

УДК 548.121

СИММЕТРИЯ *

Ч. Коулсон

В настоящее время становится все более очевидным огромное значение для химии учения о симметрии. Появился ряд книг, посвященных конкретным вопросам симметрии, применения теории групп в химии и т. д. Но нередко в них не уделяется достаточного внимания наиболее общим идеям в этой области. Именно им посвящена лекция известного английского квантового химика Ч. Коулсона.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1125
2. Что такое симметрия?	1125
3. Симметрия в молекулах	1130
4. σ - и π -уровни в органической химии	1133
5. Некоторые применения симметрии	1133
6. Правила Гоффмана — Вудварда	1137
7. Некоторые исключения	1138

1. Введение

Представление о роли симметрии в химии появились впервые очень давно. В I в. до н. э. Лукреций писал, что атомы с гладкой поверхностью должны соответствовать приятному вкусу, как, например, у мёда. Вкус же атомов, которые имеют неровную поверхность, должен быть неприятным. Еще ранее Платон, с его любовью к геометрическим образам и формам, пытался связать природу вещества с правильными многогранниками — кубом, тетраэдром, икосаэдром и т. д. Фарадей интересовался связью между симметрией и свойствами вещества. Он любил наблюдать предметы, а это, конечно, явилось началом возникновения понятия о симметрии. Решающий шаг в теории электричества и магнетизма был сделан вслед за работами Фарадея по индукции и их дальнейшего развития К. Максвеллом, впервые обнаружившим неожиданные отношения симметрии между электрическими векторами E и D с одной стороны, и магнитными векторами B и H — с другой.

2. Что такое симметрия?

Но что я подразумеваю под симметрией? Ответ на этот вопрос, как на любой фундаментальный вопрос в науке, не может быть ни элементарным, ни коротким. Прежде всего, речь может идти об обычной форме молекул, например, о том, что метан имеет форму тетраэдра, а аммиак — пирамиды, хотя молекула аммиака была бы более симметричной, если бы она была плоской. Мы все знаем о замечательных работах таких ученых, как Вант Гофф и Ле Бель, доказавших правильную тетраэдрическую конфигурацию обыкновенного атома углерода: доказа-

* Фарадеевская лекция, прочитанная в Английском химическом обществе; опубл. в Chem. in Britain 4, 113 (1968). Перев. с англ. А. А. Дяткиной.

тельство симметрии основывалось на отсутствии некоторых геометрических изомеров. Я мог бы также напомнить о правиле октета Лэнгмюра и о картинках, изображающих электронные кубы, окружающие центральный атом, которые можно найти в старых книгах (рис. 1). Здесь можно вспомнить также о Бутлерове и Кекуле, Одлинге, Круме Брауне и других, почти сто лет назад пытавшихся найти химические обозначения для того, чтобы отразить взаимное расположение атомов, реальное существование которых в то время все еще было предметом дискуссий.

Несколько более сложным вопросом, связанным с симметрией, являются формы молекулярных кристаллов — почему, например, бензол и гексаметилбензол (рис. 2) кристаллизуются таким различным образом. Сюда же мне хочется включить также (см. стр. 1136) классификацию различных основных и возбужденных состояний молекулы, дающую нам возможность интерпретировать переход и предсказывать химическое

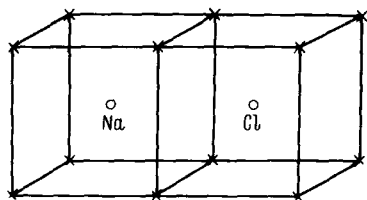


Рис. 1

Рис. 1. Ранние представления о симметрии вокруг атомного ядра

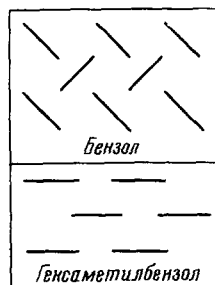


Рис. 2

Рис. 2. Кристаллизация бензола и гексаметилбензола

поведение состояний, возникающих при некотором конкретном возбуждении.

Эти примеры являются довольно очевидными случаями симметрии. Но к данной же области относятся и многие другие характеристики наших моделей и теорий, позволяющих объединять всю массу результатов экспериментальных исследований. В качестве существенного примера я напому, что выделение в особый класс ненасыщенных и сопряженных систем и многоядерных ароматических соединений определяется одной особенностью их симметрии.

Это относится и к биологии — так, впервые на возможность генетического кодирования в структуре дезоксирибонуклеиновой кислоты указал Фритц Мишер, открывший нуклеопротеин и нуклеиновые кислоты. Он выразил веру в существование химического кода наследственности, сказав: «Великий вопрос, связанный с генетической непрерывностью будет решен морфологами совместно с биохимиками в XX веке». Передается ли по наследству определенное вещество или его форма как таковая? За последние 10 лет нам удалось найти ключ к ответу на этот вопрос; в данном случае, как и в других, основную роль играет форма, и структура, и (короче говоря) симметрия. Если бы существенным был только состав вещества, то не было бы никакой разницы во вкусе или запахе между право- и левовращающими соединениями. Но, по крайней мере, в исходных случаях эта разница существует.

Я хотел бы пойти еще далее. Человек, который, как я в настоящее время, заведует кафедрой математики, непременно захочет сказать что-либо о путях, которыми симметрия — математическая симметрия —

участвует в наших теориях, и иногда практически определяет их форму. Помимо того, что видно невооруженным глазом, мы оперируем идеями, зарождающимися в нашем мозгу; многие из них основаны на симметрии. Если бы это была лекция по физике, я бы хотел сказать об удивительных свойствах симметрии, обнаруженных у элементарных частиц, об электроне и позитроне; о положительных и отрицательных нейтрино и мезонах; о веществе и антивеществе. Здесь принцип симметрии дает возможность делать предсказание, как например, недавнее знаменитое предсказание частицы Ω^- , которая и была открыта впоследствии. На публичной лекции в Оксфорде Эйнштейн однажды сказал, что «...в природе осуществляется идея математической простоты», при этом подразумевалась математическая симметрия, ибо идеи становятся простыми только тогда, когда найден какой-то тип симметрии.

Математический пример. Один из наиболее важных выводов классической (т. е. доквантовой теории) механики состоял в том, что наличие симметрии в уравнениях движения приводит к важным законам сохранения. Как сказал Гейзенберг: «Физики узнали, от математиков, что симметрия задачи, как правило, приводит к закону сохранения. Все известные в физике законы сохранения (и, разумеется, в химии они также имеют большое значение) — сохранение энергии, количества движения, углового момента и т. д. — основываются на фундаментальной симметрии основных законов природы».

Для иллюстрации я приведу простой одномерный пример. Рассмотрим уравнение движения в двух системах координат, одна из которых, в свою очередь, движется с некоторой постоянной скоростью V относительно другой. В первой системе частица описывается координатой x и временем t ; во второй — соответственно x' и t' . Тогда:

$$x' = x - Vt; \quad t' = t$$

Скорости v , v' удовлетворяют соответственно уравнению

$$v' = \frac{dx'}{dt'} = \frac{dx}{dt} - V = v - V$$

а ускорения — уравнению:

$$f' = \frac{dv'}{dt'} = \frac{dv}{dt} = f \quad (1)$$

Это совершенно элементарно. Но равенство (1) означает, что закон Ньютона (сила = масса · ускорение) инвариантен относительно системы координат. Если не действует никакая сила, то отсюда вытекает сохранение импульса. Более того, для движения с постоянным ускорением обычное уравнение $v^2 = u^2 + 2fx$ приобретает вид:

$$(v' + V)^2 = (u' + V)^2 + 2f'(x' + Vt)$$

т. е.

$$v'^2 = u'^2 + 2f'x' - 2V(v' - u' - ft')$$

Таким образом:

$$v'^2 = u'^2 + 2f'x' \quad (2)$$

Уравнение (2) демонстрирует инвариантность выражения $v^2 = u^2 + 2fx$ и приводит к принципу сохранения энергии. Это можно объединить. В трехмерном пространстве, учитывая вращение осей, мы получаем то, что математики называют группой Галилея. Ее полностью определяют 10 параметров, аналогичных использованному нами пара-

метру V . Это означает, что в классической механике имеется всего 10 законов сохранения, которые можно использовать для упрощения задачи. Интересно вспомнить, что в XVII в., когда Ньютон впервые решил задачу для двух тел в астрономии, это оказалось возможным сделать именно благодаря свойствам симметрии. Для двух притягивающихся тел имеется 12 степеней свободы — для каждой частицы по 3 пространственные координаты и 3 компоненты момента количества движения. Используя 10 параметров движения, Ньютон смог, таким образом, свести эту задачу к очень простой, включающей только два независимых

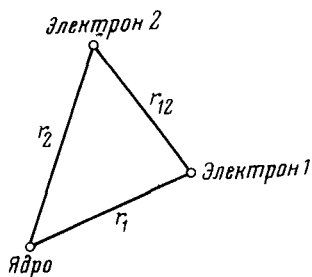


Рис. 3. Обозначения для атома гелия

переменных. Это справедливо вне зависимости от точного вида закона взаимного тяготения. Однако при переходе к задаче для трех тел положение оказалось совершенно иным. В этом случае по-прежнему имеется только 10 законов сохранения, но степеней свободы становится уже 18. В результате, за исключением нескольких специальных примеров, задача все еще остается математически неразрешимой!

В квантовой теории дело обстоит несколько лучше, чем в классической механике. И именно по этой причине в, казалось бы, более абстрактной волновой механике был достигнут больший прогресс, чем в менее абстрактной классической механике.

Мы по-прежнему имеем параметры движения, и их, разумеется, очень много. Любая величина, обозначенная через A , например, количество движения, или даже результат перемены индексов двух идентичных частиц, окажется константой движения, если справедливо соотношение $HA - AH = 0$, где H — гамильтониан системы, т. е. волновое уравнение имеет вид $H\psi = E\psi$.

Тогда мы говорим, что A коммутирует с H . Таким образом, в волновой механике мы ищем операторы A , коммутирующие с гамильтонианом. Мы увидим, что привычная для нас классификация молекулярных орбит электронов с помощью обозначений σ, π, \dots является примером коммутирующего оператора A .

Но сначала я приведу простой пример, чтобы проиллюстрировать способ наших рассуждений. Рассмотрим два электрона в атоме гелия; для них волновое уравнение имеет вид $H\psi = E\psi$, где гамильтониан выражен в атомных единицах (обозначения см. рис. 3)

$$H = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - 2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{1}{r_{12}} \quad (3)$$

Очевидно, что если мы поменяем электроны местами, подставив r_2 вместо r_1 и r_1 вместо r_2 и т. д., то H не изменится. Если операцию такого обмена частиц 1 и 2 мы обозначим через P , то, поскольку $H\psi = E\psi$, следует:

$$P(H\psi) = HP\psi$$

так что $H(P\psi) = E(P\psi)$.

Это значит, что $P\psi$ также является решением волнового уравнения, соответствующим тому же собственному значению E . Если на время пренебречь возможным вырождением, то получится, что $P\psi$ является той же самой функцией, как ψ .

Более точно $P\psi = C\psi$, где C — некоторая (пока неизвестная) константа. Производя еще раз операцию P , мы получим:

$$P^2\psi = CP\psi = C^2\psi$$

Но P^2 означает, что мы дважды поменяли местами электроны. Это приводит нас к первоначальной функции, так что $P^2\psi = \psi$. Отсюда $C^2 = 1$.

Имеются два решения $C = \pm 1$. Так, из симметрии гамильтониана следует, что $P\psi = \pm\psi$, т. е. разрешенные волновые функции должны быть либо симметричными, либо антисимметричными по отношению к перестановке любой пары электронов. Теперь мы можем сказать, что P — константа движения, и сделать в связи с этим некоторые заключения.

Обобщая этот вывод, можно сразу показать, что для многоэлектронной задачи разрешенная волновая функция должна быть либо симметрична, либо антисимметрична относительно перестановки любой пары электронов. Несколько расширив это рассуждение, можно рассмотреть аналогичным образом случай с вырожденными энергетическими уровнями. Разумеется, отсюда нельзя заключить, какой тип функции выбирает природа. В действительности, для электронов, протонов и всех частиц, подчиняющихся статистике Ферми — Дирака, выбор делается в пользу антисимметричных волновых функций; но для α -частиц и других систем, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна, волновые функции должны быть симметричными. Таким образом, основное различие между типами элементарных частиц и состоит в симметрии волновой функции, которая, в свою очередь, связана с симметрией гамильтониана.

Утверждение о том, что для электронов мы должны использовать полностью антисимметричные волновые функции* ведет, как это легко можно показать, к принципу запрета Паули, гласящему, что на одной и той же спин-орбите находится два электрона.

Мы можем также показать, в чем квантовая механика богаче старой классической механики. Вместо уравнения (3) классической механики мы имеем гамильтониан:

$$\frac{1}{2}(p_1^2 + p_2^2) - 2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{1}{r_{12}}$$

где p_1 и p_2 — моменты количества движения. Но в уравнении нет существенной разницы в симметрии между частицами 1 и 2, так что эти две частицы могли бы иметь всевозможные комбинации орбит. (Хотя в общем случае они могут и не быть периодическими.) Это означает, что здесь в движении не должно быть никакой фундаментальной симметрии. Таким образом, как это ни странно, но возможность существования новых фундаментальных типов симметрии возникает как раз вследствие основного принципа неразличимости всех электронов.

Для того чтобы увидеть, каким образом симметрия приводит к более богатым возможностям в квантовой механике, чем в классической, едва ли не легче всего просто заметить, что в основе волновой механики лежит уравнение Шредингера $H\psi = E\psi$, в котором участвуют и гамильтониан H , и волновая функция ψ . В классической же механике мы имеем только $H = E$, т. е. вместо двух величин, с помощью которых можно было передавать симметрию, здесь имеется только одна величина. Особенности волновой механики, представляющие для нас интерес, связаны с ψ . В псевдоклассическом стиле мы могли бы сказать, что ψ соответствует

* Т. е. волновую функцию, включающую функцию от пространственных координат и спиновую функцию. *Прим. автора.*

некоторому усреднению классических орбит; но в этом процессе усреднения появляются дополнительные свойства симметрии.

Это сразу становится понятным из следующего примера. В классической механике, если электрон вращается вокруг фиксированного ядра и подчиняется закону притяжения Кулона (пропорционально обратному квадрату расстояния), то он может занимать целый набор разнообразных орбит в зависимости от начальных условий. Более того, суперпозиции орбит здесь не придается никакого значения. Но в волновой механике совершенно та же симметрия H приводит к ψ , которая имеет угловые характеристики, описываемые символами s, p, d, \dots . Однако s, p, d, \dots характеристики орбит не имеют ничего соответствующего им в классических орбитах, кроме, может быть, некоторого соответствия с усредненным видом последних. Но если объединить s, p, d, \dots классификацию атомных орбит и принцип запрета Паули, где они являются прямым результатом симметрии ψ , то мы увидим, что периодическая таблица элементов Менделеева является, по существу, следствием симметрии.

Следующим примером может служить приближение ЛКАО (линейная комбинация атомных орбит) для молекулярных орбиталей. Симметрия в этих соотношениях является их наиболее важной характеристикой. Сама суперпозиция орбит становится возможной и имеет смысл только в квантовой механике. В классической механике суперпозиции орбит не может быть.

3. Симметрия в молекулах

В основе классификации всех молекулярных уровней энергии лежит простая идея, аналогичная проведенному выше обсуждению обменного оператора P . Рассмотрим сначала (рис. 4) одноэлектронную молекулу H_2^+ с фиксированными ядрами. Гамильтониан H в этом случае имеет вид:

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4)$$

Ясно, что: 1. H инвариантен по отношению к вращению вокруг оси; 2. H инвариантен относительно инверсии, при которой происходит замена x, y, z на $-x, -y, -z$; 3. H инвариантен относительно отражения в любой плоскости, проходящей через ядра, аналогично тому, как это показано на рис. 4. Первое свойство симметрии приводит к классификации $\sigma, \pi, \delta, \dots$, где волновая функция σ имеет полную аксиальную симметрию, волновая функция π — один узел при повороте вокруг оси и т. д. для δ, \dots ; второе свойство сим-

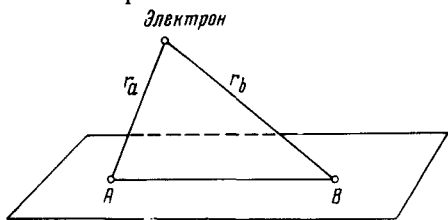


Рис. 4. Обозначения для H_2^+

метрии приводит к тому, что волновые функции могут быть четными и нечетными (g или u) по отношению к инверсии; третье свойство симметрии приводит к симметричным и антисимметричным волновым функциям, изображаемым символом \pm , как например, основное состояние молекулы кислорода изображается символом $^3\Sigma^-$.

Приведенные выше типы симметрии одноэлектронных функций отнюдь не исчерпывают всех возможностей. Это недавно показали А. Джоузеф и автор. Уже давно Э. Теллер высказал соображение о том, что если построить кривые потенциальной энергии для молекулы, невозможно пересечение кривых для двух уровней с полностью идентичным харак-

тером относительно всех операций симметрии. Если такие кривые подходят близко друг к другу (как это изображено на рис. 5а), то оказывается, что в действительности они изгибаются с тем, чтобы избежать пересечения. Две кривые могут пересечься только если соответствующие состояния отличаются по поведению в отношении хотя бы одной операции симметрии. Но некоторые очень точные численные расчеты для H_2^+ , проведенные Бейтсом, Ледшэмом и Стюартом, показали, что, по крайней мере, в одном случае две кривые с одинаковыми характеристиками симметрии (по пунктам 1—3) действительно пересеклись. Это означало, что должен был быть еще какой-то дополнительный элемент симметрии, который ранее не учитывался. Впоследствии он был обнаружен и затруднение преодолено. Используя обозначения рис. 6, получаем новое выражение константы движения

$$L^2 + a^2 p_x^2 + 2ax \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

где L^2 — квадрат суммарного углового момента, а p_x — момент количества движения, параллельный оси молекулы. Легко видеть, что при уменьшении расстояния между двумя ядрами, когда $a \rightarrow 0$, мы возвращаемся к одноцентрковой задаче; при этом новая константа движения превращается просто в суммарный угловой момент L^2 . Описан-

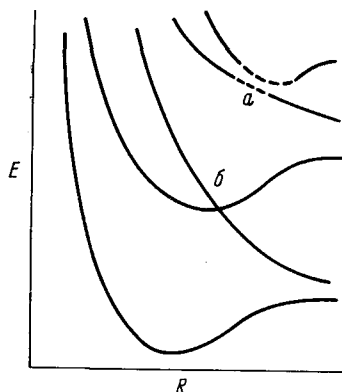


Рис. 5. Правило «непересечения». а — стремление к «непересечению», б — пересечение

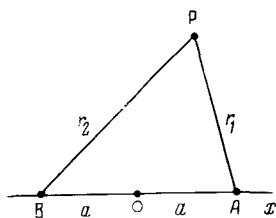


Рис. 6. Постоянные движения для H_2^+

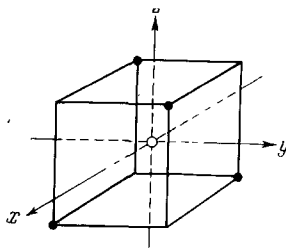


Рис. 7. Операции симметрии тетраэдрической молекулы

ный тип молекулярной симметрии является симметрией одноэлектронной орбиты в поле двух ядер. Но основные идеи можно распространить и на многоцентровые системы, а затем и на многоэлектронные молекулы. Я хотел бы показать это на примере тетраэдрической системы, например CH_4 . На рис. 7 изображен тетраэдр, вписанный в куб. Пронумеруем различные операции симметрии такой молекулы. Это операции вращения или отражения, которые переводят молекулу саму в себя (так, что новое положение совпадает с исходным). Такими, очевидно, являются следующие операции: 1. поворот на 180° вокруг осей x , y или z ; 2. отражение в любой из шести плоскостей, проведенных через вершины куба, расположенные на противоположных концах диагоналей; 3. поворот на $\pm 90^\circ$ вокруг любой из осей $0x$, $0y$, $0z$ с последующим отражением в плоскости, проходящей через 0 перпендикулярно к этой

оси; 4. поворот на $\pm 120^\circ$ вокруг любой из четырех линий, соединяющих 0 с одним из атомов.

Все эти 24 операции (включая операцию идентичности) являются константами движения. Комбинация любых двух из них эквивалентна некоторой третьей операции. В совокупности эти операции образуют группу, и, применяя обычные методы теории групп, можно установить, какие типы молекулярных орбит могут возникнуть у такой молекулы, каково их вырождение и какие переходы являются разрешенными. Без возможности использовать теорию групп рассмотрение молекулярных

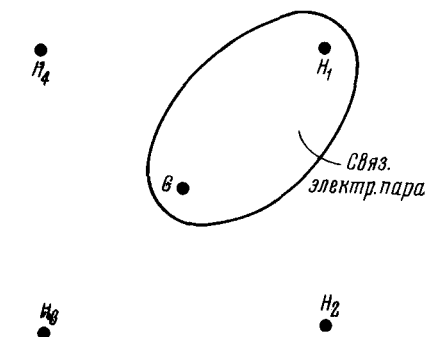


Рис. 8. Возбужденные состояния метана (связывающая электронная пара)

уровней энергии оказалось бы практически бесплодным вследствие своей сложности. При применении же идеи в обобщенном виде к молекулам типа этана или триметилбора, в которых имеется практически свободное внутреннее вращение, открывается возможность не только определить, какие именно состояния могут возникнуть, но и найти их веса в расчетах статистических температурных эффектов.

Огромные возможности таких методов мы проиллюстрируем на примере молекулы метана CH_4 . Если принять простейшую химическую картину, а именно — предположение о наличии четырех эквивалентных связей, каждая из которых образуется двумя

электронами с противоположными спинами, расположенными на молекулярной орбите (рис. 8), локализованной в области данной связи, то следовало бы ожидать, что некоторые из возможных состояний возбуждения можно будет ассоциировать с локальным возбуждением какой-либо из этих связей. Но с которой именно? Здесь должны быть возможны 4 различных случая, которым, если использовать очевидные обозначения, соответствовали бы волновые функции I, II, III, IV. Если рассмотреть теперь, каким образом эти 4 основные функции переходят друг в друга под действием описанных ранее 24 операций симметрии, то можно будет сразу же показать, что для разрешенного возбужденного состояния волновая функция молекулы строится из I—IV следующим образом:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I} + \text{II} + \text{III} + \text{IV} \\ \text{I} + \text{II} - \text{III} - \text{IV} \\ \text{I} - \text{II} + \text{III} - \text{IV} \\ \text{I} - \text{II} - \text{III} + \text{IV} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Симметрия } a_1 \\ \text{Симметрия } t_2 \end{array}$$

Более того, из теории групп следует, что первая из этих функций имеет ту же симметрию, что и основное состояние (и переход в состояние, описываемое этой функцией, из основного — запрещен), тогда как остальные три функции являются вырожденными и переход в эти состояния из основного соответствует разрешенному поглощению света.

Существуют и более сложные случаи, которые также можно рассмотреть аналогичным образом — например, смешивание колебательных состояний молекулы с электронными, подобными только что описанным, с образованием электронно-колебательных (*vibronic*) уровней. При этом можно увидеть, каким образом нормальные колебания определенного

типа изменяют полную симметрию волновой функции, так что запрещенные переходы становятся разрешенными. В таких случаях говорят, что один переход «заимствует» интенсивность от другого.

4. σ - и π -уровни в органической химии

Одним из наиболее плодотворных приложений симметрии явилось рассмотрение с этих позиций валентных электронов плоской ароматической или ненасыщенной системы. Если предположить, что для любого из этих электронов имеется эффективный одноэлектронный гамильтониан H , то можно использовать инвариантность H относительно отражения в плоскости молекулы. Если мы обозначим такую операцию через P , то $P^2=1$, так же, как для обмена двух электронов гелия в выше рассмотренном примере. В таком случае мы приходим к тому же выводу — отдельные молекулярные орбиты, а также полная волновая функция молекулы должны быть либо симметричны, либо антисимметричны, по отношению к этой операции. Такие два типа орбит обозначаются обычно σ и π . (Хотя, строго говоря, символы σ и π должны относиться только к операциям, в которых участвует ось симметрии, а не к отражению в плоскости.) Но как бы мы их не называли, существенно важно лишь то, что только используя симметрию, мы можем увидеть основное различие между двумя типами орбит. И только из-за этого различия мы можем рассматривать в отдельности σ - и π -электроны.

В этом вопросе имеется большая путаница. Иногда говорят, что в ароматических циклических системах разница между σ - и π -электронами заключается в том, что плотность σ -электронного облака сосредоточена в плоскости молекулы, тогда как облако π -электронов состоит из двух частей, расположенных над и под этой плоскостью. Этот аргумент не очень убедителен. Как много лет назад показали Альтман, Марч и автор, если изобразить отдельно контуры распределения зарядовой плотности для σ и π -электронов бензола, то окажется, что σ -плотность превышает π -плотность повсюду, как в самой плоскости, так и вне ее, кроме шести небольших участков, расположенных непосредственно над и под шестью атомами углерода. В действительности симметрия, и только симметрия позволяет провести это фундаментальное различие, открывая тем самым для нас доступ в такой большой раздел органической химии.

5. Некоторые применения симметрии

Диссоциативный распад анионов замещенных бензола

Роль этого рода симметрии настолько велика, что следует привести несколько примеров. Рассмотрим сначала процесс диссоциации, при котором нейтральная молекула, например, хлорбензол, присоединяет электрон с малой энергией с образованием $(\text{PhCl})^-$ и диссоциирует на Ph^- и Cl^- . Сечения для такого диссоциативного захвата медленных электронов для разных галогенопроизводных могут очень сильно различаться (в 10^7 раз).

Но как показали Кларк и автор, это явление можно объяснить очень просто. На рис. 9 приведены соответствующие кривые потенциальной энергии. Кривая 1 относится к нейтральному $\text{Ph}-\text{Cl}$, диссоциирующему на Ph^\bullet и $\bullet\text{Cl}^\bullet$. При этом низшей доступной орбитой, на которую может вступить свободный электрон, будет разрыхляющая π -орбита. Бензол имеет отрицательное сродство к электрону, равное приблизительно

1,1 эв, поэтому новая кривая потенциальной энергии 2 лежит примерно на 1,1 эв выше кривой 1. Это состояние диссоциирует на Ph^- и $\cdot\text{Cl}$. Диссоциация на Ph и Cl^- идти не может, так как это потребовало бы из-

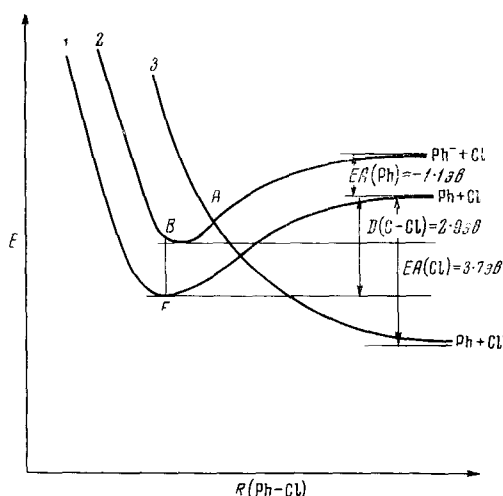


Рис. 9. Диссоциация $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^-$

захвата с диссоциацией. Если время жизни продукта 2 достаточно мало, то ион, испустив лишний электрон, возвратится на кривую 1, не успев дойти до A и перейти на кривую 3.

Для получения Ph и Cl^- нам нужно «перепрыгнуть» на следующую кривую 3, которая соответствует чистому отталкиванию. Таким образом, процесс захват + диссоциация представлен переходом из точки F на кривой 1 в точку B на кривой 2 и далее, через точку пересечения A, на кривую 3. Вследствие различной симметрии эта точка пересечения является истинной, а не отталкиванием кривых во избежание пересечения (рис. 5). При небольших различиях в заместителях точка A может легко перемещаться вверх или вниз, а поэтому можно предвидеть большое отличие в условиях

Сверхсопряжение

Уже много лет назад Бейкер и Натан заметили, что метильная группа, присоединенная к бензольному кольцу, как в толуоле, повышает реакционную способность молекулы по отношению к электрофильным реагентам; отсюда возникло представление о том, что метильный радикал является донором электронов. Позднее квантово-механическое рассмотрение показало, что, во-первых, этот эффект тесно связан с поведением группы атомов H_3 и, во-вторых, необходимо различать два способа проявления этой склонности к отдаче электрона. Их можно назвать σ - и π -сверхсопряжением.

Если начать с трех атомов водорода, каждый из которых имеет одну свободную атомную 1s-орбиту, то с помощью теории групп можно показать, что из этих трех орбит можно составить комбинации, представляющие единую функцию, тремя способами. Две из них изображены на рис. 10, где вычерчены приблизительные контуры двух волновых функций такой группировки. Ясно, что по своему общему характеру симметрии эти две групповые орбиты, или симметричные комбинации атомных орбит, будут вести себя, как σ - и π -орбиты по отношению к плоскости, проходящей через центр группировки H_3 перпендикулярно плоскости чертежа. Если эта плоскость является одновременно плоскостью, в которой расположено бензольное кольцо, то ясно видно, что орбиты груп-

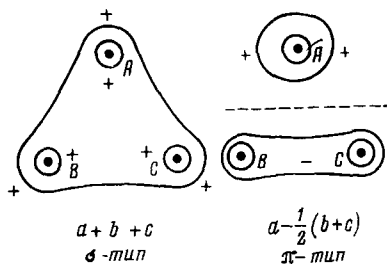


Рис. 10. Сверхсопряжение. Групповые орбитали для H_3

пировки H_3 могут иметь σ - и π -характер. Из высказанных ранее соображений симметрии следует, что с достаточной степенью точности их можно рассматривать порознь, хотя в большинстве случаев большая склонность π -электронов к делокализации означает, что π -сверхсопряжение окажется более важным, чем σ -сверхсопряжение. Недавние расчеты Ньютона и Липскома показали, что в метилацетилене вклад группы CH_3 в тройную связь составляет 0,055 для σ -электронов и 0,028 — для π -электронов. В случае толуола σ -вклад проявляется в виде индуктивного эффекта, влияющего на распределение плотности π -электронов в кольце. Только путем такого тщательного рассмотрения симметрии можно понять, какие различные части обуславливают это сложное явление:



Представление о сверхсопряжении было использовано при исследовании *p*-ксилол-аниона (I) методом ЭПР. Этот метод позволяет судить о распределении дополнительного электрона, на основании данных по константам сверхтонкого расщепления от протонов кольца. Расщепление обусловлено наличием спина у неспаренного электрона. Измеряя спиновое распределение в кольце (а также на метильных группах), можно определить заряд.

Для начала мы опускаем группы CH_3 . При этом остается 7π -электронов, связанных с кольцевой системой бензола. На рис. 11 приведен общий характер симметрии π -электронных молекулярных орбит для правильного

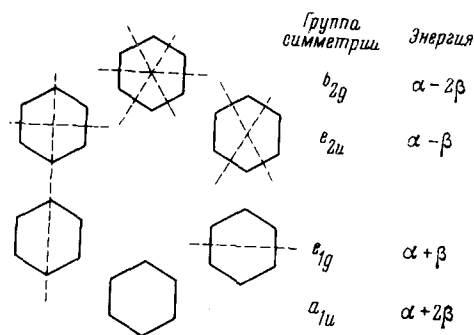
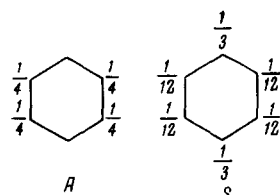


Рис. 11. Молекулярные орбиты бензола. Пунктирные линии обозначают узлы

шестиугольного кольца. В данном случае на каждой из трех нижних орбит (a_{1u} и e_{1g}) расположено по два электрона, а потому седьмой электрон должен занять одну из нижних незапаятых молекулярных орбит типа e_{2u} . Распределение заряда, связанное с этими двумя орбитами, показано на рис. 12; ясно, что в случае *a* несимметричность орбиты приводит к нулевой плотности в пара-положениях в ксилоле, тогда как для симметричной орбиты в этих положениях оказывается максимум. Неспаренный электрон вступает либо на *A*, либо на *S*. В бензоле эти уровни строго вырождены, но присутствие в *p*-ксилоле двух групп CH_3 приводит к снятию вырождения. Это расщепление вызывается не только сверхсопряжением, при котором группы CH_3 влияют так, как если бы в них имелись π -электроны, способные к сопряжению с кольцом, но и индуктивным эффектом, при котором возникает σ -сверхсопряжение с группами CH_3 , отталкивающее π -заряд в пара-положения (рис. 13). Сверхсопряжение π -электронов расщепляет вырождение так, что *S*-орбита располагается ниже *A*-орбиты. Но индуктивный эффект приводит

к обратному порядку орбит. Результирующее положение можно охарактеризовать на основании спектров ЭПР. Если электрон находится на A -орбите, и на каждый атом углерода приходится по $1/4$ электрона, то можно ожидать сверхтонкого расщепления порядка 5—6 $гс$; если же

Рис. 12. Распределение заряда на низших свободных орбиталях бензола. В A можно ожидать расщепления с константами порядка 5—6 $гс$, а в S —1,8 $гс$. Экспериментальное значение — 5,34 $гс$



электрон располагается на S -орбите, и на каждый незамещенный углерод приходится лишь $1/12$ электрона, сверхплоское расщепление будет равно приблизительно 1,8 $гс$. Эксперимент дает величину 5,74 $гс$; следовательно, уровень A расположен по энергии ниже уровня S , т. к. в данном случае индуктивный эффект преобладает над сверхсопряжением.

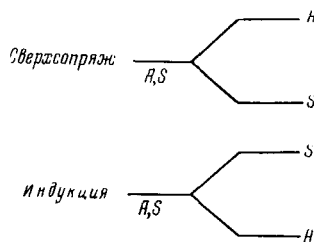


Рис. 13

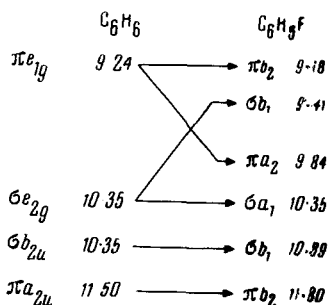


Рис. 14

Рис. 13. Снятие вырождения низших возбужденных молекулярных уровней бензола

Рис. 14. Соотношение между орбитальными энергиями

см. Однако наличие расщепления, вызванного протонами метильных групп, а также расщепления кольцо — протон показывает, что неспаренный электрон действительно мигрирует на водород в метильных группах — это является непосредственным свидетельством того, что π -сверхсопряжение реально имеет место.

Таким образом, разобраться в том, что происходит, можно используя соображения симметрии. Интересно отметить, что если взять в качестве заместителя GeH_3 , то порядок уровней A и S меняется, по сравнению с метильным заместителем, на обратный, что обусловлено, вероятно, большей подвижностью электронов у Ge , чем у C (из-за наличия у Ge d -орбит), а стало быть, и большим сверхсопряжением.

Другой интересный пример такого рода представляет недавняя работа Моминьи и Ларке, которые использовали измерения фотоионизации для сопоставления различных потенциалов ионизации C_6H_6 и C_6H_5F . Наличие заместителя — фтора приводит к снятию вырождения занятых уровней, как π -, так и σ -типа таким же образом, как в толуоле и ксилоле. На рис. 14 представлены полученные результаты; их интерпретацию следует проводить аналогично тому, как это было сделано при рассмотрении сверхсопряжения, хотя в настоящее время мы не имеем еще достаточных сведений о σ -уровнях.

6. Правила Гоффмана — Вудварда

Последним примером применения симметрии к π -электронным системам являются правила Гоффмана — Вудварда для превращений с образованием или раскрытием цикла, как это изображено на рис. 15.

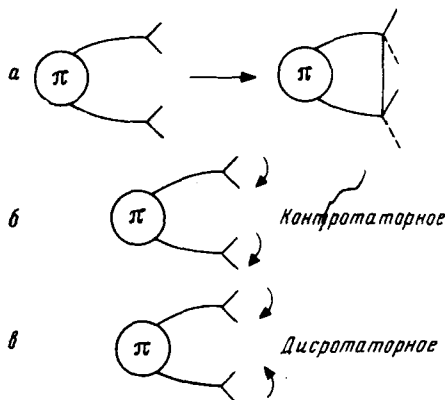


Рис. 15

Рис. 15. Правила циклизации Гоффмана — Вудварда

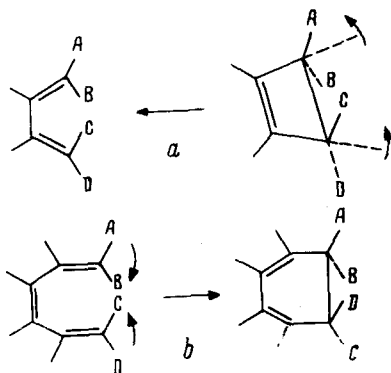


Рис. 16

⊙ обозначает сопряженную систему, обычно типа бутадиена или гексатриена

Рис. 16. Термическая изомеризация: *a* — циклобутена, *b* — гексатриена

В процессе замыкания цикла (рис. 15*a*) две концевые группы CH_2 должны выйти из плоскости исходной молекулы с тем, чтобы стало возможным образование новой связи, замыкающей кольцо. Но можно себе

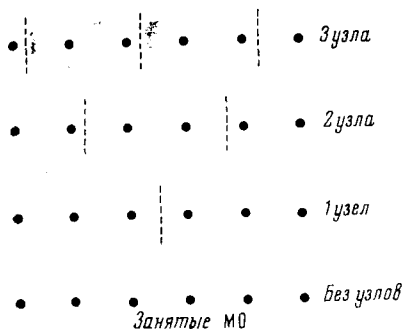


Рис. 17

Рис. 17. Положение узлов вдоль цепи гексатриена. В основном состоянии молекулярная орбита с тремя узлами не заполнена, а каждая из остальных занята двумя электронами

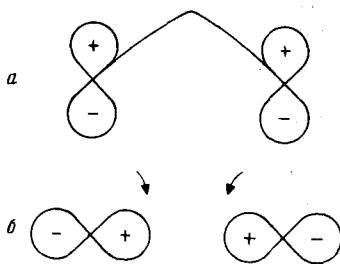


Рис. 18

Рис. 18. Критерий положительного перекрытия. *a* — до поворота; *b* — после поворота

представить, что эти группы повернутся либо в одном и том же (рис. 15*b*), либо в противоположных направлениях (рис. 15*v*). Вудвард и Гоффман впервые привлекли внимание к тому, что во всех известных случаях вращение происходит сугубо стереоспецифично, назвав такие случаи конротаторными и дисротаторными. Так, термическая изомеризация циклобутенов, очевидно, происходит конротаторным образом, тог-

да как термическая циклизация гексатриенов идет исключительно по дисротаторному механизму (см. рис. 16а). Однако если последний процесс идет фотохимически, то он протекает по конротаторному пути.

Объяснить такое необычное поведение можно лишь учитывая симметрии орбит π -электронов. В качестве примера рассмотрим цепочку гексатриена. На рис. 17 приведено положение узлов вдоль цепи для трех нижних занятых молекулярных орбит (на которых находятся по два электрона) и низшей свободной орбиты. В этом случае в основном состоянии те электроны, которые можно легче всего возбудить для образования новой связи, находятся на верхнем занятом уровне. Два конца этой орбиты изображены схематически на рис. 18а. Если теперь эти концы повернуть дисротаторным образом, как это сделано на рис. 18б, то перекрывание атомных орбит π -типа окажется положительным, и станет возможным образование новой связи. Но если повернуть их конротаторным образом, то перекрывание окажется отрицательным, приводящим к отталкиванию. При фотохимическом возбуждении электрон переходит на орбиту, изображенную в верхней части рис. 17, на которой имеется еще один дополнительный узел. Вследствие этого изменяются относительные фазы на концах цепи, так что в этом случае результат окажется обратным. Все это полностью подтверждено экспериментально. Разумеется, можно было бы привести более строгие рассуждения, тем не менее, как показали Лонге — Хиггинс и Абрахамсон, они приводят к тем же выводам. По существу все правила Гоффмана — Вудварда полностью определяются симметрией.

7. Некоторые исключения

Из всего вышеизложенного естественно было бы заключить, что на основании рассмотрения симметрии можно предсказать почти все. Однако это не так; природа приготовила для нас сюрпризы, ее не так-то просто объяснить, и тогда для этого приходится привлекать и другие факторы, помимо чистой симметрии. Так, например, обстоит дело с упомянутыми выше максимально возможной симметрией в CH_4 и более низкой симметрией у NH_3 ; мы знаем, что к пирамидальной неплоской структуре NH_3 приводит большее отталкивание неподеленной пары электронов вблизи атома азота; в случае CH_3 , где вместо двух имеется только один такой электрон, молекула оказывается плоской. Другим примером являются упаковки молекул в кристаллах. Упаковка гексаметилбензола (рис. 2) отличается от упаковки бензола, что приводит к более плотной упаковке, не вызывая значительного усиления отталкивания, из-за взаимного перекрывания облаков зарядов пар соседних молекул.

Можно привести и другие примеры. Например, если бы мы могли поместить бесконечно большое число атомов водорода на одной прямой, то они сами сгруппировались бы в молекулы H_2 , так что расстояния $\text{H} \dots \text{H}$, чередуясь, становились бы короче и длиннее. Более высокая симметрия обнаружилась бы только при очень высоком давлении; при этом все расстояния между атомами становятся одинаковыми и кристалл превращается в проводник. В этом случае более высокая симметрия кристалла в целом определяется близкосодействующими силами, которые порождают химическую связь. Аналогичная ситуация возникает в любопытных новых молекулах аннуленов C_nH_n , исследованных Зондхеймером, где, в противоположность прежним взглядам, молекула имеет равные длины связей $\text{C}-\text{C}$ при малом n и неравные (иногда альтернантные), если n велико.

Существует, наконец, эффект Яна — Теллера. Это интересный вид явления антисимметрии. Еще в 1937 г. Ян и Теллер показали, что для нелинейной молекулы положение, при котором имеется орбитальное вырождение, никогда не будет устойчивым, и молекула (или ион) будут искажаться таким образом, чтобы снять вырождение, обусловленное симметрией. В качестве примера можно выбрать бензол. В катионе бензола имеется 5 π -электронов, которые располагаются на a_{1u} и e_{1g} орбитах (рис. 11).

Два из них занимают уровень a_{1u} , но остальные три можно разместить на двух вырожденных орбитах e_{1g} двумя различными способами. Таким образом, здесь имеется орбитальное вырождение, приводящее к искажению исходного правильного шестиугольника, как это показано на рис. 19. Различия в энергии невелики, так что ион постоянно переходит то в одну, то в другую из шести возможных деформированных конфигураций. Этот эффект сказывается даже на такой правильной тетраэдрической молекуле, как CH_4 . На основании расчетов Джоя и Хандлера, можно предположить, что ион CH_4^+ либо почти, либо совершенно

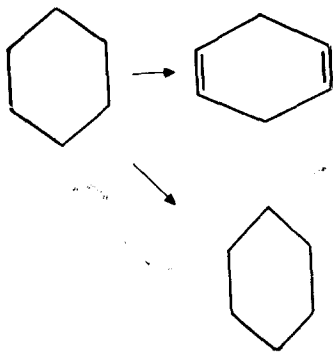


Рис. 19. Искажение иона бензола вследствие эффекта Яна — Теллера

плоский. Он, несомненно, потерял часть своей первоначальной симметрии. Дело обстоит так, как если бы природа сказала нам: «У меня есть различные чрезвычайно важные принципы, и они на самом деле командуют целыми областями химии, и даже физики. Но я хитра; со мной нельзя всегда обращаться так, словно у меня есть всего одна идея. Вы должны обращаться осторожно с Вашими экспериментальными и теоретическими методами».

* * *

В этой статье мы рассматривали, в основном, строение молекул, а не их реакционную способность. При химической реакции почти всегда имеет место нарушение исходной симметрии молекулы. Я полагаю, что строение молекулы, ее формы и размеры весьма существенны сами по себе, хотя они могут и не проявляться как определяющие факторы в какой-либо реакции. Я не могу подписаться под вводной фразой в одной из недавних статей, опубликованной в этом журнале*: «Оправданием для химика, занимающегося исследованием строения молекул, является потенциальная важность этих сведений для понимания химических реакций и химической реакционной способности». Я полагаю, что представления о форме, самом факте существования молекул в трех измерениях заставляют прежде всего думать об их строении. Но такая политика не должна заводить слишком далеко. Симметрия очень важна, но это еще не все. Фарадей писал о своем детстве: «Я был не глубоким мыслителем, а скорее фантазером. У меня было живое воображение и я также легко верил в сказки «Тысячи и одной ночи», как и в то, что напечатано в энциклопедии. Но факты были для меня самым важным, и это спасло меня». Симметрия существенна, когда она помогает интерпретировать факты, но она доставляет нам удовольствие, связывая химию с другим миром человеческого разума — миром порядка, стройности и красоты. Но факты важнее всего. Симметрия охватывает многое — но не все!

* Chemistry in Britain.