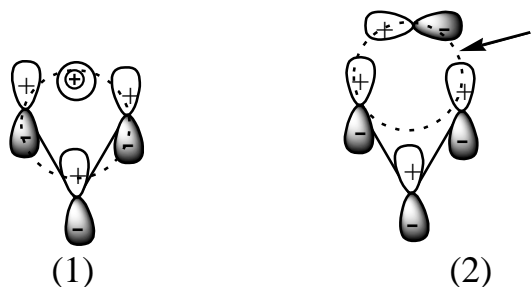


Переходное состояние включает 6π -электронов, является ароматическим, т.е. реакция термически разрешена.

Концепция «ароматического переходного состояния» применима и к сигматропным перегруппировкам, например, 1,3-миграция заместителей в аллильной системе:



В этой реакции группа R мигрирует через верхнюю сторону аллильной системы от C-1 к C-3. Возможны два переходных состояния в зависимости от того, какую орбиталь, s или p, использует R для образования мостика:



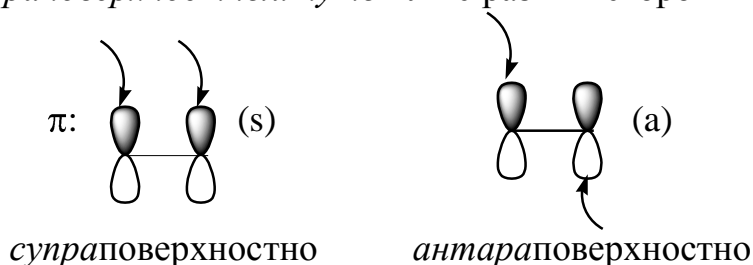
Переходное состояние (1) хюккелевского типа (нет инверсий знака), но включает 4π -электронов, следовательно, термическая реакция запрещена.

Переходное состояние (2) мёбиусовского типа (одна инверсия знака), включает $4n\pi$ -электронов, значит, термически реакция разрешена. Из этого становится ясно, почему невозможен 1,3-гидридный сдвиг.

9. ОБЩЕЕ ПРАВИЛО ВУДВОРДА-ГОФМАНА ДЛЯ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Общее правило для определения стереохимического направления согласованных реакций сформулировано Р. Вудвордом и Р. Гофманом. Оно требует предварительных определений и пояснений.

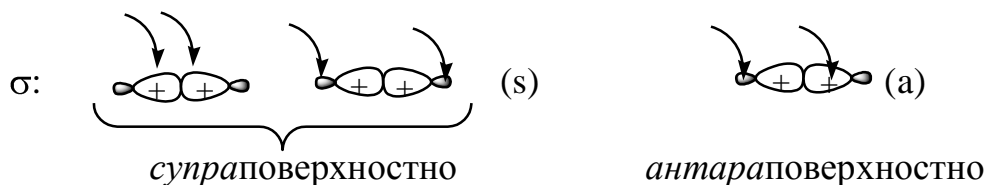
Рассмотрим перициклическую реакцию, в которой электроны π -связи используются в переходном состоянии, а при концевых атомах углерода образуются новые связи. Имеются два стереохимически различных пути образования этих новых связей: или с одной и той же стороны π -связи – *супраповерхностный путь* или с разных сторон – *антараповерхностный путь*:



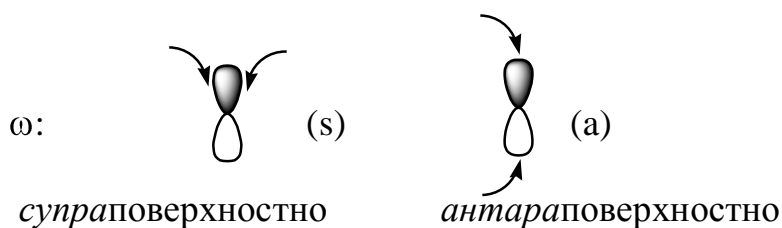
Те же самые определения применяются к более длинным π -системам.

Аналогично имеются стереохимически различные пути, когда используется σ -связь. *Супраповерхностное* использование σ -связи включает одинаковое связывание у обоих ее концов, т.е. сохранение конфигурации у обоих концов или

инверсию у обоих концов. *Антараповерхностное* использование σ -связи включает сохранение конфигурации у одного конца и инверсию у другого:



Несвязывающая p-орбиталь, участвующая в перициклической реакции, может образовывать связи с обеими фланговыми группами одной и той же долей (*супраповерхностно*) или противоположными долями (*антараповерхностно*):



Символы π , σ и ω относятся соответственно к π -системам, σ -связям и свободным p-орбиталям, участвующим в переходном состоянии. Символы (s) и (a) показывают их *супра*- и *антараповерхностное* использование. Эти обозначения дополняются числом электронов, предоставляемых каждым компонентом. Например, « $\pi 2s$ » означает двухэлектронную π -систему, используемую *супраповерхностным* путем; « $\omega 0a$ » указывает на вакантную p-орбиталь, используемую *антараповерхностным* путем.

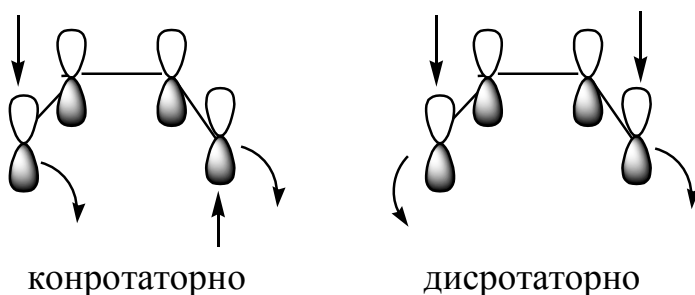
Вудворд и Гофман установили следующее общее правило для перициклических реакций: «*Перициклическая реакция в основном состоянии разрешена по симметрии, если общее число $(4n+2)$ супраповерхностных и $4n$ антараповерхностных компонентов нечетно*», (n – ноль или целое число).

Чтобы применить это правило, рисуют орбитальные картины реагентов, и компоненты реакции располагают таким геометрически возможным способом, чтобы достичь перекрывания орбиталей. Подсчитывают $(4n+2)$ -электронные *супраповерхностные* и $4n$ -электронные *антараповерхностные* компоненты, другие же игнорируют. Если общее число подсчитанных компонентов нечетно, то можно предсказать, что реакция термически разрешена.

Правило находится в полном согласии со всеми разобранными ранее методами (метод граничных орбиталей, корреляционных диаграмм, концепцией «ароматического переходного состояния»), что хорошо иллюстрируется ранее разобранными примерами.

1) Электроциклические реакции

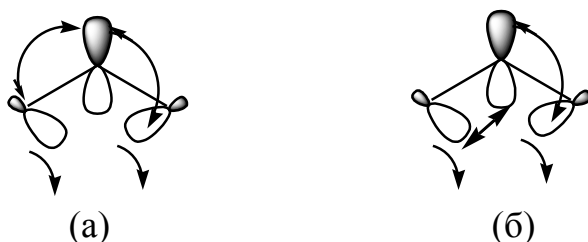
Циклизация бутадиена может быть конротаторной и дисротаторной:



При конротаторном замыкании цикла реагирует система 4π -электронов *антараповерхностным* путем, т.е. система $[\pi 4a]$ – это один компонент, следовательно, реакция термически разрешена.

В случае дисротаторного пути реагирует система 4π -электронов *супраповерхностным* путем, компонент $[\pi 4s]$ – не считается, т.е. реакция термически запрещена.

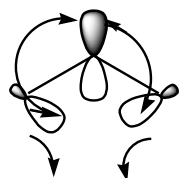
Раскрытие циклопропил-катиона также возможно как конротаторно, так и дисротаторно. При конротаторном пути возможно два варианта:



В варианте (а) участвуют: свободная p-орбиталь *супраповерхностным* путем и 2 σ -электрона, используемые *антараповерхностно*, т.е. процесс классифицируется как $[\omega 0s] + [\sigma 2a]$, в котором не считается ни один из компонентов, поскольку *супраповерхностно* используются $[4n]$ -электроны, а не $[4n + 2]$, а *антараповерхностно* $[4n + 2]$, а не $[4n]$, как того требуют правила. В итоге сумма компонентов равна нулю, значит, реакция термически запрещена.

Вариант (б) можно представить как реакцию: $[\omega 0a] + [\sigma 2s]$, считаются оба компонента, сумма их равна 2 – реакция запрещена.

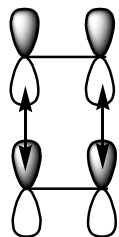
Дисротаторное раскрытие циклопропил-катиона:



представляет собой процесс $[\omega 0s] + [\sigma 2s]$, считается только один компонент $[\sigma 2s]$, т.е. реакция термически разрешена.

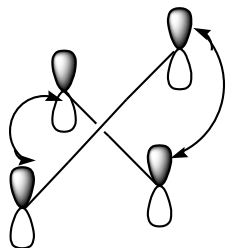
2) Реакции циклоприсоединения

Циклизация этилена при плоском переходном состоянии классифицируется как $[\pi 2s] + [\pi 2s]$ -взаимодействие.



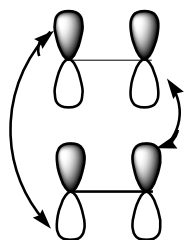
Имеется два $(4n+2)$ -электронных *супра*поверхностных компонента, число четное, т.е. термическая димеризация этилена запрещена.

Две молекулы этилена могут сближаться и таким образом, что перекрывание будет проходить *супра*поверхностно-*антара*поверхностно (s, a):



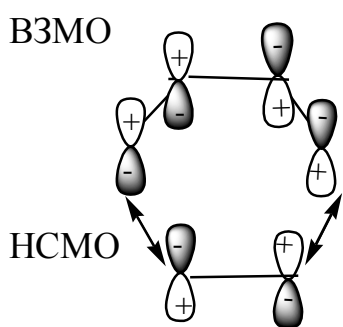
По отношению к одному компоненту процесс является *цис*-присоединением, по отношению к другому – *транс*-присоединением. Эффективность этого типа орбитального перекрывания зависит в основном от геометрии реагентов, но обычно она существенно ниже, чем для s,s-способа. В данном случае имеем реакцию $[\pi 2s] + [\pi 2a]$, число компонентов 1, реакция разрешена при таком сближении реагентов.

Если же допустить, что две молекулы олефина будут присоединяться *антара-антара*поверхностным путем, то переходное состояние имеет вид:

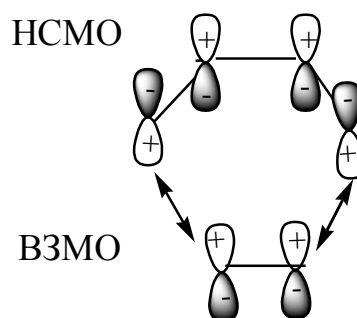


Реакция классифицируется как $[\pi 2a] + [\pi 2a]$, не считается ни один из компонентов, т.е. реакция термически запрещена.

Большинство согласованных реакций присоединения проходит все-таки путем s,s-сближения. Но этот тип перекрывания будет энергетически выгоден только в том случае, если ВЗМО одного компонента и НСМО другого могут взаимодействовать связывающим образом у обоих концов системы, т.е. эти орбитали должны иметь соответствующую симметрию. Например, в реакции Дильса-Альдера переходное состояние выглядит следующим образом:

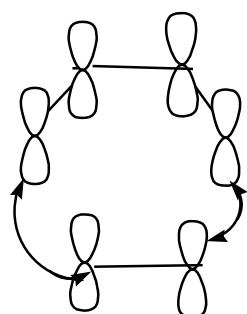


или



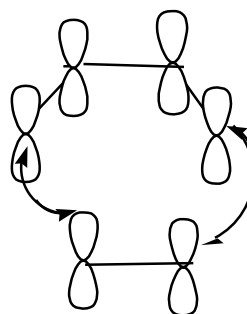
При *супра-супра*поверхностном взаимодействии эта реакция рассматривается как $[\pi 4s] + [\pi 2s]$, сумма компонентов 1, реакция разрешена. Симметрия взаимодействующих орбиталей такова, что позволяет образоваться новым связывающим орбиталям.

Проверим, возможно ли связывающее взаимодействие при *супра-антара*поверхностном сближении диена и диенофила:



$[\pi 4s] + [\pi 2a]$
оба компонента
не учитываются,
сумма = 0

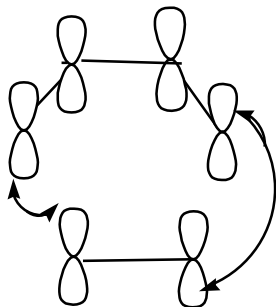
или



$[\pi 4a] + [\pi 2s]$
оба компонента
считаются,
сумма = 2

Видим, что *s,a*-присоединение в реакции Дильса-Альдера не разрешено.

Но можно допустить и *a,a*-поверхностное взаимодействие диена с диенофилом:



$[\pi 4a] + [\pi 2a]$, общее число компонентов = 1,
следовательно, *a,a*-поверхностное присоединение
разрешено по симметрии.

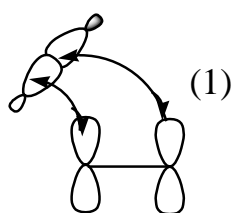
Обобщая результаты, полученные при обсуждении реакций циклоприсоединения, можно сформулировать следующие правила отбора для термических реакций циклоприсоединения:

«Согласованное s,s- или a,a-присоединение разрешено, если общее число π -электронов равно $(4n+2)$ (пример – реакция Дильса-Альдера). Согласованное s,a-присоединение разрешено, если общее число π -электронов равно $4n$ (пример – димеризация этилена)».

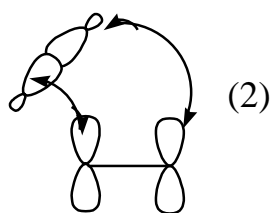
Легко видеть, что согласованное присоединение формально всегда возможно, если не s,s-, то s,a-путем. Однако, не все реакции циклоприсоединения протекают согласовано, поскольку геометрия, необходимая для эффективного перекрывания орбиталей, при разрешенном способе может быть недостижима вследствие пространственных причин.

Эти правила основаны на симметрии орбиталей ациклических полиенов. Если эти полиены образуют часть циклической системы, их орбитальная симметрия остается, в основном, неизменной. Простые заместители и даже гетероатомы, включенные в полиеновую систему, могут изменять энергию участвующих орбиталей, однако изменение симметрии маловероятно. Поэтому, указанные правила широко применимы. Сигматропные перегруппировки также можно рассматривать с точки зрения правила Вудворда-Гофмана.

Из изложенного выше мы знаем, что 1,3-гидридный сдвиг практически невозможен, что же касается 1,3-миграции заместителя в аллильной системе, то для него возможно два случая:

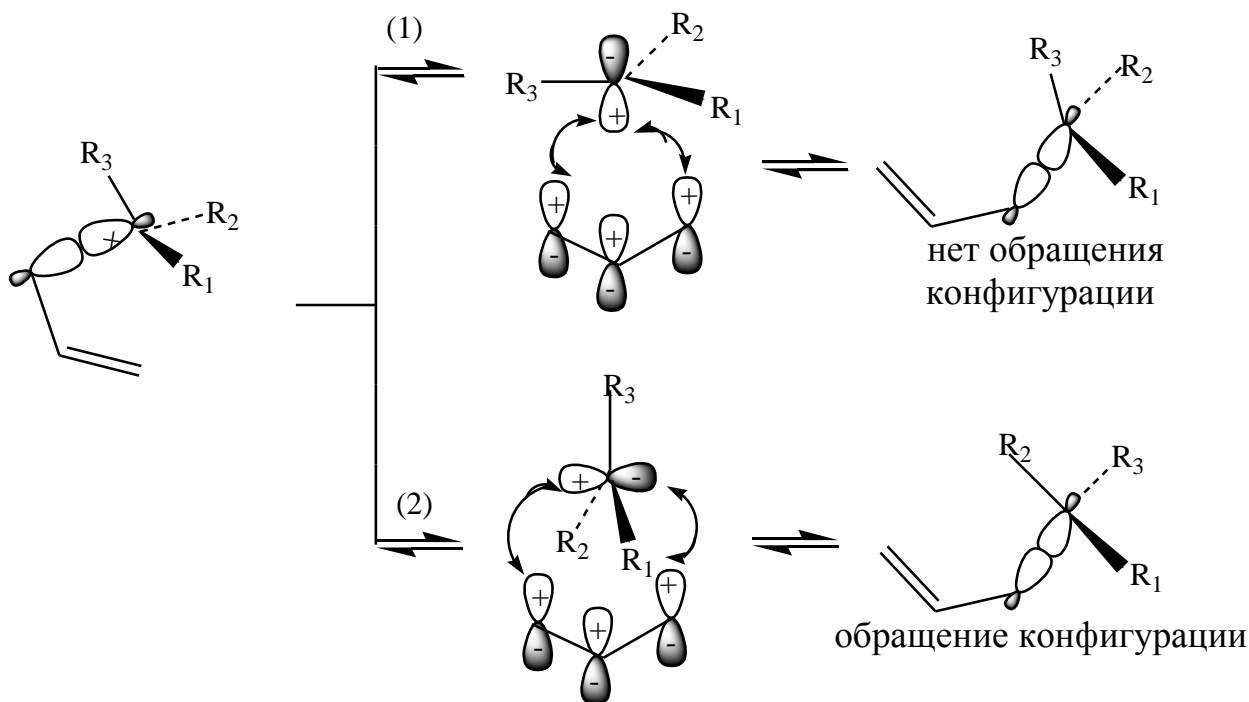


$[\sigma 2s] + [\pi 2s]$
общее число
компонентов = 2



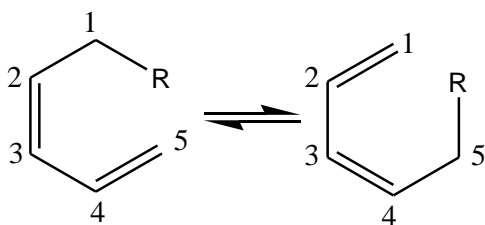
$[\sigma 2a] + [\pi 2s]$
общее число
компонентов = 1

Распишем 1,3-сдвиг подробнее:

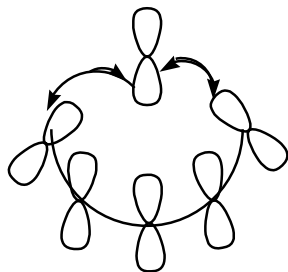


Следует отметить, что в переходном состоянии будет иметь место регибридизация sp^3 -орбитали в р-орбиталь.

1,5-Сдвиги легко проходят как в случае алкильных групп, так и в случае водорода, причем осуществляется *супра*поверхностная миграция с сохранением конфигурации у мигрирующей группы, так как переходное состояние не требует регибридизации.

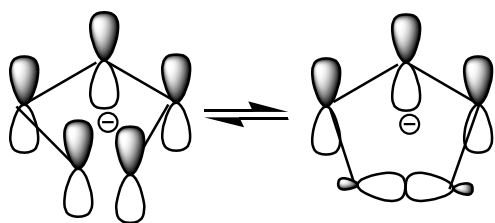


Переходное состояние выглядит так:



$[\sigma 2s] + [\pi 4s]$, общее число компонентов равно 1, т.е. реакция может осуществляться путем *супра*поверхностного 1,5-сдвига при нагревании.

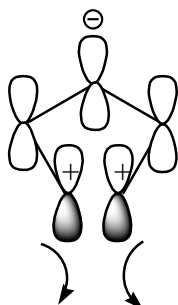
В заключении, используя все известные методы (метод граничных орбиталей, метод корреляционных диаграмм, концепцию «ароматического переходного состояния», правила Вудворда-Гофмана), проведем анализ электроциклической реакции – циклизации циклопентадиенил-аниона:



Система содержит 6 π -электронов, т.е. относится к $(4n+2)\pi$ типу.

а) Метод граничных орбиталей.

Воспользовавшись правилом отбора для электроциклических реакций, можно сказать, что циклизация циклопентадиенил-аниона термически разрешена дисротаторным путем. Убедимся в этом. ВЗМО циклопентадиенил-аниона выглядит так:



Связывающее взаимодействие, действительно, возможно только при дисротаторном вращении.

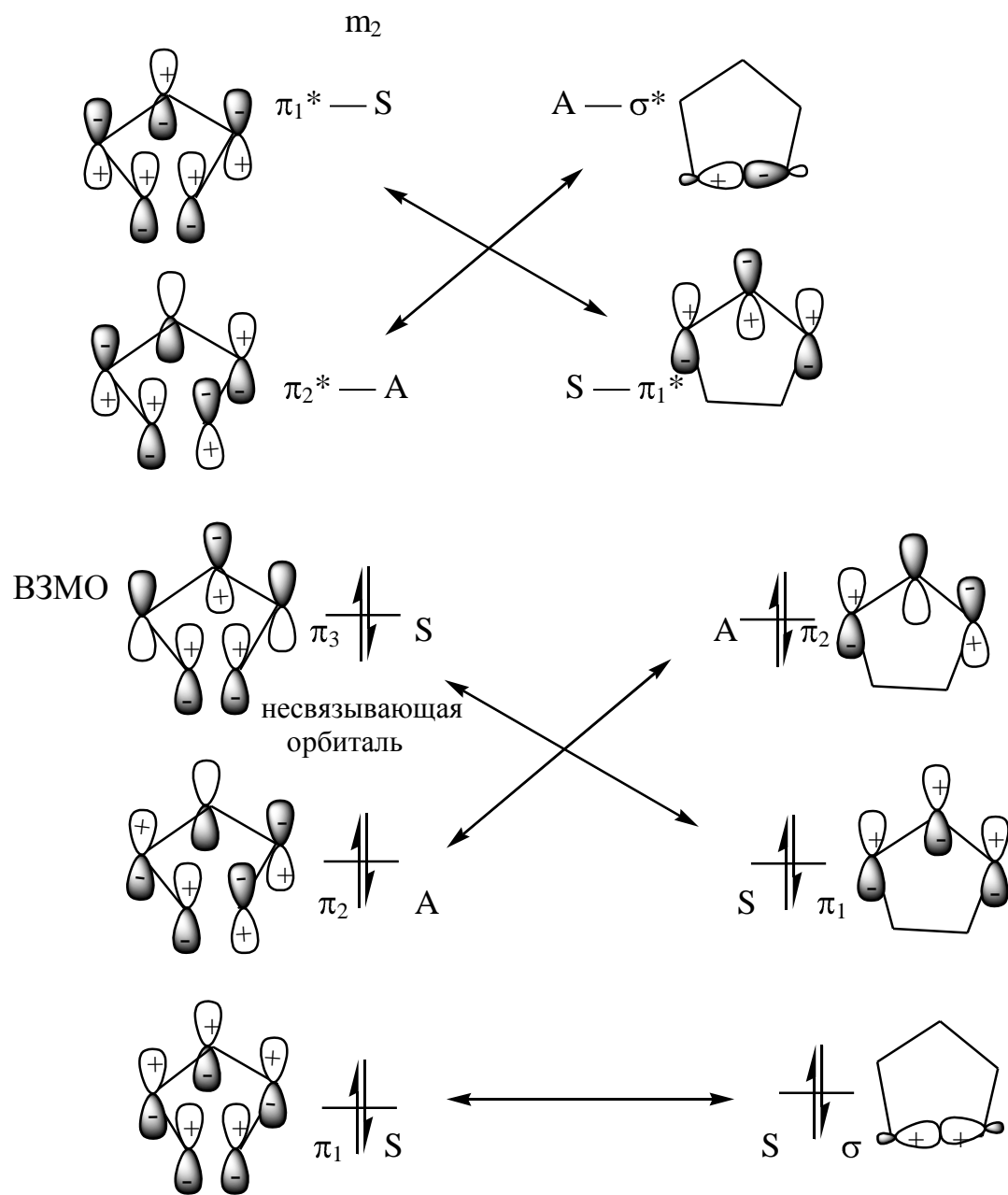
б) Метод корреляционных диаграмм.

В циклопентадиенил-анионе имеется 6 электронов на 5-ти атомах углерода, т.е. 5 волновых функций.

Рвутся: 2 π -связи и анион ($\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_2^*, \pi_1^*$)

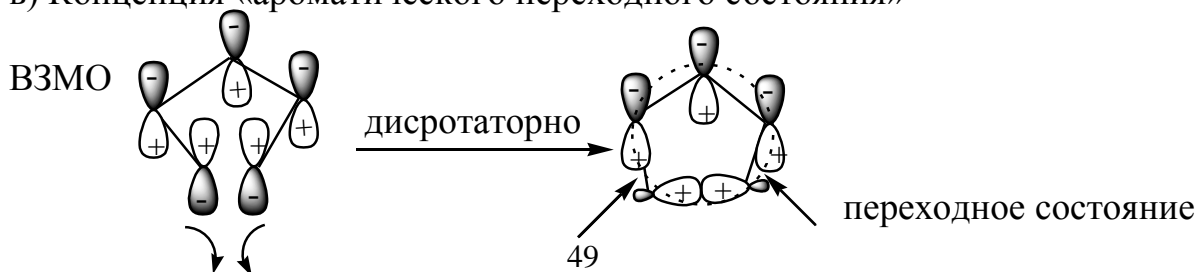
Образуются: 1 π -связь, 1 σ -связь и анион ($\sigma, \pi_1, \pi_2, \pi_1^*, \sigma^*$)

Для дисротаторного замыкания цикла сохраняется симметрия относительно зеркальной плоскости m_2 .



Наблюдается полная корреляция связывающих орбиталей исходных веществ со связывающими орбиталями продуктов реакции, затрачивать энергию на преодоление энергетического барьера не требуется, реакция термически разрешена.

в) Концепция «ароматического переходного состояния»



В переходном состоянии имеются две инверсии знака, значит цикл Хюккеля, число электронов $(4n+2) = 6$, следовательно, реакция термически разрешена.

г) По правилу Вудворда-Гофмана: данную реакцию дисротаторной циклизации можно рассмотреть как систему $[\pi 6s]$ или 1 компонент (сумма нечетна) – реакция разрешена.

Из приведенного примера наглядно видно, что какой бы метод мы ни использовали – результат будет одним и тем же.

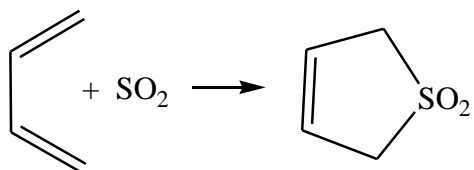
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Используя метод граничных орбиталей, метод корреляционных диаграмм, концепцию «ароматического переходного состояния», правило Вудворда-Гофмана, определите, какой путь – термический или фотохимический – будет разрешен для каждой реакции:

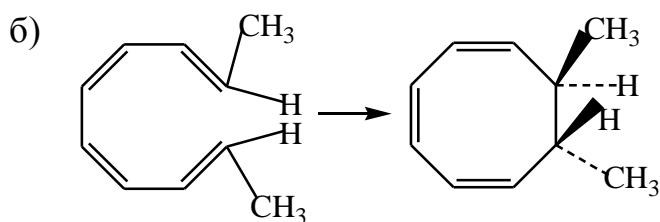
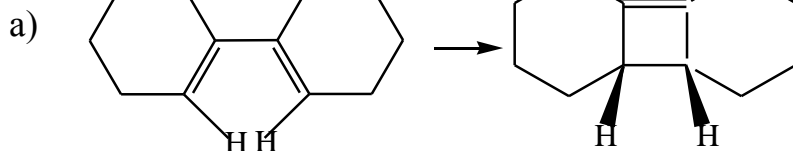
- а) анион пентадиенила + этилен = анион циклогептенила
- б) катион пентадиенила + этилен = катион циклогептенила.

2. Какие продукты образуются в результате: а) *супра-супра*, б) *супра-антара*, в) *антара-антара*-циклоприсоединения двух молекул *цис*-бутена-2?

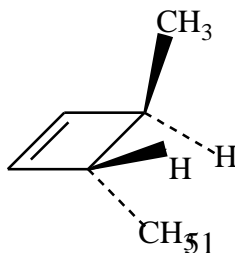
3. Используя любой метод, определите, разрешена ли реакция:



4. Следующие реакции протекают конротаторным или дисротаторным путем?



5. В некоторых случаях возможно несколько дисротаторных и конротаторных реакций. Покажите, что изображенный ниже циклобутен может участвовать в двух конротаторных реакциях раскрытия кольца. Какие продукты образуются в каждом случае? Можно ли ожидать, что продукты будут получаться в равных количествах?



ЛИТЕРАТУРА

1. Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. М.: Мир, 1976.
2. Лер Р., Марчанд А. Орбитальная симметрия в вопросах и ответах. М.: Мир, 1976.
3. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х частях. Часть 1,2. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
4. Терней А. Современная органическая химия. Т. 1,2. М.: Мир, 1981.
5. Гауптман З., Графе Ю., Реманс Х. Органическая химия. М.: Химия, 1979.

ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ОРБИТАЛЬНАЯ СИММЕТРИЯ

Татьяна Ивановна Старостина
Татьяна Ивановна Зиновьева

Электронное учебное пособие

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского».
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23