

УДК 541

АНАЛИЗ СОГЛАСОВАННЫХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ОТОБРАЖЕНИЯ*

К. Триндл

В настоящее время при обсуждении различных реакций широко применяются так называемые правила Вудварда — Гоффманна, основанные на рассмотрении симметрии молекулярных орбиталей (МО) и построении корреляционных диаграмм. Такой подход вначале казался очень успешным, но сейчас накопилось много данных, свидетельствующих о его ограниченности. Оказалось желательным найти более общий подход. Одна из таких попыток была сделана Триндлом, учеником известного американского теоретика Синаноглу. Она основана на предположении о том, что наиболее благоприятны смещения ядер, которые происходят без изменения числа узлов в МО, тогда как изменение узловой структуры сопряжено с преодолением значительного энергетического барьера. Для анализа изменения в узловой структуре МО при реакциях Триндл предложил метод, названный им методом отображения (mapping). Таким путем удалось охватить широкий круг реакций, в том числе и те, для которых правила Вудварда — Гоффманна были неприменимы или давали сомнительные результаты. Сейчас, конечно, трудно сказать, является ли путь, предлагаемый Триндлом, единственным или хотя бы наилучшим. Но нам представляется желательным познакомить читателя с этим подходом, тем паче, что среди химиков нередко распространено некритическое увлечение правилами Вудварда — Гоффманна.

Библиография — 23 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2102
II. Основные принципы анализа согласованных реакций методом отображения	2103
III. Математическое выражение приближенного оператора отображения	2105
IV. Процедура локализации	2107
V. Выбор локализованных наборов базисных функций	2109
VI. Использование метода отображения для объяснения термических взаимопревращений бициклобутана, циклобутена и бутадиена	2110
VII. Анализ методом отображения некоторых реакций карбонильных соединений	2113
VIII. Анхимерное влияние в разрешенной реакции 1,4-присоединения	2115

I. ВВЕДЕНИЕ

Проверка предсказаний стереохимического хода реакций на основе правил Вудварда — Гоффманна показала надежность такого подхода^{1, 2} **. Но при теоретическом анализе рассматривались системы, для которых симметрия позволяла легко построить корреляционные диаграммы, а экспериментальные данные часто относятся к системам без такой симметрии. Указанные правила в их первоначальной форме, строго говоря, не применимы к реакциям, интересным с экспериментальной точки зрения. Вероятно, форма корреляционных диаграмм для таких систем должна быть сходной с формой, вытекающей из соображений симметрии; однако для того, чтобы убедиться в этом сходстве необходи-

* J. Am. Chem. Soc., **92**, 3251 (1970), перев. с англ. А. П. Клягиной под ред. М. Е. Дяткиной.

** Имеются, однако, и исключения. На одно из них указано в работе³.

мо трудоемкое и дорогостоящее исследование энергетических поверхностей реакций путем расчетов методом МО. Такие громоздкие вычисления необходимы, по-видимому, для анализа с помощью корреляционных диаграмм любых стереоселективных процессов, не укладывающихся в рамки реакций, рассмотренных Вудвардом и Гоффманном. Если учесть это обстоятельство, а также то, что даже в реакциях, которые можно проанализировать с помощью соображений симметрии, не всегда осуществляются геометрические конфигурации с нужной симметрией⁴, появляется желание создать более общий метод, который бы включал результаты Гоффманна — Вудварда без ограничений, присущих их подходу.

В настоящей статье предлагается такой метод анализа (метод отображения), основанный на анализе изменений узловой структуры заполненных орбиталей. Главным предположением в этом анализе методом отображения является гипотеза о том, что если реакция разрешена (в смысле правил Гоффманна и Вудварда), то искажения, происходящие при данном пути реакции и приводящие от волновой функции реагента к функции продукта, не вызывают появления новых узловых плоскостей. Анализ Вудварда — Гоффманна, основанный на соображениях симметрии является частным случаем этого предположения. Основные идеи нового метода изложены в разделе II; раздел III содержит математическое определение главного в этой теории оператора, оператора отображения (mapping operator), который удовлетворяет указанному ограничению, а именно запрету каких-либо изменений в узловой структуре. Критерием разрешенности реакции является перекрывание между отображенной функцией и волновой функцией предполагаемого продукта. В результате отображения идентифицируются также части зарядовых распределений, которые претерпевают реориентацию без значительной перестройки в ходе реакции. В разделе IV разработан метод локализации для выделения таких инертных частей заряда в виде связей и неподеленных пар, которые могут быть просто перенесены из реагента в продукт реакции. В последующих разделах метод применяется к системам, для которых простой подход Вудварда — Гоффманна использовать не удастся.

II. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ АНАЛИЗА СОГЛАСОВАННЫХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ОТОБРАЖЕНИЯ

Метод отображения основан на предположении, что движение ядер может вызывать повороты, растяжения и изгибы молекулярных орбиталей без появления в них новых узлов*. Иллюстрацией этого предположения является рис. 1, на котором изображено поведение гипотетического двухэлектронного соединения XY. Волновая функция представлена в виде орбитали $\Phi = \alpha\psi_0 + (1 - \alpha^2)^{1/2}\psi_1$, заполненной двумя электронами, где $\psi_0 = 1/\sqrt{2}(1sX + 1sY)$ и $\psi_1 = 1/\sqrt{2}(1sX - 1sY)$. Атомные базисные функции $1sX$ и $1sY$ предполагаются ортогональными: при этом выражение для энергии имеет вид

$$W = W_X + W_Y + Z_X Z_Y e^2 / a_0 D + a^2 (J + K) + (1 - a^2) (J - K)$$

где W_X и W_Y — энергии изолированных одноэлектронных атомов X и Y, член $Z_X \cdot Z_Y e^2 / a_0 D$ представляет собой отталкивание ядер и остальные члены — энергию межэлектронного взаимодействия электронов; J и K

* Эти идеи использовались⁵ в неявном виде при исследовании перегруппировок в системах $C_3H_7^{+5}$.

это, соответственно, кулоновские и обменные интегралы. Когда α стремится к 0 и узел из ψ_i вводится в волновую функцию, то энергия резко возрастает. Этот энергетический барьер препятствует любому движению ядер, которое требует введения в орбиталь новой узловой плоскости. Запрет появления новых узлов можно легко сформулировать на языке топологии: отображение R , которое создает орбитали В из орбиталей А

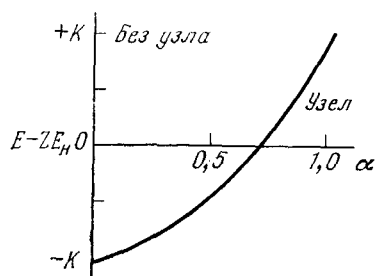


Рис. 1. Энергия гипотетической системы дана как функция параметра конфигурационного смещения α , которая обнаруживает значительный барьер при введении новой узловой плоскости в волновую функцию

в реакции $A \rightarrow B$, должно являться топологическим тождеством. Другими словами, гиперповерхность $\Pi_i^B \Phi_i$ должна получаться из $\Pi_i^A \Phi_i$ без разрезания или протыкания последней. Новая узловая плоскость в волновой функции между атомами А и В изменит знак выражения $\Sigma(a \text{ на } A, b \text{ на } B) P_{ab} P'_{ab}$ с положительного на отрицательный; штрих показывает, что матрица плотности изменилась в результате каких-то преобразований. Требование топологического тождества ассоциирует положительный знак с выражением, означающим, что сохраняются связывание (или разрыхление)

$$R \left(A \Pi_i^K \Phi_i \right) \rightarrow \left(A \Pi_i^L \Phi_i \right)$$

Пользуясь терминологией Вудварда и Гоффмана, которой мы следуем в этом случае, стереохимическое направление реакции, определяемое R , разрешено только тогда, когда орбиталь, полученная в результате отображения, занята в основном состоянии В. Отсюда следует, что полезным показателем того, разрешено ли данное направление реакции, может служить величина перекрытия между отображенной функцией и функцией основного состояния В. Перекрытие $S = (A \Pi_i^K \Phi_i | A \Pi_i^L \Phi_i)$ равно единице, если процесс разрешен, и 0, если при отображении получится возбужденное состояние В.

Если мы используем приближенный оператор отображения, орбитали В не будут воспроизводиться точно, и значения перекрытия будут промежуточными между 0 и 1. Рассмотрим, например, орбиталь В, $\psi^0 = (X_a + X_b)/\sqrt{2}$, где X_a и X_b — ортогонализированные атомные орбитали. В результате приближенного отображения возникнет орбиталь

$$\psi^\lambda = (1 + \lambda^2)^{-1/2} (X_a + \lambda X_b).$$

Если $\lambda > 0$, то ψ^0 и ψ^λ имеют одинаковую узловую структуру, если $\lambda < 0$, различную. Изменение перекрытия в зависимости от λ изображено на рис. 2. Прямоугольники ограничивают диапазон обычных значений S боль-

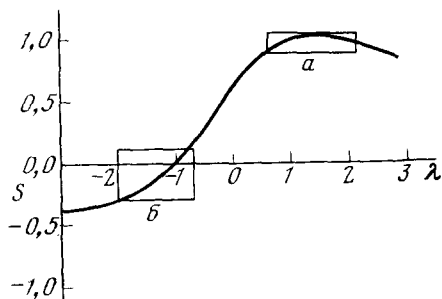


Рис. 2. Перекрытие состояний дано в виде функции параметра конфигурационного смещения λ . Обычные пределы значений λ ограничены прямоугольниками. В пределах этих изменений λ перекрытие функций с одинаковой узловой структурой (а) превышает 0,95, в то время как перекрытие функций с различной узловой структурой (б) не превышает 0,30

ше 0,95, а для функций с различными узловыми свойствами — меньше 0,30. Более характерным показателем является квадрат перекрытия. Величины $(0,95)^2$ и $(0,30)^2$ отличаются на целый порядок. Далее мы увидим, что квадрат перекрытия удобен и для математической формулировки проблемы. На основании изложенных соображений можно высказать гипотезу, что в ходе согласованных реакций сохраняется узловая структура системы и полезным показателем того, разрешена ли реакция, может служить перекрытие между отображенной функцией и функцией основного состояния продуктов реакции. Следующей задачей является поэтому построение оператора отображения, соответствующего этому предположению.

III. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ПРИБЛИЖЕННОГО ОПЕРАТОРА ОТОБРАЖЕНИЯ

Для орбиталей, заполненных в состоянии K системы A и в основном состоянии 0 системы B , следует найти преобразование отображения R , которое является топологическим тождеством и при действии на орбитали A преобразует их в орбитали, сходные с орбиталями B . Мы можем исходить из выражения перекрытия между произвольно отображенными орбиталями и функцией основного состояния B ; перекрытие легко оценить методом соответствующих орбиталей⁶. Затем конструируется матрица $D^{\pm}D$, где $D_{ij} = (\Phi_i^K | \Psi_j^0)$, и производится диагонализация: $U^{\pm} D^{\pm} D U = (\delta_{ij} d_i)$. Тогда перекрытие имеет вид: $S = \Pi_i (d_i)^{1/2}$.

Более удобно использовать след (или, в другой терминологии, характер, т. е. сумму диагональных членов) матрицы $D^{\pm} D$, так как он инвариантен к унитарным преобразованиям матрицы; его можно выразить в виде суммы квадратов интегралов перекрытия между соответствующими орбиталями A и B , $\text{Tr} D^{\pm} D = \sum_i d_i$. Если исходить из ортогонализо-

ванного базисного набора, (как это делается в большинстве приближенных методов МО)^{7,8}, мы получим для элемента $D^{\pm} D$ следующее выражение через элементы преобразования R и коэффициенты при АО в МО:

$$(D^{\pm} D)_{kl} = \sum_{\nu\sigma\mu m} C_{K\nu}^A R_{\nu\sigma} C_{m\sigma}^B C_{mt}^B R_{t\mu} C_{l\mu}^A$$

а след матрицы выражается, как

$$\sum_K (D^{\pm} D)_{KK} = \sum_{\nu\sigma\mu m} C_{K\nu}^A R_{\nu\sigma} C_{m\sigma}^B C_{mt}^B R_{t\mu} C_{K\mu}^A = 1/4 \text{Tr} (\bar{R} P^A R^{\pm} P^B).$$

Элементы R можно определить из требования максимального значения следа матрицы при условии, что R является топологическим тождеством. Это условие можно удовлетворить, введя некоторые простые, но жесткие предположения.

Сначала рассмотрим очень простой случай, когда R соответствует происходящим при реакции растяжениям, изгибам и поворотам, но переноса заряда при этом не происходит. Поворот при некотором центре можно рассматривать как простую переориентацию базисных функций типа p у этого центра. Аналогично изгибы и (в некоторой степени) растяжения приводят лишь к изменению гибридизации базисных функций соответствующего центра. Таким образом, мы сможем представить себе основные результаты движения ядер в виде ряда преобразований базисных функций у каждого центра. Преобразование отображения должно иметь при этом блочно-диагональную форму с блоками размерности 4×4 для каждого атома первого периода, как например, углерода, и с

одним диагональным элементом для атомов водорода и т. д. На рис. 3 приведен пример матрицы \mathbf{R} для превращения бутadiens — циклобутен. Рассмотрение знака выражения

$$\sum_{a \text{ на } A} \sum_{b \text{ на } B} (\mathbf{P}^{AB})_{ab} (\mathbf{P}^{AB})_{ab} = \sum_{a \text{ на } A} \sum_{b \text{ на } B} \sum_{\mu \text{ на } \nu} \mathbf{P}_{ab}^{AB} t_{\mu a}^A \mathbf{P}_{\nu b}^{AB} t_{\nu b}^B$$

поможет нам убедиться в том, что одноцентровые преобразования включают топологическое тождество. Одноцентровые преобразования отмечены верхним индексом, показывающим к какому атому относится данное преобразование. Такими же верхними индексами, указывающими на определенные атомы, помечены матрицы плотности. Рассматриваемое выражение может быть переписано следующим образом

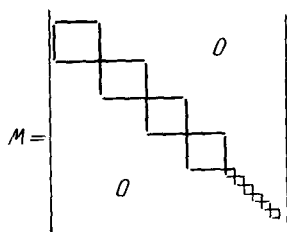


Рис. 3. Блочно-диагональная форма топологического тождества M представлена схематически для молекулы C_4H_6

$$\sum_{\mu \text{ на } A} \sum_{b \text{ на } B} (t\mathbf{P})_{\mu b}^{AB} (t\mathbf{P})_{\mu b}^{AB} \geq 0$$

Поскольку оно является просто суммой квадратов, оно должно быть положительной величиной или нулем. Это доказывает, что одноцентровые преобразования не влияют на узловую структуру.

Мы хотим определить элементы \mathbf{R} , исходя из условия, что $\text{Tr}(\mathbf{D}^\pm \mathbf{D})$ должен быть максимальным. Прямое построение \mathbf{R} в настоящее время выходит за пределы наших возможностей, однако мы разработали приближенный итерационный метод, аналогичный методу Якоби для диагонализации квадратной симметричной матрицы. Рассмотрим в качестве примера преобразование $\mathbf{R}_{a\beta}^{(2)}$, которое можно охарактеризовать двумя индексами α и β , относящимися к двум базисным функциям X_α и X_β у центра I и одним углом вращения $\omega_{a\beta}$. Двумерному вращению соответствует матрица

$$\begin{vmatrix} I & & & \\ & 1 & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & \cos \omega & 0 & -\sin \omega \\ & 0 & 0 & 1 & 0 \\ & 0 & \sin \omega & 0 & \cos \omega \end{vmatrix}$$

Для более конкретного описания используем индексы 2 и 4 для атома углерода J . Действие \mathbf{R} на $\text{Tr}(\mathbf{D}^\pm \mathbf{D})$ может быть тогда записано в виде

$$\begin{aligned} \sigma = \text{Tr}(\mathbf{D}^\pm \mathbf{D}) \rightarrow & \sum_{\substack{J \sigma \nu \\ J \neq I \\ I_{\mu\lambda}}} \mathbf{R}_{I\mu\lambda}^{(2)} \mathbf{P}_{I\lambda J \sigma}^A \mathbf{P}_{J \sigma I \mu}^B + \sum_{\substack{K m l \\ K \neq I \\ I_{\mu\lambda}}} \mathbf{P}_{K m l \mu}^A \mathbf{R}_{I \mu l \lambda}^{(2)} \mathbf{P}_{I \lambda K m}^B + \\ & + \sum_{\sigma \nu \mu \lambda} \mathbf{R}_{I \mu \lambda}^{(2)} \mathbf{P}_{I \lambda I \sigma}^A \mathbf{R}_{J \sigma \nu}^{(2)} \mathbf{P}_{I \nu I \mu}^B \end{aligned}$$

Далее мы можем отыскивать экстремальные значения $\sigma = \text{Tr}(\mathbf{D}^\pm \mathbf{D})$ как функции угла $\omega_{a\beta}$, приравнявая производную от σ нулю. Отбросив члены с $\sin \omega_{a\beta}$ во второй степени, мы получаем выражение для $\text{tg}(\omega_{a\beta})$

$$\operatorname{tg} \omega_{\alpha\beta}^I = \frac{\sum_{J\nu \neq I\alpha, \beta} (P_{I\beta J\nu}^A P_{I\alpha J\nu}^B - P_{I\alpha J\nu}^A P_{I\beta J\nu}^B)}{\sum_{J\nu \neq I\alpha, \beta} (P_{I\beta J\nu}^A P_{I\beta J\nu}^B + P_{I\alpha J\nu}^A P_{I\alpha J\nu}^B)} = \frac{A}{B}$$

$$\sin \omega_{\alpha\beta}^I = A/(A^2 + B^2)^{1/2} \quad \cos \omega_{\alpha\beta}^I = B/(A^2 + B^2)^{1/2}$$

Это решение дает как минимальные, так и максимальные значения σ , поэтому мы должны рассмотреть вторую производную, подбирая $\omega_{\alpha\beta}^I$ так, чтобы эта производная была отрицательной. Это однопараметрическое преобразование является основой для итерационного процесса; для ряда таких преобразований с систематическим варьированием показателей, вычисляют значения σ , пока значения σ не начнут повторяться (в пределах некоторого интервала) или все углы $\omega_{\alpha\beta}$ не приблизятся к 0.

Из такого расчета можно найти: 1) волновые функции, построенные отображением функций реагентов на продукты реакции; 2) перекрывание отображенной волновой функции с функцией основного состояния продуктов реакции; и 3) набор корней d_{ii} , которые можно интерпретировать как квадрат интегралов перекрывания соответствующих орбиталей отображенного набора функций и функций основного состояния. Эти корни показывают, в какой мере отдельные орбитали в ходе реакции просто изменяют ориентацию (такие орбитали связаны с величинами d_{ii} , близкими к единице даже для используемого нами приближенного оператора отображения). Меньшие значения корней соответствуют тем случаям, когда преобразование отображения неточно передает реорганизацию заряда для некоторых орбиталей.

Часть электронной плотности, которая только меняет ориентацию в ходе реакции, может быть отнесена к связям, не участвующим в этой реакции. Математический способ выражения той части электронной плотности, которая претерпевает лишь реориентацию при реакции, в виде компонент, соответствующих локализованным связям, описан в следующем разделе.

IV. ПРОЦЕДУРА ЛОКАЛИЗАЦИИ

Для данного набора орбиталей возможность описания в рамках представлений о локализованных связях и распределение последних определяется матрицей индексов связей⁹. Однако ту же информацию можно получить из вида преобразованных орбиталей, определенных с помощью некоторого критерия локализации¹⁰⁻¹⁶. Но методы локализации, изложенные в работах¹⁰⁻¹⁶ (за исключением метода, описанного в работе¹⁴), не пригодны для интересующих нас волновых функций*. Поскольку метод Триндла и Синаноглу¹⁴ требует значительных затрат машинного времени, по крайней мере, для расчетов методом отображения, мы предлагаем метод локализации, основанный на критерии заселенности, аналогичный методу Магнаско и Перико¹⁵, но пригодный для волновых функций, построенных в ортогонализованном базисе. Новый метод требует меньше времени, чем процедура, описанная в работе¹⁵, поскольку он использует метод градиентного подъема, а не ряд двумерных вращений, применяемых Магнаско и Перико.

* Эти функции являются определенными полуэмпирически волновыми функциями ССП, построенными на основе ортогонализованного базиса, такими, как получаются в методе ППДП (полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием) и его вариантах. Метод Магнаско и Перико пригоден для функций из расширенного метода Хюккеля или других, использующих неортогонализированные базисы.

Следуя принципу метода Магнаско и Перико и ограничившись первоначально выбранным набором атомных орбиталей, которые считаются участвующими в связи, мы предполагаем, что критерием локализации орбитали является величина ассоциированного с ней заряда. В ортогонализованном базисе мы не можем пользоваться определением парциальных заселенностей по Малликену; подходящим свойством является индекс связи W_{ab} , определяемый соотношением

$$W_{ab} = P_{ab}^2 = 4 \sum_{\text{зав. } i, j} C_{ia} C_{ib} C_{ja} C_{jb} \quad (1)$$

где P — порядок связи и C — коэффициенты при АО в МО; суммирование производится по всем заполненным орбиталям. Величину W_{ab} можно интерпретировать как заряд на атомной орбитали a , участвующей в связи с атомной орбиталью b . Мы определяем индекс связи локализованной орбитали для i -той МО, выбрав набор атомных орбиталей G_i , которые считаем участвующими в i -той связи.

$$B_i = 4 \sum_{ab \in G_i} C_{ia}^2 C_{ib}^2 \quad (2)$$

Суммарная мера локализации равна просто $B = \sum B_i$. Эта величина всегда положительна; отыскание ее максимума эквивалентно ограничению орбиталей наборами G_i или локализации их в связях i .

Для нахождения максимального значения B можно разработать итерационную процедуру (2×2), аналогичную методу, использованному Магнаско и Перико. Однако мы предпочитаем потенциально более быстрый способ градиентного подъема. Предлагаемая ниже методика сходна с использованной Тэйлором при разработке метода¹⁷, основанного на кулоновском критерии локализации Леннарда — Джонса и Попла. Допустим, что преобразование, приводящее к локализации орбиталей, может быть аппроксимировано выражением: $T \simeq I + \epsilon A$, где I — единичная матрица, и A — поправка первого порядка. Число ϵ используется как параметр, задающий порядок величины. Поскольку $(I + \epsilon A)^\dagger = (I + \epsilon A)^\dagger = I + \epsilon(A + A^\dagger) + \theta(\epsilon^2)$, то для того, чтобы гарантировать унитарность T с точностью до первого порядка поправки A , необходимо, чтобы $A^{tr} = -A$. Матрица A является, таким образом, кососимметрической матрицей со следом, равным нулю. Действие $I + \epsilon A$ на меру локализации B передается соотношением

$$B' = B + 4 \sum_{i > k} \left\{ \sum_{ab \in G_i} C_{Ka} C_{ia} C_{ib}^2 - \sum_{ab \in G_K} C_{ia} C_{Ka} C_{Ka}^2 C_{Kb}^2 \right\} A_{iK} + \theta(A^2) \quad (3)$$

Изменение B' должно быть равным нулю, при условии, что $2 \sum_{i > K} A_{iK}^2$ является константой. Тогда, с помощью метода неопределенных множителей получаем

$$\begin{aligned} \delta B' &= 4 \sum_{i > K} \left\{ \sum_{ab \in G_i} C_{Ka} C_{ia} - \sum_{ab \in G_K} C_{ia} C_{Ka} C_{Ka}^2 C_{Kb}^2 \right\} \delta A_{iK} = 0 \\ \lambda \delta \left[2 \sum_{i > K} (A_{iK})^2 \right] &= 4 \lambda \sum_{i > K} A_{iK} = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Эти уравнения имеют решения, если

$$A_{iK} = \sum_{ab \in G_i} C_{Ka} C_{ia} C_{ib}^2 - \sum_{ab \in G_K} C_{ia} C_{Ka} C_{Ka}^2 C_{Kb}^2 \quad (5)$$

Хотя антисимметричность \mathbf{A} гарантирует унитарность \mathbf{T} с точностью до первого порядка \mathbf{A} , часто отклонение от унитарности не желательно, особенно на начальных стадиях локализации. Тогда \mathbf{T} можно сделать унитарной матрицей путем построения произведения $\mathbf{T}\mathbf{T}^\dagger$, которое можно записать в виде $\mathbf{I} + \mathbf{q}$. Представим $\mathbf{Q}^{-1/2}$ в виде разложения в ряд Тейлора; $\mathbf{Q}^{-1/2} = \mathbf{I} - 1/2 \mathbf{q} + 3/8 \mathbf{q}^2 - \dots$. Произведение $\tilde{\mathbf{A}} = \mathbf{Q}^{-1/2}(\mathbf{I} + \mathbf{A})$ будет унитарным. Унитаризованная матрица $\tilde{\mathbf{A}}$ может действовать на матрицы или орбитали и дает возможность локализовать их хотя бы в некоторой степени. В ходе итерационного процесса строится новая матрица преобразования с новыми коэффициентами и т. д., пока \mathbf{B} не приблизится к своему максимуму.

Формулы (2) — (5) пригодны для однотерминантной волновой функции, построенной из дважды заполненных орбиталей, которая встречается в большинстве простых расчетов методом ССП. Однако здесь мы имеем дело с наборами соответствующих орбиталей; эти орбитали появляются в любой волновой функции с разными орбиталями для разных спинов или в многоконфигурационной функции, а также в особенно интересующем нас методе отображения. Метод локализации можно распространить без труда на наборы соответствующих орбиталей a и b . Определим меру локализации как

$$B = \sum_{i \text{ зан.}} B_i = 1/2 \sum_{i \text{ зан.}} \left[4 \sum_{ab \text{ в } G_i} (a_{ia}^2 a_{ib}^2 + b_{ia}^2 b_{ib}^2) \right] \quad (6)$$

Анализ, полностью аналогичный проведенному выше, приводит к

$$\mathbf{A}_{iK} = 1/2 \left\{ \sum_{ab \text{ в } G_i} (a_{Ka} a_{ia}^2 a_{ib}^2 + b_{Ka} b_{ia}^2 b_{ib}^2) - \sum_{ab \text{ в } G_K} (a_{ia} a_{Ka} a_{Kb}^2 + b_{ia} b_{Ka} b_{Kb}^2) \right\} \quad (7)$$

Матрица $\tilde{\mathbf{A}}$, основанная на уравнении (7), пригодна с указанным ограничением для обоих наборов a и b , суммирование по i в (6) и индексам i и K в (7) охватывает орбитали, которые имеют близкие корни в матрице $\mathbf{D}^\dagger \mathbf{D}$, обсуждавшейся в разделе III, и матрица $\tilde{\mathbf{A}}$ приложима только к этим орбиталям.

V. ВЫБОР ЛОКАЛИЗОВАННЫХ НАБОРОВ БАЗИСНЫХ ФУНКЦИЙ

Из приведенных выше уравнений видно, что локализованные орбитали, определяемые с помощью критерия заселенности, должны зависеть от состава наборов атомных орбиталей G_i , представляющих каждую связь или неподеленную пару. Выбор орбиталей, в принципе, произволен, но на практике обычно не вызывает затруднений. В системах, которые можно считать в значительной степени локализованными таким образом, что все связи являются двухцентровыми, этот выбор очевиден. Так, например, связи C—C в алканах, включают все валентные атомные орбитали связанных атомов углерода. Небольшая делокализация, как в муравьиной кислоте или бутadiене, не препятствует применению этого простого метода. В тех случаях, когда интуитивных соображений недостаточно, можно использовать индексы связи. Обычно объем набора G_i не достаточен, если сумма $\sum_{ab \text{ в } G} W_{ab}$ не приближается к единице. Так, например, суммарный индекс π -связи между соседними атомами углерода в бензоле 0,50, в то время как индекс π -связи между концевым атомом углерода и его соседом в бутadiене 0,87; локализация π -орбиталей в бензоле в виде двухцентровых связей не удастся, в то время как π -орбитали в бутadiене в значительной мере поддаются локализации [π -орбитали в бензоле могут быть локализованы (неоднозначно) в виде трехцентровых связей].

Выше были описаны основные принципы и математическая формулировка нового метода анализа согласованных реакций. В качестве первого примера применения изложенного подхода для обсуждения некоторых систем, интересующих химиков, рассмотрим термические взаимопревращения изомеров C_4H_6 : бициклобутана, циклобутена и бутадиена. Далее будут обсуждены реакции присоединения веществ, содержащих карбонильную группу, которые, по-видимому, не подчиняются правилам Вудварда — Гоффмана. В конце статьи мы покажем, что анализ методом отображения может быть использован для объяснения анхимерного влияния группы OH на формально разрешенное дисротаторное 1,4-присоединение.

VI. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ОТОБРАЖЕНИЯ ДЛЯ ОБЪЯСНЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЙ БИЦИКЛОБУТАНА, ЦИКЛОБУТЕНА И БУТАДИЕНА

Соображения симметрии предсказывают превращение бутадиена в циклобутен путем конротаторного поворота концевых метиленовых групп, что согласуется с экспериментом. Анализ методом отображения приводит к тем же результатам, что и теоретико-групповые соображения (табл. 1).

Структура корней очень проста: 9 из 11 очень близки к единице, в то время как 2 остающиеся равны, в хорошем приближении, 0,63. Мы вправе в каждом из этих вырожденных наборов преобразовывать орбитали

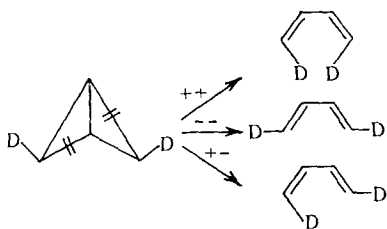


Рис. 4

так, чтобы получить более наглядную (с точки зрения интуиции) картину зарядовых распределений, представляемых этими орбиталями. Предположение о том, что орбитали, соответствующие единичным корням, описывают связи и т. д., которые в ходе реакции только изменяют ориентацию, позволяет поставить девять корней, равных единице в соответствие с σ -связями бутадиена. Отображенные орбитали и полученные независимо соответствующие орбитали, связанные с этими корнями, были локализованы с помощью рассмотренной выше процедуры, результаты показывают, что эти орбитали действительно описывают указанные σ -связи. Из-за громоздкости таблиц коэффициентов локализованных орбиталей здесь приведены только индексы локализованных связей (табл. 2). Близость индексов связи к единице является показателем правильности локализации. Интересно отметить, что эти σ -орбитали появляются также практически в идентичной форме при отображении запрещенного дисротаторного направления реакции. Этот результат показывает, что σ -остов мало влияет на стереохимическое направление взаимопревращений бутадиена и циклобутена.

Поскольку две остающиеся орбитали имеют практически одинаковые корни, из них можно составить комбинации, удовлетворяющие критерию локализации. Однако, поскольку π -орбитали, связанные с этими корнями, сильно перегруппировываются, причем отнюдь не так, как это допускает оператор отображения, результаты оказываются не очень обнадеживающими. Тем не менее расчеты ясно показывают, что источником стереоспецифичности являются π -орбитали. Результаты эти не удивительны и являются лишь более обоснованным подтверждением выводов Гоффмана и Вудварда^{1,2}. Преимущества метода отображения становятся более очевидными при обсуждении более сложных проблем.

ТАБЛИЦА 1

Перекрытия состояний («разрешенности») и квадраты перекрытий индивидуальных соответствующих орбиталей для нескольких термических взаимопревращений

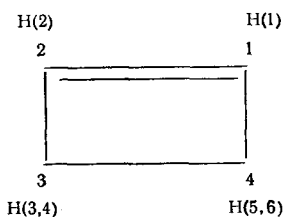
Перекрытие состояний	Корни				
1. Экзо- d_2 -бициклобутан в 1,4- <i>цис</i> , <i>транс</i> - d_2 - <i>цис</i> -бутадиен 0,44179		1,000 1,000 0,992	0,948 0,999 0,403	0,999 0,984 0,960	0,558 0,980
2. Экзо- d_2 -бициклобутан в 1,4- <i>транс</i> , <i>транс</i> - d_2 - <i>цис</i> -бутадиен 0,18699		1,000 0,999 0,965	0,994 1,000 0,048	0,918 0,971 0,978	0,988 0,885
3. Экзо- d_2 -бициклобутан в 2,3- <i>транс</i> - d_2 -циклобутен 0,28929		1,000 0,741 0,992	1,000 0,995 0,992	0,477 0,987 1,000	0,243 1,000
4. Экзо- d_2 -бициклобутан в 2,3- <i>цис</i> - d_2 -циклобутен 0,09786		0,999 0,044 0,994	0,725 0,990 0,343	0,996 1,000 0,915	1,000 0,973
5. Циклобутен в бутадиен (конротаторным путем) 0,59626		0,998 0,997 0,989	0,999 0,987 1,000	1,000 0,619 0,635	0,960 0,970
6. Циклобутен в бутадиен (дисротаторным образом) 0,00000		0,983 0,970 0,942	0,987 0,915 0,954	0,984 0,997 0,052	0,940 0,000
7. 2 молекулы этилена в циклобутан 0,001		0,885 0,949 0,997	1,000 0,099 0,975	0,994 0,990 0,989	0,998 0,995 0,000
8. Этилен и кумулен в метиленциклобутан 0,021	0,992 0,866 0,001	1,000 0,999 0,987	0,985 0,847 0,712	0,995 1,000 0,724	0,997 0,999
9. Этилен и формальдегид в оксациклобутан 0,086		0,999 1,000 0,987	1,000 0,981 0,080	0,993 0,994 0,999	0,997 1,000 0,742
10. Этилен и кетен в циклобутанон 0,244	0,079 0,996 0,800	1,000 0,932 0,570	0,995 0,980 0,995	0,997 1,000 0,468	0,998 1,000
11. Циклобутенон в этиленилкетен 0,01555	0,998 0,999 0,528	0,995 0,998 0,761	0,927 1,000 1,000	0,001 0,960	0,990 0,981
12. 4-Метилциклобутенон в <i>цис</i> -метилкетилэтилен 0,1185	1,000 0,991 0,809 0,970	0,999 1,000 0,796	0,947 0,999 0,993	0,645 0,056 0,995	0,987 1,000 0,685
13. 4-Метилциклобутенон в <i>транс</i> -метилкетилэтилен 0,53881	0,532 0,997 1,000 0,989	0,892 0,997 0,991	0,952 0,985 0,996	1,000 1,000 0,998	1,000 1,000 0,688

Анализ типов перегруппировок бициклобутана по Гоффману — Вудварду сам по себе не убедителен. Первоначальное рассмотрение, основанное на соображениях симметрии было ошибочным¹⁸ и было исправлено введением насильственных изменений в корреляционные диаграммы¹⁹. Как мы увидим, метод отображения объясняет оба взаимопревращения одинаково легко, не требуя от исследователя даже особенной интуиции.

ТАБЛИЦА 2

Отображение бутадиена на циклобутен*

Корни	Индексы локализованных связей	Обозначение связи
0,998	0,944	$C_1C_2\sigma$
0,999	0,998	C_4H_6
1,000	0,999	C_3H_6
0,960	0,996	C_3H_4
0,997	0,996	C_2H_3
0,987	1,000	C_2H_2
0,970	0,995	C_1H_1
0,989	0,963	C_1C_4
1,000	0,962	C_2C_3



* Девять идентичных корней, возникающих при отображении бутадиена на циклобутен по конротаторному механизму связаны с локализуемой частью зарядового распределения. Локализация соответствующих наборов орбиталей дает описание связей, указанных справа. Степень локализации определяется индексами локализованных связей, которые приближаются к единице в случае полной локализации.

ТАБЛИЦА 3

Отображение бициклобутана на бутадиен*

Корни	Индексы локализованных связей	Обозначение связи
1,000	0,917	C_1C_2
0,948	0,903	C_2C_3
0,999	0,909	C_1C_4
1,000	0,971	C_1H_1
0,999	0,991	C_2H_2
0,984	0,958	C_3H_3
0,980	0,960	C_3H_4
0,992	0,964	C_4H_5
0,960	0,957	C_4H_6

* Перегруппировка бициклобутана в бутадиен вызывает более глубокую перестройку распределения заряда. Если в бутадиене преобладающее воздействие оказывается на π -орбитали, то при взаимопревращениях циклобутена, низкие индексы локализованных связей заставляют предположить, что в ходе перегруппировки, несомненно, затрагиваются σ -орбитали.

должно быть образование бутадиена. Расчет методом отображения, результаты которого собраны в табл. 1, показывает, что образование циклобутена с атомами дейтерия в *транс*-положении более благоприятно, чем

Целесообразно использовать классификацию типов превращения бициклобутана в *цис*-бутадиены по Вибергу¹⁹. Знак (+) означает, что метиленовая группа поворачивается к разрываемой связи C—C, а знак (—) означает поворот в сторону от разрываемой связи. Применение дейтериевых меток позволяет установить направление перегруппировок более четко (см. рис. 4). Перекрытие орбиталей и перекрывание состояний были определены для трех типов перегруппировок; результаты приведены в табл. 1. Перекрытие состояний составляет 0,187 для типов ++ и — и 0,442 для типа +—. Согласно сделанному выше предположению, большие величины перекрывания состояний означают, что распределение зарядов в ходе реакции не изменяется. Поэтому можно предсказать, что предпочтительным должен быть тип перегруппировки +—, поскольку он требует меньшей перестройки распределения зарядов в молекуле. Такой вывод согласуется с проведенным Вибергом детальным исследованием потенциальной поверхности системы. Обнаружив при таком анализе разрыв непрерывности в индексах связи для связи 1,2-C—C при ++ и — поворотах метильных групп в бициклобутане. Виберг заключил, что эти процессы должны быть запрещены. При повороте типа +— разрыва не происходит.

Циклобутен тоже можно получить непосредственно из бициклобутана, хотя Виберг полагает, что энергетически более предпочтительным

образование *цис*-дейтерированного циклобутена. Это также согласуется с результатами Виберга. Можно также предположить, что образование «разрешенного» бутадиена можно предпочесть образованию «разрешенного» циклобутена; но для обоснованных выводов необходимо выяснить более четко количественный смысл критерия перекрывания состояний. Рассмотрение локализации орбиталей (табл. 3) показывает, что превращение бициклобутана в «разрешенный» бутадиен сопровождается существенной перестройкой распределения заряда. Как и при перегруппировке циклобутен — бутадиен, 9 из 11 корней близки к единице.

Однако рассмотрение локальных орбиталей и локальных индексов связей показывает, что в данном случае нельзя считать, как при взаимопревращениях в системе бутадиен — циклобутен, будто девять орбиталей с корнями, близкими к единице, в ходе реакции только реориентируются, так как индексы отдельных связей заметно отличаются от единицы. Однако, если использовать локальные орбитали только в качестве базиса для приближенной интерпретации, можно заключить, что связи C—H и мостиковая связь не участвуют в перегруппировке.

VII. АНАЛИЗ МЕТОДОМ ОТОБРАЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Некатализируемая согласованная димеризация этилена в циклобутан запрещена по соображениям симметрии, когда две молекулы приближаются друг к другу в одной и той же плоскости. По расчету методом отображения перекрывание состояний равно 0,00. Однако аналогичная реакция соединения в системе с тем же числом π -электронов, этилен — формальдегид, которая по правилам Вудварда — Гоффмана должна быть запрещена, в действительности происходит*. Перекрывание состояний при образовании оксациклобутана из этилена и формальдегида мало (0,083) однако оно показывает, что возможность такого соединения не исключена.

Объяснить эту аномальную реакцию соединения можно, рассматривая систему формальдегид — этилен в виде разложения по конфигурациям, построенным из орбиталей системы этилен — этилен, для которой можно провести анализ по симметрии. Критической особенностью является наличие поляризованной π -связи C=O. Эту связь можно представить в виде вклада основной конфигурации системы этилен — этилен плюс вклад конфигурации, имеющей в соответствующем положении разрыхляющую π -орбиталь. Включение разрыхляющей π -орбитали соответствует сдвигу заряда в π -связи группы C=O, то есть ее поляризации. Интересной особенностью последней конфигурации является то, что она разрешает четырехцентровое присоединение, запрещенное при учете только основной конфигурации. Таким образом, примесь возбужденной конфигурации делает присоединение частично разрешенным, что и объясняет наблюдаемую реакцию. Простой расчет позволяет определить порядок величины перекрывания состояний. Представим поляризованную π -связь в виде суперпозиции связывающей и разрыхляющей функций $(P_C + P_O)/\sqrt{2} + G(P_C - P_O)/\sqrt{2}$. Коэффициент G можно определить из величины π -заряда на атомах углерода и кислорода карбонильной группы. В данном случае $G \approx 0,14$, то есть имеет такой же порядок величины, как и перекрывание состояний. Подобная ситуация возникает

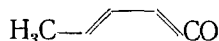
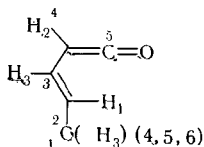
* Это присоединение является граничным случаем. Оно обычно идет при фотовозбуждении, однако перфторциклобутен присоединяется к алкенам и при нагревании в темноте.

при реакциях кумулена и кетена с этиленом. Этилен не присоединяется к кумулену при нагревании, если две молекулы приближаются друг к другу в одной и той же плоскости. Такую реакцию не удается проанализировать на основании соображений симметрии, однако метод отображения приводит к величине перекрытия состояний около 0,021. В отличие от этого этилен присоединяется к кетену¹⁰; вычисленная разрешенность реакции составляет 0,244. Однако решающим фактором является здесь не полярность карбонильной группы и карбонильной π -системы, а делокализация неподеленных пар атома кислорода в π -системе атомов С кетена, благоприятствующая копланарному присоединению. Этот вывод подтверждается анализом волновой функции системы кетен — этилен путем разложения ее по ряду конфигураций, построенных из орбиталей системы кумулен — этилен. Делокализация неподеленных пар типа обн

ТАБЛИЦА 4

Отображение 4-метилциклобутенона на *цис*-метилкетилэтилен*

Корни	Индексы локализованных связей	Обозначение связи
0,892	0,980	C_1H_1
0,952	0,985	C_1C_2
1,000	0,985	C_2H_4
1,000	0,996	C_2H_5
0,997	0,996	C_2H_6
0,997	0,990	$C_2C_3\sigma$
0,985	0,997	C_3H_3
1,000	0,991	$C_3C_4\sigma$
1,000	1,000	C_4H_2
1,000	0,962	$C_4C_5\sigma$
0,991	1,000	$C_5O\pi$
0,996	0,965	$C_5O\sigma$
0,998	0,980	Неподеленные пары O
0,989	0,998	

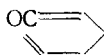


в котором замыкание цикла с образованием



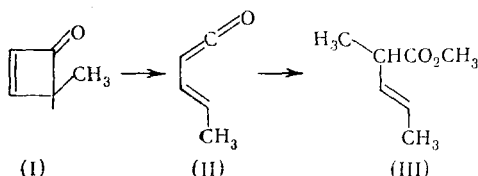
* Локализацию набора эквивалентных орбиталей, имеющих единичные корни при отображении А на В, удается осуществить полностью для карбонильной и метильной групп и σ -остова плоского кетена В.

не может произойти при перпендикулярном сближении этиленового и кетенового фрагментов. К сожалению, рассмотрение локализованных орбиталей этой системы показывает, что взаимодействие между этиленовым и кетеновым фрагментами значительно. Системой, для которой предположение о независимых фрагментах было бы более оправданным, является



Однако в этой системе возможно сближение фрагментов, близкое к перпендикулярному.

Последним примером реакции карбонильных соединений, к которому не применимы правила Вудварда — Гоффмана, является термическое размыкание цикла в циклобутенонах. По-видимому, сначала образуется кетен (II), хотя в условиях реакции выделен только аддукт (III) ²¹. Теоретической трудностью является в данном случае определение дисротаторного и конротаторного типов движений для карбонильной группы без заместителей. Рассмотрение незамещенных циклобутанонов методом отображения показывает, что раскрытие цикла путем любого поворота карбонильной группы и атома углерода в положении 4 фактически запрещено. Однако, заместитель в положении 4, имеющий *p*-орбиталь (например, хлор или метильная группа) делает разрешенным превращение в *транс*-кетен

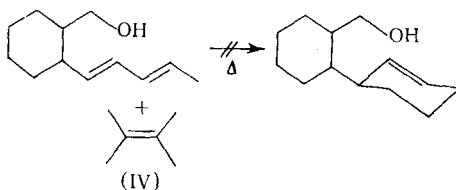


К сожалению, такое влияние пока не удается объяснить достаточно убедительно. Можно предполагать участие в реакции заместителя в положении 4. Источником стереоспецифичности может быть знак сверхсопряжения метильной группы с остальной частью π -системы кетона. Если это так, то интересную экспериментальную характеристику степени сверхсопряжения заместителя можно получить путем исследования 4,4-дизамещенных циклобутенонных. Результаты рассмотрения локализации (табл. 4) показывают, что при раскрытии цикла орбитали, отображенные на π -систему кетена и π -взаимодействие с метильным углеродом, значительно изменяются. Система σ -связей и карбонильная группа, по-видимому, мало влияют на ход реакции претерпевая только реориентацию или регибридизацию.

Очевидно, необходимо найти объяснение влияния заместителя в положении 4. Мы надеемся, что разрабатываемое в настоящее время уточнение метода отображения позволит описать промежуточные стадии реакций и тем самым выяснить этот вопрос.

VIII. АНХИМЕРНОЕ ВЛИЯНИЕ В РАЗРЕШЕННОЙ РЕАКЦИИ 1,4-ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Остин и Пирсон ²² показали, что *окси-транс*, *транс*-диен (IV) не взаимодействует с малеиновым ангидридом, в то время как аналогичная молекула без группы CH_2OH присоединяется количественно к ангидриду по типу обычных реакций Дильса — Альдера. Эти авторы объясняют

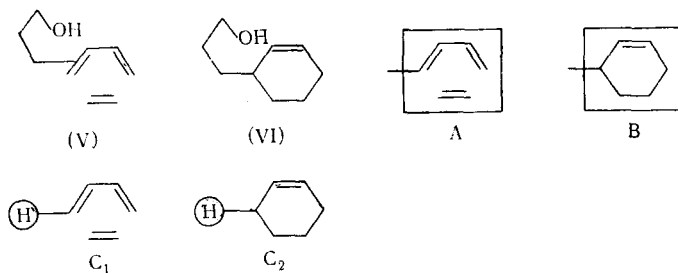


аномальную инертность IV в нормально разрешенном присоединении влиянием соседней гидроксильной группы ²³. Предполагается, что влияние этой группы приводит к заселению возбужденной π -орбитали диено-

вой системы и примешивает к волновой функции конфигурацию, для которой присоединение запрещено. Присоединение ингибируется в той мере, в какой для описания системы, возмущенной гидроксильной группой, необходимо привлечение таких конфигураций. Это объяснение привлекательно и правдоподобно, но подтвердить его расчетом очень трудно, поскольку для этого необходимо подробное исследование потенциальной поверхности для большой молекулярной системы. Анализ согласованных реакций методом отображения дает простое полуквантовое объяснение проблем такого типа. Вспомним наше предположение о том, что приближение разрешенности к единице означает необходимость меньшей реорганизации в ходе реакции (за исключением изменений в ориентировке и гибридизации зарядовых распределений). Далее предполагается наличие приближенного соответствия между степенью реорганизации зарядового распределения и энергией активации.

Расчеты по методу отображения предсказывают, что присоединение этилена к *цис*-бутадиену должно протекать с дисротаторным поворотом метиленовых групп бутадиена; разрешенность реакции по дисротаторному механизму равна 0,3369, в то время как разрешенность конротаторного пути равна 0,000. Для нахождения аналогичных величин для системы, возмущенной соседней гидроксильной группой, были предприняты следующие шаги.

1. Методом МО ППДП были найдены волновые функции модельных систем (V) и (VI). Из-за стерических препятствий гидроксильные группы расположены вне плоскости определяемой π -системой. Координаты атомов определялись с помощью пространственных моделей.



2. Волновые функции, полученные методом МО ППДП, были локализованы методом градиентного подъема по критерию заселенности. В результате были получены наборы «связевых орбиталей» для систем A и B (C_6H_9) или возмущенной системы C_3H_7O . Одна орбиталь соответствует связи C—C, соединяющей эти системы.

Орбитали, описывающие связи в интересующей нас системе из шести атомов углерода, представлялись через 56 базисных функций расширенной системы, так что было необходимо произвести сокращение базисного набора. Коэффициенты при базисных функциях возмущающей системы, входящих в локализованные орбитали возмущенной системы, объединялись в один общий коэффициент при 1s-орбитали атома водорода, замыкающего возмущаемую систему, как показано в формулах С. Таким образом были получены орбитали, описывающие систему из шести атомов углерода в таком виде, который соответствует ее внешнему статическому возмущению под влиянием присоединенной гидроксильной группы.



Эти орбитали были использованы в таких же расчетах методом отображения, как для невозмущенной системы. Разрешенность для номинально разрешенного дисротаторного присоединения уменьшилась от 0,3369 (значение для невозмущенной системы) до 0,2555 (для возмущен-

ной системы). Корреляция между низкой разрешенностью и высокой энергией активации позволяет объяснить тот экспериментальный факт, что гидроксильная группа препятствует соединению.

В связи с обнаруженной Остином и Пирсоном инертностью гидроксильных соединений было бы интересно представить ряд возмущенных систем из шести атомов углерода через конфигурации невозмущенных систем. Это позволило бы установить какая именно возбужденная кон-

ТАБЛИЦА 5

Представление конфигурационного взаимодействия в возмущенных системах бутadiens — этилен и циклогексен с помощью конфигураций невозмущенных систем*

Основное состояние 0,9464 			Основное состояние 0,888 		
Экситон	Дырка	Коэффициент	Экситон	Дырка	Коэффициент
(C ₁ H)*	C ₁ H	0,0154	(C ₁ C ₆ π)*	C ₁ C ₆ π	0,1890
(C ₁ C ₂ σ)*	(C ₆ H ₁ π)	0,0522	(C ₁ C ₂ σ)*	(C ₁ C ₂ σ)	0,0711
(C ₁ C ₂ π)*	C ₁ C ₂ π	0,0860	(C ₂ C ₆ σ)*	(C ₁ C ₆ σ)	0,0190
(C ₁ C ₂ σ)*	C ₁ C ₂ σ	0,0778	(C ₁ H)*	(C ₁ H)	0,0142
(C ₁ C ₂ σ)*	C ₁ C ₂	0,0466			

* Приведены локализованные возбуждения, соответствующие локализованные дырки и коэффициенты отвечающих им конфигурационных взаимодействий для каждой из систем.

фигурация ответственна за ингибирование присоединения. Но описание локализованного влияния возмущающей гидроксильной группы через де-локализованные возбуждения с использованием пригодных по симметрии виртуальных орбиталей потребует введения больших наборов конфигураций. Невозмущенные виртуальные орбитали были локализованы. Такие локализованные орбитали очень близки к «естественным» орбиталам, которые обеспечивают максимальную сходимость рядов КВ (конфигурационного взаимодействия) и дают возможность выделить без особого труда главные члены в рядах КВ. Результаты приведены в табл. 5. Основное влияние на систему бутadiens — этилен оказывает, как и можно было ожидать, возбуждение локализованной π-орбитали, ближайшей к группе ОН. Однако, σ-орбитали тоже оказывают заметное влияние, которым обычно пренебрегают при рассмотрении только π-орбиталей этой системы. Влияние гидроксильной группы на циклогексен выражено менее отчетливо, но проявляется в нескольких локализованных возбуждениях того же порядка.

Локализованные виртуальные орбитали являются в основном двух-центровыми разрыхляющими орбиталями. Никакое преобразование отображения, для которого запрещено изменение узловой структуры, не сможет превратить разрыхляющую орбиталь в связывающую, так что мы можем считать разрешенность достижения основного состояния из этих конфигураций, равной нулю. Возможно, возбужденная конфигурация системы бутadiens — этилен могла бы быть превращена путем отображения в возбужденную конфигурацию циклогексена, но такой вклад в общую разрешенность не превысил бы в этом случае 0,01.

Таким образом, мы можем объяснить уменьшение разрешенности тем фактом, что заселенность основных состояний реагентов и продуктов уменьшается из-за умножения на множители 0,888 и 0,946. При этом разрешенность должна уменьшиться от 0,337 до 0,283; расхождение ме-

жду 0,283 и приведенным выше значением 0,256 обусловлено, вероятно, тем, что в построенный нами приближенный оператор отображения были включены не все топологически инвариантные операции. (Напомним, что мы включили регибридизацию и реориентацию, но не учитывали изменений амплитуды в каждой орбитали.) Если изменение амплитуды изменяет ее вклад в деформацию зарядового распределения, то вычисленная разрешенность должна изменяться также при введении возмущения, обусловленного гидроксильной группой.

Было бы желательно более подробное рассмотрение потенциальной энергии этой реакции. Однако не очевидно, что наилучшим путем для этого является исчерпывающее исследование энергетической поверхности методом МО, поскольку на реакцию могут влиять изменения в энергии, меньшие чем 10 ккал/моль, которые могут оказаться за пределами возможностей лучшего расчета методом МО. Более плодотворным может быть уточнение оператора отображения и анализ количественного смысла величины перекрытия состояний.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Woodward, R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., **87**, 395, 2511 (1965).
2. R. Hoffmann, R. B. Woodward, Там же, **87**, 2046, 4389 (1965).
3. J. I. Brauman, D. M. Golden, Там же, **90**, 1920 (1968).
4. R. F. Bryan, G. A. Doorakian, H. H. Freedman, H. P. Weger, Там же, **92**, 399 (1970).
5. C. Trindle, O. Sinanoğlu, Там же, **91**, 1054 (1969).
6. H. F. King, R. E. Stanton, H. Kim, R. E. Wyatt, R. G. Parr, J. Chem. Phys., **47**, 1936 (1967).
7. J. A. Pople, G. A. Segal, Там же **43**, S136 (1965); **44**, 3289 (1966).
8. Quantum Chemistry Program Exchange, Chemistry Department, Room 204, Indiana University, Bloomington, Ind. 47401.
9. C. Trindle, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 219 (1969).
10. S. F. Boys, Rev. Mod. Phys., **32**, 296 (1960).
11. S. F. Boys, J. M. Foster, Там же, **32**, 300 (1960).
12. S. F. Boys, В кн.: Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State, P. O. Löwdin (Ed.), Academic Press, N. Y., 1966.
13. C. Edmiston, K. Ruedenberg, J. Chem. Phys., **43**, 597 (1965).
14. C. Trindle, O. Sinanoğlu, Там же, **49**, 65 (1968).
15. V. Magnasco, A. Perico, Там же, **47**, 971 (1967).
16. W. H. Adams, Там же, **34**, 89 (1961); **37**, 2009 (1962); **42**, 4030 (1965).
17. W. J. Taylor, Там же, **48**, 2385 (1968).
18. K. B. Wiberg, J. Lavamish, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5272 (1966).
19. K. B. Wiberg, Tetrahedron, **24**, 1983 (1968).
20. H. Staudinger, E. Suter, Chem. Ber., **53**, 1092 (1920).
21. J. E. Baldwin, M. C. McDaniel, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6118 (1968).
22. A. T. Austin, B. Pearson, Chem. Ind. (London), **1966**, 1228.
23. A. T. Austin, B. Pearson, Nature, **221**, 949 (1969).

Химический отдел
Аргонской национальной лаборатории,
шт. Иллинойс, США