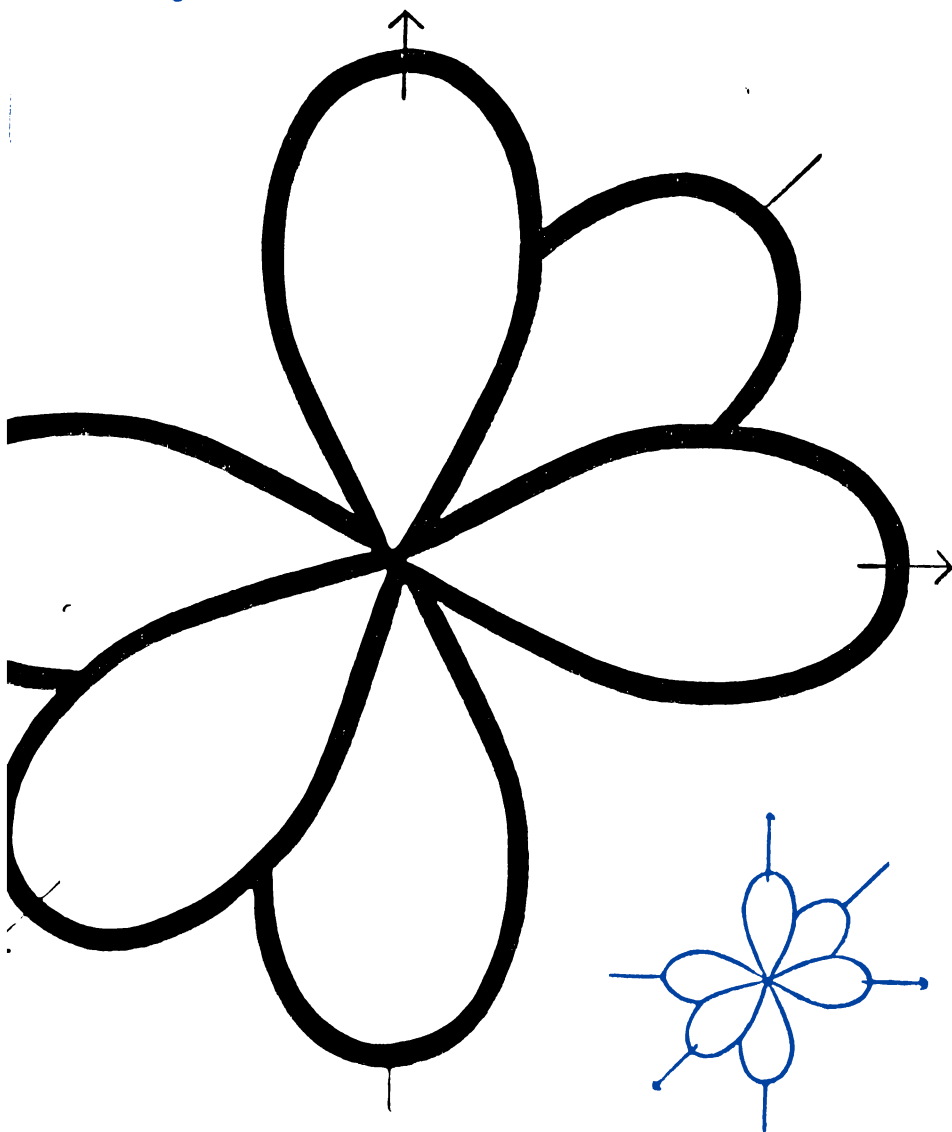
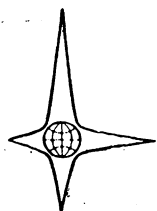


М. ОРЧИН, Г. ДЖАФФЕ

# Разрыхляющие орбитали





ИЗДАТЕЛЬСТВО

«М И Р»

**THE IMPORTANCE OF ANTIBONDING  
ORBITALS**

*MILTON ORCHIN and H. H. JAFFÉ*

Professors of Chemistry

University of Cincinnati

HOUGHTON MIFFLIN COMPANY · BOSTON

New York · Atlanta · Geneva, Ill · Dallas · Palo Alto  
1967

*М. Орчин, Г. Джаффе*

# **РАЗРЫХЛЯЮЩИЕ ОРБИТАЛИ**

Перевод с английского А. Л. ПРОХОДЫ

Под редакцией доктора хим. наук В. А. КРОНГАУЗА

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»**

*Москва 1969*

УДК 53.082.8

Книгу профессоров университета Цинциннати Милтона Орчина и Ганса Джаффе можно прочитать за несколько часов и сразу понять сущность метода молекулярных орбиталей и области его применения. Книга написана доступно, изобретательно, с блеском. Ее следует рекомендовать в качестве учебника по теории молекулярных орбиталей для широкого круга химиков, и в первую очередь студентов, аспирантов и преподавателей.

*Редакция литературы по химии*

Инд. 2-5-4

---

89-69

## *Предисловие к русскому изданию*

В книге М. Орчина и Г. Джаффе «Разрыхляющие орбитали» в очень доступной форме изложены основы метода молекулярных орбиталей. В отличие от других книг, посвященных этому вопросу и написанных на таком же уровне, в данной монографии наибольшее внимание уделено разрыхляющим (антисвязывающим) орбиталям. В связи с этим авторы рассмотрели ряд важных вопросов, для понимания которых концепция разрыхляющих орбиталей является решающей (фотохимия, реакции Гофмана—Вудворда). Все изложение построено на примерах, которые подкреплены обширным и очень выразительным графическим материалом, что сообщает книге популярный характер и позволяет избежать строгой последовательности в изложении материала. Это имеет, конечно, и свои недостатки. Так, иногда авторам приходится пользоваться без доказательств понятиями и соображениями, которые не являются очевидными: например, в разд. 3.4 приведены резонансные структуры карбонильной группы без пояснения их смысла. Но, по-видимому, подобные недостатки неизбежны при таком кратком и популярном изложении.

В целом книга написана оригинально, и ряд ее разделов может быть интересен также для читателя, знакомого с предметом. При редактировании мы ограничились исправлением явных ошибок в тексте и неверных высказываний. Были исключены также примечания, содержащие краткие библиографические сведения о некоторых крупнейших ученых, написанные, к сожалению, крайне поверхностно и бессистемно.

*В. Кронгауз*

## *Из предисловия авторов*

Популярность теории молекулярных орбиталей (МО) и ее включение в программу по химии на младших курсах поставили новые проблемы перед преподавателями и студентами. При изложении теории МО концепцию разрыхляющих орбиталей следовало бы вводить одновременно с рассмотрением вопроса об образовании связи в гомоядерных двухатомных молекулах, состоящих из элементов второго ряда периодической системы,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$ . В молекулах этих соединений электроны занимают не только  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывающие орбитали, но также и разрыхляющие орбитали.

Разрыхляющие орбитали характеризуются узлом на оси связи. Напротив, связывающие орбитали не имеют такого узла и поэтому обладают положительным перекрытием между связанными атомами. Таким образом, электроны, занимающие разрыхляющие орбитали, не только не увеличивают энергию связи, но фактически уменьшают ее.

Большинство реакций соединений, находящихся в основном состоянии, можно описать без привлечения концепции разрыхляющих орбиталей. Существуют также более удобные или в крайнем случае столь же удовлетворительные подходы к объяснению некоторых явлений. Например, прибавление электрона к системе  $K_3Co(CN)_6$ , в которой  $Co^{3+}$  имеет  $d^6$ -конфигурацию, потребовало бы разрушения заполненной 18-электронной устойчивой оболочки вокруг  $Co$  ( $6 + 6 \times 2 = 18$ ). Согласно теории молекулярных орбиталей, прибавление одного электрона потребовало бы заполнения разрыхляющей  $e^*$ -орбитали с высокой энергией. Следовательно, знакомое правило «октета» так же правильно, как и теория молекулярных орбиталей, предсказывает неустойчивость системы, полученной прибавле-

нием электрона к конфигурации с заполненной оболочкой.

Однако на современном уровне развития химии: подробное рассмотрение роли разрыхляющих орбиталей весьма желательно. На конкретных примерах мы надеемся убедить читателей в том, насколько велико значение разрыхляющих орбиталей. Конечно, эти орбитали нельзя обсуждать без упоминания о связывающих и несвязывающих орбиталях и о проблемах электронного распределения вообще, поэтому заглавие книги «Разрыхляющие орбитали» не является исчерпывающим, а лишь заостряет внимание читателя на интересующем нас вопросе.

В начале книги мы приводим сведения (хотя и далеко не полные) для понимания некоторых принципов теории молекулярных орбиталей. Затем мы переходим к обсуждению двухатомных молекул, состоящих из элементов второго ряда периодической системы. Это обсуждение заканчивается рассмотрением строения окиси углерода. На этой основе далее строится обсуждение строения некоторых карбониллов металлов, которые являются великолепными примерами для нашей темы: строение и свойства их молекул, так же как и реакции, становятся понятными, если принять во внимание существование разрыхляющих орбиталей и их участие в реакции.

Во многих молекулах разрыхляющие орбитали заняты в основном состоянии. Чтобы перевести («возбудить») дополнительные электроны на разрыхляющие орбитали, требуется довольно большое количество энергии. Таким образом, возникновение богатых энергией систем в результате поглощения ультрафиолетового излучения (ультрафиолетовая абсорбционная спектроскопия) и реакции молекул в возбужденном состоянии (фотохимия) связаны с заселением разрыхляющих орбиталей. Этой теме посвящена гл. 4.

В фотохимически возбужденных состояниях разрыхляющие орбитали почти всегда заняты и это заселение часто определяет путь реакции. Основанные на этом правила Гофмана—Вудворда (гл. 5) представляют собой особенно изящный пример применения концепции разрыхляющих орбиталей.

Выбор примеров, разумеется, произволен. На него отчасти повлияли наши прямые интересы, а также наше желание быть краткими и сделать материал понятным для сту-

дентов. Мы ставили перед собой цель не разъяснять новые принципы и теории, а систематизировать материал по данному вопросу, стимулировать интерес к предмету. В заключение мы надеемся, что наша книга будет прочитана по меньшей мере хотя бы с частицей того удовольствия, с которым мы ее писали.

*М. Орчин*

*Г. Джаффе*

## *Теория атомных и молекулярных орбиталей*

### 1.1. ТЕОРИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Развитию современной теории атомных орбиталей положила начало теория атомного строения, которую в 1913 г. предложил Бор для атома водорода. По Бору, электрон в атоме водорода движется вокруг ядра по круговой орбите, на которой он удерживается благодаря равновесию между центробежной силой и силой притяжения отрицательно заряженного электрона к положительно заряженному ядру. Эта концепция вращающегося электрона носит название планетарной теории атома. Далее Бор предположил, что разрешенными могут быть только некоторые электронные орбиты, и радиусы этих орбит определяются так называемым квантовым числом  $n$ , являющимся целым ( $n = 1, 2, 3 \dots$  и т. д.). Наиболее устойчивое состояние атома водорода (основное состояние) отвечает положению электрона на орбите с самым низким квантовым числом  $n = 1$ . Если на атом водорода воздействует источник большой энергии, то электрон может быть переведен («возбужден») на орбиту с  $n = 2$ . При этом говорят, что получающийся атом водорода находится в первом возбужденном состоянии. Если атом подвергают воздействию световой энергии, то частота поглощенного света  $\nu$  пропорциональна энергии, требуемой для возбуждения электрона с уровня  $n = 1$  на уровень  $n = 2$ . Величина  $\nu$  (число волн, проходящих через данную точку в 1 сек) связана с энергией фундаментальным уравнением спектроскопии (как эмиссионной, так и абсорбционной)

$$E = h\nu,$$

где  $h$  — константа, называемая постоянной Планка. Это универсальное соотношение было выведено Планком и Эйнштейном. Частота света, необходимая для перевода электрона в атоме водорода с уровня  $n = 1$  на уровень  $n = 2$ , может быть вычислена; она равна  $2,4675 \times 10^{15}$  гц. Частота связана с волновым числом  $\tilde{\nu}$  (т. е. числом волн в 1 см длины пути) следующим соотношением:

$$\tilde{\nu} = \nu/c,$$

где  $c$  — скорость света ( $3 \times 10^{10}$  см/сек). Таким образом, указанное значение  $\nu$  отвечает величине  $82251$  см $^{-1}$ , или длине волны  $10^8/82251 = 1216$  А (т. е. 121,6 мкм). Свет этой длины волны соответствует энергии около 235 ккал/моль; излучение примерно такой энергии имеет Солнце.

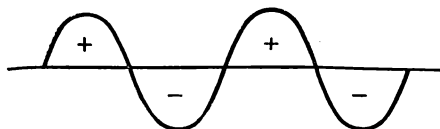
Простая планетарная теория строения атома не могла объяснить ряд особенностей спектров, наблюдаемых для атомов, в оболочке которых больше одного электрона. В связи с этим возникла необходимость усовершенствовать теорию Бора. Первое существенное дополнение к теории сделал Зоммерфельд, который предположил, что планетарные орбиты электронов эллиптические, а не круговые. Для описания эллиптической орбиты потребовалось второе квантовое число, связанное с эксцентриситетом эллипса. В современной теории это второе квантовое число  $l$  называется *азимутальным* квантовым числом в отличие от *главного* квантового числа  $n$ . Число  $l$  может принимать любые целые значения от 0 до  $n - 1$ . Каждому значению  $l$  соответствует строго определенная форма электронной подоболочки, обозначаемая буквами  $s$  ( $l = 0$ ),  $p$  ( $l = 1$ ),  $d$  ( $l = 2$ ) и т. д.

В 1924 г. молодой французский физик Луи де Бройль предположил, что очень малые частицы, например электроны, могут распространяться волнами, другими словами, малые частицы могут проявлять как волновые, так и корпускулярные свойства. Характеристическими свойствами волны являются ее длина, частота и интерференционные явления, тогда как масса, энергия и момент относятся к корпускулярным свойствам. Для света подобный дуализм был установлен работами Планка и Эйнштейна. Луи де Бройль предположил, что этот дуализм справедлив для

электронов, поэтому в одних задачах удобно или даже необходимо выражать свойства электрона в терминах корпускулярной теории, тогда как в других задачах более целесообразно описывать поведение электронов при помощи волновой теории.

Различные виды волн, например звуковые или волны, создаваемые вибрирующей струной гитары, и т. д., можно описать с помощью волновых уравнений. Это в равной степени справедливо и для электронных волн.

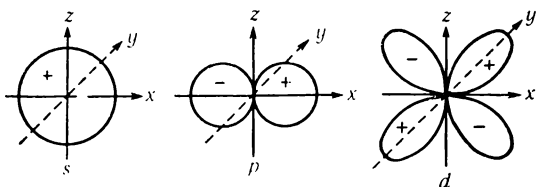
Можно провести аналогию между электронной волной и стоячей волной, которая возникает на бечевке, если один



Р и с. 1.1. Типичная волна.

конец ее закреплен, а через другой, свободный, ей сообщают волнообразное движение. Для таких волн, изображенных на рис. 1.1, характерно вынужденное движение, при котором максимумы и минимумы амплитуды волны, чередуясь, располагаются в одной плоскости, но в противоположных направлениях. На половине пути между максимумом и минимумом амплитуда равна нулю. Эти нулевые положения амплитуды называются узлами, а направление, или знак, волны при пересечении узла изменяется. Следовательно, амплитуда является функцией расстояния вдоль волны. Поскольку волна движется только в одной плоскости, ее амплитуда — функция только одной координаты. В отличие от этого электронные волны могут распространяться в любых плоскостях, и поэтому амплитуда, или волновая функция, часто обозначаемая через  $\varphi$ , представляет собой функцию трех координат  $\varphi(x, y, z)$ . Во всех волновых уравнениях квадрат волновой функции является величиной, имеющей физический смысл. В случае электронной волны  $\varphi(x, y, z)$  квадрат этой функции характеризует вероятность нахождения электрона в элементе объема  $dx dy dz$ .

После того как де Бройль выдвинул гипотезу о волновой природе вещества, Шредингер, Гайзенберг и Дирак в 1926—1928 гг. развили формальный аппарат, при помощи которого эту концепцию можно было превратить в эффективный метод для решения конкретных задач. Теория Шредингера наиболее проста и удобна для решения молекулярных проблем. Шредингер вывел фундаментальное уравнение, связывающее энергию электронной системы с волновой функцией. Несмотря на то что волновое уравнение точно решить удастся лишь для самых простых систем,



Р и с. 1.2. Орбитали  $s$ ,  $p$  и  $d$ .

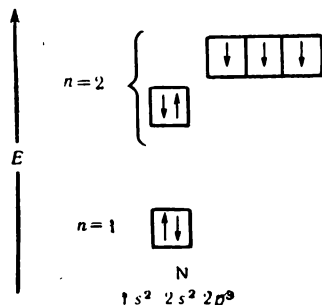
приближенные решения оказались также весьма полезными. Волновые функции, являющиеся решениями волнового уравнения, получили название *орбиталей*.

В соответствии с целью этой книги для нас представляют интерес три типа орбиталей:  $s$ ,  $p$  и  $d$ .  $s$ -Орбитали сферически симметричны относительно ядра, или положительного центра атома. Обычно  $s$ -орбитали на чертеже условно изображаются в виде круга. Круг в свою очередь условно обозначает сечение *сферы вероятности* (или *вероятностной сферы*); вероятность нахождения электрона в объеме, ограниченном этой сферой, зависит от радиуса сферы. Для атома водорода, например, вероятностная сфера, в которой вероятность нахождения электрона равна 0,95, имеет радиус  $1,7\text{\AA}$ , т. е. в 19 из 20 случаев электрон в атоме водорода находится внутри этой сферы. Для удобства можно изображать круг любого размера, используя произвольный масштаб расстояния от ядра и произвольный масштаб вероятности. Такое изображение позволяет судить нам, во-первых, о форме  $s$ -орбитали и, во-вторых, о большой вероятности нахождения электрона внутри изображаемой сферы. В отличие от  $s$ -орбитали  $p$ -орбиталь

имеет один узел, а у  $d$ -орбитали — два узла. Форма этих орбиталей показана на рис. 1.2. Во избежание путаницы следует уяснить смысл изображения на этом рисунке. Действительно, если мы хотим изобразить вероятностные поверхности, то будем иметь дело с  $\varphi^2$ , а не с  $\varphi$ , и поэтому не можем ставить плюс в одной области и минус в другой, так как квадрат функции  $\varphi^2$  всюду положителен.  $p$ -Орбиталь как волновая функция изображается в виде двух одинаковых кругов, касающихся в одной точке, с плюсом на одном из них и минусом на другом. Вероятностная поверхность  $\varphi^2$  для этой волновой функции изображается в форме гантели с одинаковыми знаками на обеих долях. Обычно эти понятия объединяют и, как правило, изображают вероятностную поверхность  $\varphi^2$ , но имеют в виду волновую функцию ( $\varphi$ ), приписывая разные знаки ее долям.

## 1.2. ПРИНЦИПЫ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ АТОМОВ

Перечислим основные законы, по которым строится электронная оболочка любого элемента. *Первый* — это принцип очередности заполнения орбиталей, согласно которому электроны заполняют орбитали в порядке увеличения энергии последних: на орбиталях с более высокой энергией электроны располагаются после того, как уже заполнены орбитали с меньшей энергией. Достоверно установлено, что по своей энергии орбитали располагаются в следующий ряд:  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d \dots$ . *Второй*

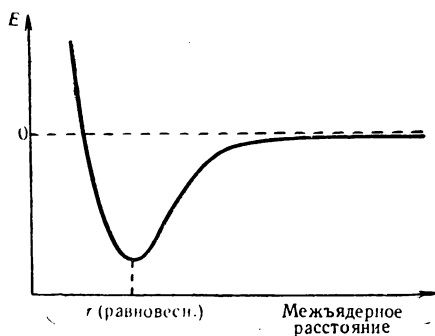


Р и с. 1.3. Электронная конфигурация атома азота.

принцип — принцип запрета Паули — заключается в том, что одну орбиталь могут занимать не больше двух электронов. Отсюда следует, что спины этих электронов спарены, т. е. противоположны по направлению. Согласно *третьему* принципу (правило Гунда), электроны вначале по одному заселяют все вырожденные орбитали (т. е. орбитали с одинаковой энергией) и имеют при этом параллельные спины, только после этого может происходить окончательное заполнение вырожденных орбиталей двумя электронами. Электронная структура атома азота  $1s^2 2s^2 2p^3$ , приведенная на рис. 1.3, может служить примером использования перечисленных принципов.

### 1.3. ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ. СВЯЗЫВАЮЩИЕ И РАЗРЫХЛЯЮЩИЕ ОРБИТАЛИ. МОЛЕКУЛА ВОДОРОДА

Если два атома водорода, находящиеся на достаточно большом расстоянии друг от друга, постепенно сближать друг с другом, то в конце концов ядро каждого из атомов



Р и с. 1.4. Кривая Морзе для молекулы водорода.

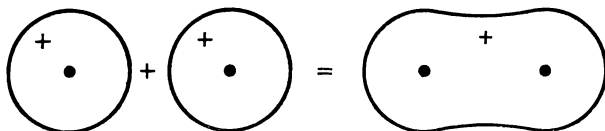
начнет притягивать электрон, первоначально связанный только с другим атомом. Изменение энергии системы обычно изображают в виде кривой Морзе как функцию расстояния (рис. 1.4). Если расстояние между ядрами равно или близко длине связи, то оба электрона системы связаны с обоими ядрами, и вместо первоначальных атомных

орбиталей, по одной на каждом атоме, возникает *молекулярная орбиталь*, объединяющая атомные орбитали. Если один электрон находится вблизи одного ядра, можно принять, что молекулярная орбиталь (МО, волновая функция  $\psi$ ) сходна с атомной орбиталью (АО, волновой функцией  $\varphi_A$ ) этого атома. Аналогично, если электрон оказывается вблизи другого ядра, молекулярная орбиталь сходна с  $\varphi_B$ . Так как МО характеризуется попеременно то  $\varphi_A$ , то  $\varphi_B$ , она приблизительно равна линейной комбинации этих атомных орбиталей (линейные комбинации получаются простым сложением или вычитанием функций). В данном случае молекулярную орбиталь ( $\psi$ ), образуемую сложением двух атомных орбиталей, можно определить как  $\psi_b = \varphi_A + \varphi_B$ . Этот метод, называемый методом линейных комбинаций атомных орбиталей (или сокращенно: ЛКАО), впервые был разработан Малликоном. Сложение двух атомных орбиталей, представленное молекулярной орбиталью  $\psi_b$ , означает, что два электрона в молекуле водорода теперь охватывают оба ядра (т. е. взаимодействуют с обоими ядрами), другими словами, эта МО является двух-центральной. Кроме того, сложение  $\varphi_A + \varphi_B$  означает, что оба электрона проводят большую часть своего времени между двумя ядрами, что способствует связыванию двух атомов водорода. Таким образом, индекс  $b$  (от английского слова *bonding* — связывание) в  $\psi_b$  указывает на то, что МО связывает атомы, и орбиталь  $\psi_b$  называется поэтому *связывающей орбиталью*.

Процесс сложения двух АО графически можно изобразить разными способами. Один из них заключается в том, что граничная поверхность МО рассматривается как результирующая от перекрывания граничных поверхностей индивидуальных атомных орбиталей (рис. 1.5). Знак «+» на изображении МО означает, что волновая функция всюду положительна и, следовательно, не имеет узла. (Следует помнить, что в случае вероятностной поверхности знак теряет смысл. Однако и в дальнейшем для обозначения волновых функций  $\varphi$  или  $\psi$  мы будем применять графическое изображение вероятностных поверхностей  $\varphi^2$  или  $\psi^2$  с алгебраическими знаками из-за важности узловых свойств.)

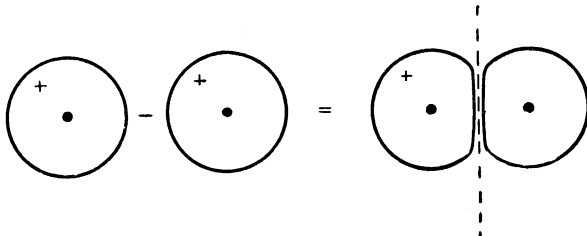
Мы рассмотрели линейную комбинацию двух отдельных

атомных орбиталей. При помощи квантовой механики можно показать, что при применении метода ЛКАО к двухатомным молекулам должна быть вторая молекулярная орбиталь, образованная другой линейной комбинацией АО. В общем случае метод ЛКАО дает  $k$  молекулярных орби-



Р и с. 1.5. Сложение двух атомных  $1s$ -орбиталей.

талей. Необходимость образования двух МО из двух АО можно объяснить следующим образом. На каждой атомной орбитали могут поместиться максимально два электрона. Если объединяются две атомные орбитали, их комбинация в результате должна давать столько молекулярных орбиталей, чтобы на них могло разместиться четыре электрона.

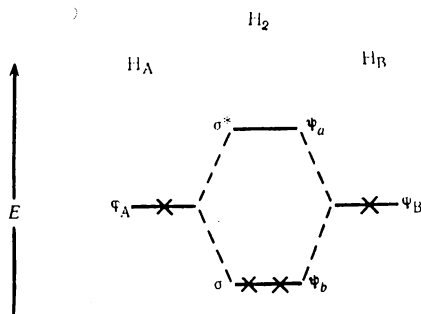


Р и с. 1.6. Вычитание двух атомных  $1s$ -орбиталей.

Вторая линейная комбинация водородных АО получается вычитанием одной АО из другой:  $\psi_a = \varphi_A - \varphi_B$ . Такому процессу соответствует изменение формы граничных поверхностей, представленное на рис. 1.6. Для этой МО вероятность нахождения электронов посередине между ядрами равна нулю, т. е. МО имеет узловую плоскость, которая показана на рис. 1.6 пунктирной линией. Электроны на  $\psi_a$  в среднем дальше от любого из ядер, чем они были в изолированных атомах, и, следовательно, отдельные атомы находятся в более выгодном энергетическом состоя-

нии, чем атомы, соединенные в молекуле. Электроны на орбитали  $\psi_a$  стремятся разъединить атомы, поэтому орбиталь  $\psi_a$  (или волновая функция) названа *разрыхляющей*, или *антисвязывающей* (*antibonding*), орбиталью; отсюда индекс  $a$  в  $\psi_a$ .

Мы показали, что метод ЛКАО, примененный к двум атомным орбиталям водорода  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$ , приводит к двум МО



Р и с. 1.7. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей  $H_2$  из атомных орбиталей.

$\psi_a$  и  $\psi_b$ . Этот процесс можно представить энергетической диаграммой (см. рис. 1.7). Горизонтальные линии по краям диаграммы соответствуют одинаковым энергиям каждой из атомных орбиталей отдельных атомов, а в середине — энергиям связывающей и разрыхляющей орбиталей молекулы<sup>1</sup>.

#### 1.4. ОРБИТАЛИ $\sigma$ И $\sigma^*$

На рис. 1.5 показана граничная поверхность орбитали  $\psi_b$ ; знак плюс означает, что эта орбиталь положительна в любой ее области, т. е. она нигде не имеет узла. Целесообразно описать связь между двумя атомами с помощью симметрии орбиталей, занятых электронами, которые свя-

<sup>1</sup> В обычном приближении (т. е. если пренебрегают так называемым интегралом перекрывания) энергия разрыхляющей орбитали настолько же выше энергии отдельных атомных орбиталей, насколько энергия связывающей орбитали ниже нее.

зывают атомы друг с другом. Особенно интересно описать симметрию орбиталей относительно оси связи.

Если удлинненную орбиталь, изображенную на рис. 1.5, повернуть вокруг оси, проходящей через ядра, на  $180^\circ$ , (или на любой другой угол), то полученная форма орбитали будет неотличима от первоначальной. Такая процедура носит название операции симметрии. Далее, поскольку эта орбиталь положительна всюду, вращение не может повлиять на знак орбитали — все положительные области останутся при этой операции симметрии положительными. Если орбиталь при операции симметрии не меняет своего знака, то она называется *симметричной* относительно этой операции. В нашем примере  $\psi_b$  симметрична относительно вращения вокруг оси, проходящей через ядра. Так как это свойство характерно для атомной *s*-орбитали, молекулярную орбиталь, симметричную относительно вращения вокруг оси, проходящей через ядра, мы обозначаем через  $\sigma$  ( $\sigma$  — греческий эквивалент буквы *s*).

Теперь рассмотрим разрыхляющую орбиталь  $\psi_a$ , изображенную на рис. 1.6. Она тоже симметрична относительно вращения вокруг той же самой оси. Хотя обе ее доли имеют разные знаки, при вращении вокруг оси, соединяющей центры каждой доли, знаки не изменяются. Следовательно, орбиталь  $\psi_a$  — тоже  $\sigma$ -орбиталь, но в отличие от  $\sigma$ -орбитали  $\psi_b$  она обладает более высокой энергией. Чтобы подчеркнуть различие этих орбиталей, разрыхляющую орбиталь обозначают  $\sigma^*$ , а связывающую  $\sigma$ .

Если атомы А и В одинаковы, то различие между  $\sigma$  и  $\sigma^*$  сводится к различию в симметрии. Если бы мы поставили зеркало на половине расстояния между А и В, то увидели бы, что форма как  $\sigma$ , так и  $\sigma^*$ , при отражении не меняется. Но знак  $\sigma$  не меняется, т. е. она *симметрична* относительно отражения, тогда как знак  $\sigma^*$  переменится с плюса на минус и наоборот. Поэтому  $\sigma^*$  называют *анти-симметричной* относительно отражения в плоскости.

### 1.5. ГИПОТЕТИЧЕСКАЯ МОЛЕКУЛА $\text{He}_2$

На энергетической диаграмме образования молекулярных орбиталей  $\text{H}_2$  в результате комбинации *1s*-орбиталей  $\phi_A$  и  $\phi_B$  двух атомов водорода (рис. 1.7) показано размеще-

ние двух электронов на молекулярной орбитали  $\psi_b$ . Построим теперь диаграмму энергий молекулярных орбиталей гипотетической молекулы из двух атомов гелия. У каждого атома гелия имеется по два электрона на  $1s$ -орбиталях; таким образом, у образующегося  $\text{He}_2$  будет четыре электрона. Комбинация  $1s$ -орбиталей двух атомов гелия ведет к такой же диаграмме энергии, как и для  $\text{H}_2$ , но по принципу очередности заполнения орбиталей и принципу Паули два из четырех электронов должны разместиться на  $\psi_b$  и два — на  $\sigma^*$ -орбитали  $\psi_a$ . В обычном приближении, т. е. если пренебречь интегралом перекрывания (см. гл. 2), связывающие и разрыхляющие уровни одинаково удалены от уровня изолированного атома, так что заполнение обоих уровней приводит в результате к точной компенсации связывающего эффекта  $\sigma$ -орбитали антисвязывающим эффектом  $\sigma^*$ . Поэтому  $\text{He}_2$  не существует как устойчивая молекула. Неустойчивость этой формы подтверждается и при менее грубом приближении: если не пренебрегают интегралом перекрывания ( $S$ ), то оказывается, что разрыхляющая орбиталь больше разрыхляет, чем связывающая орбиталь связывает<sup>1</sup>.

### 1.6. ОРБИТАЛИ $\pi$ И $\pi^*$

Мы рассмотрели комбинацию двух  $s$ -орбиталей, которая дает орбитали  $\sigma$  и  $\sigma^*$ . Теперь рассмотрим комбинацию двух  $p$ -орбиталей. Составим снова линейную комбинацию

<sup>1</sup> Энергия двух орбиталей с учетом перекрывания выражается уравнениями

$$E_{\psi_b} = E_{\varphi} + (\beta - SE_{\varphi}) / (1 + S);$$

$$E_{\psi_a} = E_{\varphi} - (\beta - SE_{\varphi}) / (1 - S),$$

где  $E_{\varphi}$  — энергия электрона на атомной орбитали  $\varphi_A$  (или  $\varphi_B$ ) изолированного водородного атома;  $(\beta - SE_{\varphi}) / (1 \pm S)$  — расщепление этого атомного уровня на  $\psi_b$  и  $\psi_a$ , как показано на рис. 1.7;  $\beta$  — так называемый резонансный интеграл, величина которого определяется величиной взаимодействия двух атомных орбиталей и часто принимается пропорциональной  $S$ . Поскольку  $(\beta - SE_{\varphi})$  — отрицательная величина, то  $+(\beta - SE_{\varphi}) / (1 + S)$  характеризует стабилизацию связывающей орбитали, а  $-(\beta - SE_{\varphi}) / (1 - S)$  — дестабилизацию разрыхляющей орбитали, причем первая величина меньше второй.

путем сложения и вычитания орбиталей (рис. 1.8). Каждая исходная  $p$ -орбиталь имеет один узел, получающаяся орбиталь  $\psi_b = \varphi'_A + \varphi'_B$  (где  $\varphi'$  — атомные  $2p$ -орбитали) тоже имеет один узел, но орбиталь  $\psi_a = \varphi'_A - \varphi'_B$  имеет два узла. Появляется новый узел между двумя ядрами, и, следова-

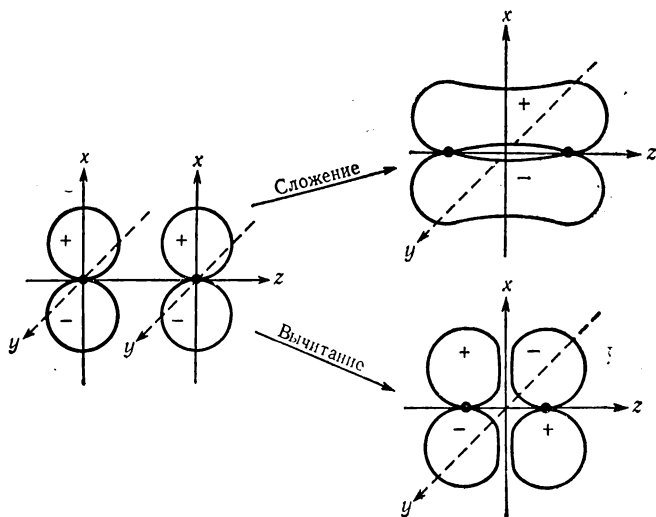


Рис. 1.8. Сложение и вычитание  $2p$ -атомных орбиталей.

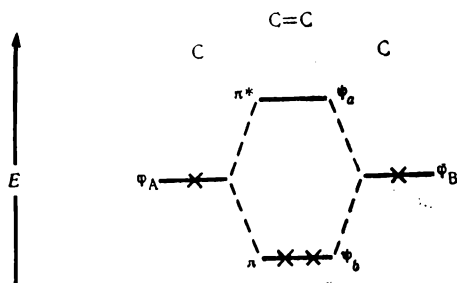
тельно, последняя орбиталь является разрыхляющей. Так как обе молекулярные орбитали обладают теми же узловыми свойствами, что и  $p$ -орбиталь,  $\psi_b$  мы называем  $\pi$ -орбиталью ( $\pi$  — греческий эквивалент буквы  $p$ ), а  $\psi_a$  —  $\pi^*$ -орбиталью.

При рассмотрении свойств симметрии орбиталей  $\sigma$  и  $\sigma^*$  (рис. 1.5 и 1.6 соответственно) мы указывали, что эти орбитали симметричны относительно вращения вокруг оси, соединяющей ядра. Орбитали  $\pi$  и  $\pi^*$  по отношению к той же операции симметрии антисимметричны. Именно это и отличает  $\pi$ -орбитали от  $\sigma$ -орбиталей.

Точно так же, как  $\sigma$  и  $\sigma^*$ ,  $\pi$ -орбиталь не имеет узла, а  $\pi^*$ -орбиталь имеет узел между атомами. Кроме того, если атомы одинаковы,  $\pi$  симметрична, а  $\pi^*$  антисимметрична

относительно зеркальной плоскости, расположенной между атомами. Теперь, кроме вращения вокруг оси и зеркального отражения, мы можем рассмотреть третий тип операции симметрии.

Эта операция симметрии (*инверсия*) состоит в следующем. Из любой точки орбитали проводят линию до центра молекулы, продолжают ее на равное расстояние в том же направлении и получают вторую точку. Если в полученной новой точке, находящейся на таком же расстоянии от



Р и с. 1.9. Диаграмма энергий молекулярных орбиталей для взаимодействия двух атомных  $2p$ -орбиталей.

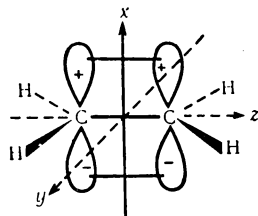
центра, что и первая, знак орбитали не изменяется, орбиталь называется симметричной по отношению к инверсии<sup>1</sup>. Для обозначения соответственно симметричного и антисимметричного поведения относительно инверсии часто употребляют немецкие слова *gerade* (четный) и *ungerade* (нечетный). Таким образом, мы можем обозначить  $\pi$ -орбиталь буквой *u* (*ungerade*), а  $\pi^*$ -орбиталь буквой *g* (*gerade*); часто буквы *g* и *u* ставят в индексах. Диаграммы, представленные на рис. 1.5, 1.6 и 1.8, показывают, что если А и В — одинаковые атомы, то получаются  $\sigma_g^-$ ,  $\sigma_u^+$ ,  $\pi_u^-$  и  $\pi_g^+$ -орбитали.

Диаграмма энергий для комбинации двух атомных  $p$ -орбиталей (рис. 1.9) может быть построена аналогично диаграмме для комбинации двух атомных  $s$ -орбиталей. Если

<sup>1</sup> До сих пор мы не рассматривали эту операцию симметрии, так как для  $\sigma$ -орбиталей инверсию невозможно отличить от отражения в зеркальной плоскости.

пренебречь интегралом перекрывания, то расщепление можно изобразить одинаковым, т. е. разрыхляющая орбиталь так же разрыхляет, как связывающая орбиталь связывает. Эта диаграмма хорошо описывает  $\pi$ -систему молекулы этилена (рис. 1.10). В основном (нормальном) состоянии два электрона спарены и самой низкой энергией обладает орбиталь  $\psi_b$ . Если же молекула этилена быстро получит достаточное количество световой энергии, т. е. если ее возбудить, то электрон, находящийся на  $\psi_b$ , будет переведен на  $\psi_a$ . Этот процесс называется  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом. Разность

Р и с. 1.10. Электронное строение этилена.



энергий (или расстояние по вертикали на рис. 1.9) между  $\psi_b$  и  $\psi_a$  значительно меньше в этилене, чем в молекуле водорода. Этилен поглощает свет в области 185 *нм*, что отвечает энергии около 155 *ккал/моль*. В упомянутой выше возбужденной электронной конфигурации один электрон остается на  $\psi_b$ , другой находится на  $\psi_a$ . Электронную конфигурацию этого возбужденного состояния можно записать как  $\pi\pi^*$  или  $\pi_u\pi_g^*$ . В этой же системе обозначений основное состояние записывается как  $\pi^2$  или  $\pi_u^2$ .

В следующей главе мы перейдем к рассмотрению структуры некоторых простых двухатомных молекул, при этом мы увидим, что даже в основном состоянии электроны могут занимать и занимают разрыхляющие орбитали.

## *Структура некоторых двухатомных молекул*

Перед тем как перейти к рассмотрению структуры некоторых простых двухатомных молекул, полезно рассмотреть две концепции, являющиеся основой для расширенного метода молекулярных орбиталей: нормировку и ортогональность.

### 2.1. НОРМИРОВКА

Когда речь идет о таких малых частицах, как электрон, никогда нельзя точно указать их местонахождение в данный момент времени, но мы можем попытаться оценить вероятность их пребывания в любой данной области пространства. Положение электрона можно определить при помощи функции вероятности. Эту функцию обычно обозначают  $\rho$ ; она пропорциональна квадрату волновой функции ( $\varphi^2$  или  $\psi^2$ ), рассмотренной в гл. 1. По-видимому, электрон находится в тех областях пространства, где  $\rho$  достигает наибольшего значения. Если с помощью бесконечно малых расстояний вдоль трех осей выделить небольшой объем пространства  $dx dy dz = d\tau$ , тогда  $\rho d\tau$  будет представлять собой вероятность нахождения электрона в объеме  $d\tau$ . Интегрирование этой величины ( $\rho d\tau$ ) по всему пространству, т. е. от  $+\infty$  до  $-\infty$ , должно привести к значению вероятности, равному 1, потому что электрон непременно должен находиться где-нибудь

в пространстве<sup>1</sup>

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho dx dy dz = \int \rho d\tau = \int (N\varphi')^2 d\tau = 1,$$

где  $N$  — коэффициент пропорциональности. Если последнее уравнение удовлетворяется, то говорят, что волновая функция *нормирована*, т. е. если квадрат волновой функции, проинтегрированный по всему пространству, равен единице, то волновая функция называется *нормированной*. Для простоты примем, что атомные орбитали, которые мы обозначили через  $\varphi$ , все включают в себя нормировочный множитель  $N$  и, следовательно, уже нормированы, так что  $\int \varphi^2 d\tau = 1$ .

В предыдущей главе было показано, как комбинация двух атомных орбиталей, а именно атомных орбиталей (волновых функций) двух атомов водорода  $H_A$  и  $H_B$ , приводит к образованию двух молекулярных орбиталей:

$$\psi_b(\sigma_g) = \varphi_A + \varphi_B \quad \text{и} \quad \psi_a(\sigma_u^*) = \varphi_A - \varphi_B.$$

Эти молекулярные волновые функции не нормированы, и теперь их необходимо нормировать, т. е. умножить на  $N$ , чтобы выполнялось равенство  $\int (N\psi)^2 = 1$ . Для этого функцию  $\psi_b$  преобразуем следующим образом:

$$\begin{aligned} \int [N(\varphi_A + \varphi_B)]^2 d\tau &= N^2 \int (\varphi_A + \varphi_B)^2 d\tau = \\ &= N^2 \int (\varphi_A^2 + 2\varphi_A \varphi_B + \varphi_B^2) d\tau = 1, \end{aligned}$$

или

$$N^2 \left[ \int \varphi_A^2 d\tau + 2 \int \varphi_A \varphi_B d\tau + \int \varphi_B^2 d\tau \right] = 1.$$

Так как атомные орбитали  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$  уже нормированы,  $\int \varphi_A^2 d\tau = 1 = \int \varphi_B^2 d\tau$ . Третий интеграл  $\int \varphi_A \varphi_B d\tau$  называется интегралом перекрывания и обозначается через  $S$ . Интег-

---

<sup>1</sup> Для удобства всякий раз, когда мы пишем знак интеграла  $\int$  с дифференциалом  $d\tau$ , мы имеем в виду интегрирование по всему пространству, т. е. от  $-\infty$  до  $+\infty$  по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$ .

рал перекрывания характеризует величину перекрывания атомных орбиталей  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$ , а численное значение  $S$  изменяется от 0 до  $\pm 1$ . Например, для этилена интеграл перекрывания  $2p\pi$ -орбиталей равен примерно 0,3. Если в приведенном выше уравнении заменить интеграл перекрывания его обозначением  $S$ , то

$$N^2 (2 + 2S) = 1, \text{ или } 2N^2 (1 + S) = 1.$$

Отсюда

$$N = \pm 1 / \sqrt{2(1 + S)}.$$

Ввиду того что удобнее оперировать с положительной функцией, мы учитываем только положительный знак и отбрасываем отрицательный; однако такой выбор произволен. В квантовой механике молекул довольно часто используют весьма грубое приближение, допуская, что  $S = 0$  (см. разд. 1.4 и 1.6). В этом случае последнее уравнение приобретает вид  $N = +1/\sqrt{2}$ , и, следовательно, полная волновая функция для связывающей молекулярной орбитали водорода равна

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_A + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_B.$$

Коэффициенты  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  обозначаются буквой  $c$ , они характеризуют вес каждой атомной орбитали в молекулярной орбитали. Приведенная выше волновая функция — частный пример волновой функции, которая в общем виде записывается как

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots$$

С учетом этих коэффициентов требованием нормировки (в предположении, что  $S = 0$ ) является

$$\sum c^2 = c_1^2 + c_2^2 + \dots = 1.$$

Проверка связывающей волновой функции для молекулы водорода подтверждает это условие нормировки:

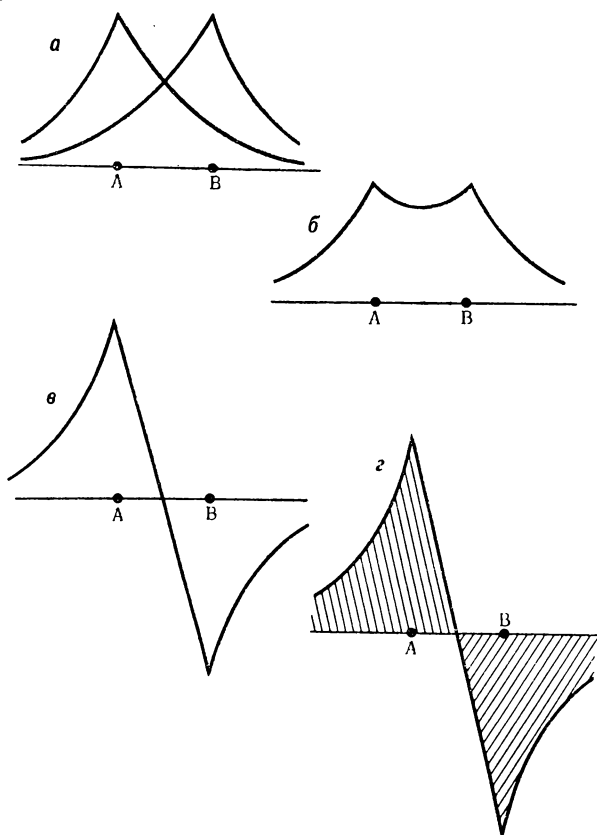
$$(1/\sqrt{2})^2 + (1/\sqrt{2})^2 = 1.$$

Если аналогичную процедуру выполнить для разрыхляющей волновой функции, то получим:

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_A - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_B.$$

## 2.2. ОРТОГОНАЛЬНОСТЬ

Согласно правилам квантовой механики, две любые молекулярные волновые функции являются собственными волновыми функциями одной и той же системы, если они взаимно ортогональны. Математическое условие ортогональности гласит: интеграл от произведения двух волновых функций, взятый по всему пространству, должен быть



Р и с. 2.1. Функции атомных и молекулярных орбиталей в зависимости от межъядерного расстояния.

- а)  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$ ; б)  $\psi_b = \varphi_A + \varphi_B$ ; в)  $\psi_a = \varphi_A - \varphi_B$ ; г)  $\psi_a \psi_b = (\varphi_A + \varphi_B)(\varphi_A - \varphi_B)$ .

равен нулю  $\int \psi_1 \psi_2 d\tau = 0$ . Проверим ортогональность обеих волновых функций молекулы водорода:

$$\begin{aligned} \int \psi_b \psi_a d\tau &= \int \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_A + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_B \right) \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_A - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_B \right) d\tau = \\ &= \int \left( \frac{1}{2} \varphi_A^2 - \frac{1}{2} \varphi_B^2 \right) d\tau = \frac{1}{2} \int \varphi_A^2 d\tau - \frac{1}{2} \int \varphi_B^2 d\tau \end{aligned}$$

и, так как

$$\int \varphi_A^2 d\tau = \int \varphi_B^2 d\tau = 1,$$

имеем

$$\int \psi_b \psi_a d\tau = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0.$$

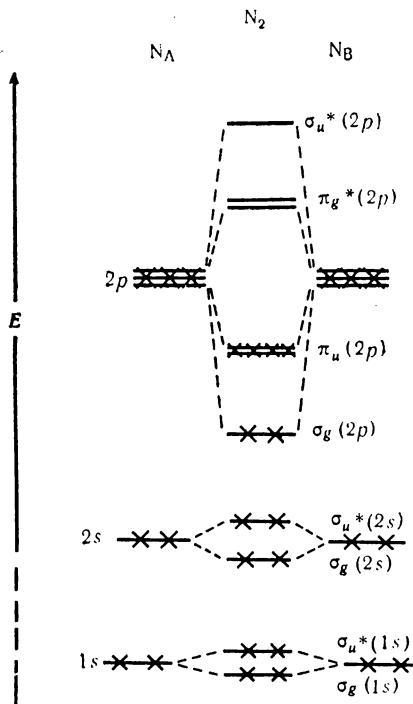
Графическое изображение сделает, возможно, этот вывод более понятным. На рис. 2.1, а дано условное изображение отдельных атомных орбиталей двух несвязанных атомов водорода; графическое изображение молекулярных орбиталей  $\psi_b$  и  $\psi_a$  (рис. 2.1, б и 2.1, в) получается соответственно путем сложения и вычитания двух атомных орбиталей, показанных на рис. 2.1, а. Произведение  $\psi_b$  и  $\psi_a$  графически представлено на рис. 2.1, г. Мы видим, что положительная площадь под левой половиной кривой точно равна отрицательной площади под правой половиной кривой, и поэтому общая площадь, ограниченная кривой (интеграл произведения), в точности равна нулю. В заключение следует отметить, что волновые функции, которые являются и ортогональными и нормированными, называются ортонормированными функциями.

### 2.3. ГОМОЯДЕРНЫЕ ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ ВТОРОГО РЯДА

#### 2.3.1. Азот

Электронная конфигурация атома азота —  $1s^2 2s^2 2p^3$  (см. рис. 1.3). Когда соединяются два атома азота, происходит объединение орбиталей равной или примерно равной энергии. Таким образом,  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ -,  $2p_z$ -орбитали одного атома азота объединяются с такими же ор-

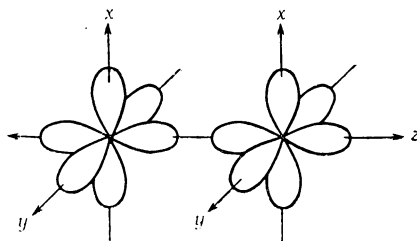
биталями другого атома, образуя в каждом случае две молекулярные орбитали. Пять атомных орбиталей каждого из атомов дают в результате десять молекулярных орбиталей в молекуле. Ввиду того, что каждый атом имеет по семь электронов, все 14 электронов в молекуле самопроиз-



Р и с. 2.2. Диаграмма энергий молекулярных орбиталей для  $N_2$  без учета гибридизации.

вольно распределятся на семи молекулярных орбиталях из десяти. Поскольку электроны будут занимать орбитали в порядке увеличения их энергии, мы должны так расположить молекулярные орбитали по энергии, чтобы можно было правильно разместить 14 электронов. Метод диаграмм энергий молекулярных орбиталей является одним из самых полезных для решения этой задачи (рис. 2.2).

Мы уже рассмотрели комбинацию двух  $s$ -орбиталей, приводившую к образованию  $\sigma$ - и  $\sigma^*$ -МО. В молекуле азота имеется комбинация как  $1s$ -, так и  $2s$ -орбиталей, которые дают четыре орбитали типа  $\sigma$  (две связывающие и две разрыхляющие), причем каждая из них занята двумя электронами. Обычно мы обращаем мало внимания на  $1s$ -электроны, так как они не являются валентными электронами. Комбинация  $2s$ -орбиталей не приводит в результате к какому-либо связыванию, и эти электроны можно грубо отожд-



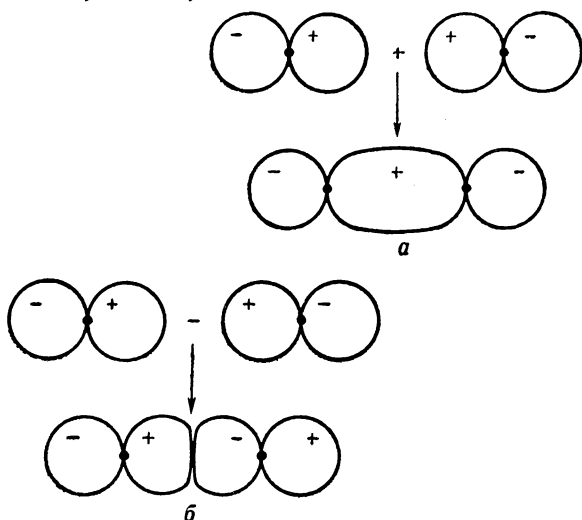
Р и с. 2.3. Обычная ориентация  $2p$ -орбиталей.

дествить с неподеленной парой на каждом атоме азота в методе валентных связей, в котором азот записывают как  $\text{:N}\equiv\text{N:}$ . Другой способ представить отсутствие заметного взаимодействия  $2s$ -орбиталей заключается в том, чтобы показать на диаграмме МО-уровней относительно небольшое расщепление, т. е. показать, что расстояние от  $\sigma_g(2s)$  и  $\sigma_u^*(2s)$  до  $2s$ -уровня изолированного атома сравнительно невелико.

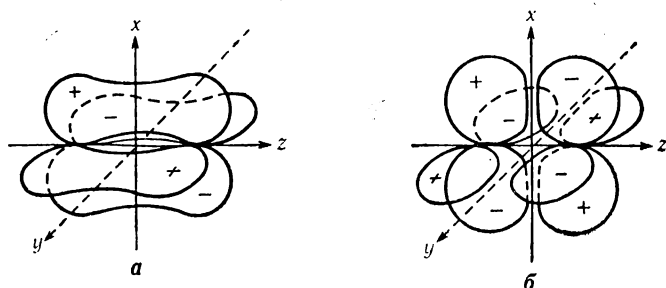
Три атомных  $p$ -уровня в изолированном атоме — это уровни с одинаковой энергией (вырожденные уровни), но когда мы вносим один атом в поле другого атома (рис. 2.3),  $p_z$ -орбитали, направленные в сторону другого атома, начинают взаимодействовать между собой с образованием  $\sigma$ -связи между двумя атомами (рис. 2.4, а). Конечно, при этом должна образоваться также и соответствующая  $\sigma^*$ -орбиталь (рис. 2.4, б). Орбитали  $\sigma_g(2p_z)$  и  $\sigma_u^*(2p_z)$ , несмотря на то, что они образовались путем комбинации атомных  $2p_z$ -орбиталей, фактически представляют собой молекулярные  $\sigma$ -орбитали, потому что они симметричны отно-

сительно вращения вокруг оси, соединяющей ядра (ось  $z$  на рис. 2.3). Это связывающее взаимодействие достаточно велико, и поэтому расщепление оказывается довольно большим.

Орбитали  $p_x$  и  $p_y$  каждого атома азота (рис. 2.3) объединяются друг с другом, образуя  $\pi$ -систему:  $\pi_u(2p_x)$ ,  $\pi_g^*(2p_x)$ ,  $\pi_u(2p_y)$ ,  $\pi_g^*(2p_y)$ . Образование этих орбиталей было



Р и с. 2.4. Образование  $\sigma$ -орбиталей из атомных  $2p_z$ -орбиталей.  
а)  $\sigma_g(2p)$ ; б)  $\sigma_u^*(2p)$ .



Р и с. 2.5. Молекулярные  $\pi$ -орбитали азота.

а)  $\pi_u(2p)$ ; б)  $\pi_g^*(2p)$ .

показано на рис. 1.8. Орбитали  $p_x$  и  $p_y$  взаимно перпендикулярны (ортогональны), и, следовательно, орбитали  $\pi_u(2p_x)$  и  $\pi_u(2p_y)$  также ортогональны между собой; то же относится и к орбиталям  $\pi_g^*(2p_x)$  и  $\pi_g^*(2p_y)$  (см. рис. 2.5). Теперь, если мы вернемся к диаграмме уровней, то увидим, что имеется достаточное количество электронов, чтобы заполнить орбитали  $\pi_u(2p_x)$  и  $\pi_u(2p_y)$ . При этом, однако, орбитали  $\pi_g^*(2p_x)$  и  $\pi_g^*(2p_y)$ , как и  $\sigma_u^*(2p_z)$ , остаются незанятыми. Следовательно, в результате связывание атомов азота осуществляют связывающие молекулярные орбитали  $\sigma_g(2p_z)$ ,  $\pi_u(2p_x)$  и  $\pi_u(2p_y)$ , так как любой вклад связывающих орбиталей  $\sigma_g(1s)$  и  $\sigma_g(2s)$  компенсируется соответствующим вкладом разрыхляющих (антисвязывающих) орбиталей  $\sigma_u^*(1s)$  и  $\sigma_u^*(2s)$ .

### 2.3.2. Кислород

Валентные электроны кислорода расположены на  $2s$ - и  $2p$ -орбиталях с конфигурацией  $2s^2 2p^4$ . Диаграмма энергий молекулярных орбиталей должна быть по существу такой же, как и диаграмма, построенная для азота (см. рис. 2.2), потому что в используемых комбинациях мы применяем тот же набор атомных орбиталей (т. е. базисная система осталась той же). Теперь, однако, необходимо расположить на молекулярных орбиталях 16 электронов, из которых 12 (все  $2s$ - и  $2p$ -электроны) валентные. В соответствии с принципами строения электронных оболочек (см. разд. 1.2) два электрона, которые необходимо добавить к электронной системе азота (10 электронов), чтобы получить электронную систему кислорода, должны по отдельности занять  $\pi_g^*(2p_x)$ - и  $\pi_g^*(2p_y)$ -орбитали, причем спины этих электронов будут параллельными (правило Гунда). Два неспаренных электрона на  $\pi^*$ -орбиталях являются причиной парамагнитных свойств молекулярного кислорода. (Молекулы или атомы с одним или несколькими неспаренными электронами притягиваются внешним магнитным полем и поэтому называются парамагнитными.) Бирадикальный характер кислорода — это, по-видимому, его наиболее интересное физическое свойство.

Заселение разрыхляющих орбиталей одним или несколькими электронами ослабляет притяжение, связывающее атомы. В молекуле  $O_2$  имеются две связывающие  $\pi$ -орбитали, каждая из которых занята двумя электронами, и одна связывающая  $\sigma$ -орбиталь, также занятая двумя электронами, т. е. всего три связывающие орбитали. Однако каждый из двух электронов на разрыхляющих орбиталях уменьшает эффект связывания от электронов на связывающих орбиталях. Следовательно, можно считать, что результирующее связывание в кислороде осуществляется двойной связью (поскольку одна связь образуется двумя электронами, то 6 связывающих электронов минус 2 разрыхляющих электрона составляют 4 электрона связи, т. е. 2 связи). Доказательством заселения разрыхляющих орбиталей служит длина связей. В основном (нормальном) состоянии длина связи между атомами кислорода составляет 1,2074 Å. В ионизованной молекуле кислорода  $O_2^+$  (в которой один электрон покинул одну из разрыхляющих  $\pi_g^*$ -орбиталей) два атома кислорода должны сильнее взаимодействовать между собой. Действительно, длина связи в ионе  $O_2^+$  равна 1,1227 Å, т. е. значительно меньше, чем в молекуле  $O_2$  (это служит признаком более прочного связывания в ионе). Ион  $O_2^+$  очень интересен тем, что он не только несет положительный заряд, но также имеет один неспаренный электрон. Поэтому его называют катион-радикалом.

### 2.3.3. Фтор

Диаграмма энергетических уровней молекулы  $F_2$ , которая состоит из двух атомов фтора с валентной конфигурацией  $2s^2 2p^5$ , в основном аналогична диаграмме гомоядерных двухатомных молекул второго ряда и отличается от диаграммы  $O_2$  тем, что на ней требуется разместить еще два дополнительных электрона. Эти дополнительные электроны войдут в  $\pi_g^*(2p_x)$ - и  $\pi_g^*(2p_y)$ -орбитали (см. рис. 2.2). Теперь две разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали уже полностью заняты, и их антисвязывающий характер препятствует образованию связи из двух связывающих  $\pi$ -орбиталей. Таким образом, в конечном итоге связывание осуществляет

ся  $\sigma$ -связью, возникающей в результате  $p_z$ -взаимодействия между атомами. Этот факт становится очевидным из общепринятой валентной структуры  $F_2$  ( $:\ddot{F}:\ddot{F}:$ ). Три свободные пары электронов на каждом атоме фтора — результат взаимной компенсации трех пар орбиталей  $\sigma_g(2s) - \sigma_u^*(2s)$ ;  $\pi_u(2p_x) - \pi_g^*(2p_x)$  и  $\pi_u(2p_y) - \pi_g^*(2p_y)$ . (Так как антисвязывание препятствует связыванию, конечным результатом каждого такого взаимодействия будет появление свободной пары электронов на каждом атоме.)

Уменьшение энергии связи в ряду  $N_2$ ,  $O_2$  и  $F_2$  (соответственно 225, 118 и 36 ккал/моль) является наглядным следствием увеличения степени заполнения разрыхляющих орбиталей. Таким образом, разорвать на атомы  $N_2$  более чем в шесть раз труднее, чем  $F_2$ . Кроме того, длина связи увеличивается в ожидаемом порядке: 1,10 Å ( $N_2$ ); 1,21 Å ( $O_2$ ) и 1,42 Å ( $F_2$ ).

#### 2.4. ГИБРИДИЗАЦИЯ

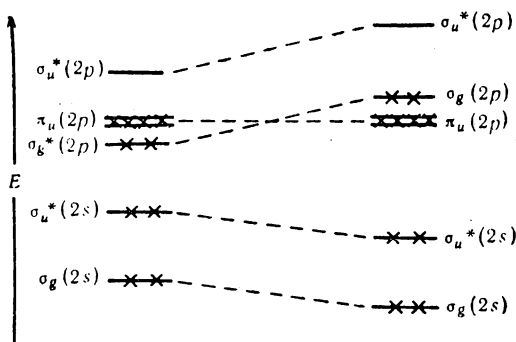
Напомним, что при обсуждении диаграммы энергетических уровней молекулы азота мы комбинировали две  $2s$ -орбитали каждого атома, чтобы образовать молекулярные орбитали  $\sigma_g(2s)$  и  $\sigma_u^*(2s)$ , которые были соответственно слабосвязывающими и слаборазрыхляющими. Затем мы комбинировали  $2p_z$ -орбитали каждого атома азота для получения сильносвязывающей  $\sigma_g(2p_z)$  и сильноразрыхляющей  $\sigma_u^*(2p_z)$  молекулярных орбиталей.

Эта картина для молекулы азота (рис. 2.2) не совсем правильна. Более точные вычисления показывают, что самый высокой занятой молекулярной орбиталью является  $\sigma_g$ -орбиталь, и этот результат подтвержден экспериментально. По-видимому, надо признать, что  $\sigma_g$ - и  $\sigma_u^*$ -орбитали сложнее, чем мы предполагали: каждая из них образуется не только из  $2s$ - или только из  $2p_z$ -атомных орбиталей.

Выберем наиболее простой и короткий из нескольких возможных путей согласования полученных нами результатов с экспериментальными данными. Две любые орбитали одного и того же типа (скажем,  $\sigma_g$ ) могут взаимодействовать друг с другом. Согласно правилам квантовой механики, это взаимодействие всегда понижает более низкую

и повышает более высокую орбитали пары. Следовательно, смешивание  $\sigma_g(2s)$  и  $\sigma_g(2p_z)$ , а также  $\sigma_u^*(2s)$  и  $\sigma_u^*(2p_z)$  понижает  $\sigma_g(2s)$  и  $\sigma_u^*(2s)$  и повышает  $\sigma_g(2p_z)$  и  $\sigma_u^*(2p_z)$ , как показано на рис. 2.6. Таким образом, следует ожидать, что  $\sigma_g(2p_z)$ -орбиталь окажется в результате выше, чем  $\pi_u(2p)$ -орбиталь, и станет самой высокой занятой орбиталью.

К сожалению, взаимодействия, рассмотренные в предыдущих разделах, оставляют невыясненной весьма важную природу этого процесса. При взаимодействии  $\sigma_g(2s)$  и  $\sigma_g(2p_z)$  происходит, в сущности, смешивание  $2s$ - и  $2p_z$ -



Р и с. 2.6. Увеличение разделения уровней при взаимодействии орбиталей одного и того же типа.

орбиталей. Это возможно потому, что они имеют в молекуле одинаковые свойства симметрии: относительно молекулы обе эти орбитали являются четными ( $g$ ), тогда как в изолированном атоме  $s$ - и  $p$ -орбитали являются четными ( $g$ ) и нечетными ( $u$ ) соответственно. Смешивание  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей одного и того же атома — процесс, благоприятный для образования молекулы, потому что, как показал Полинг, получающиеся в результате этого гибридные орбитали по своим связывающим свойствам намного лучше, чем чистые  $2s$ - и  $2p$ -орбитали.

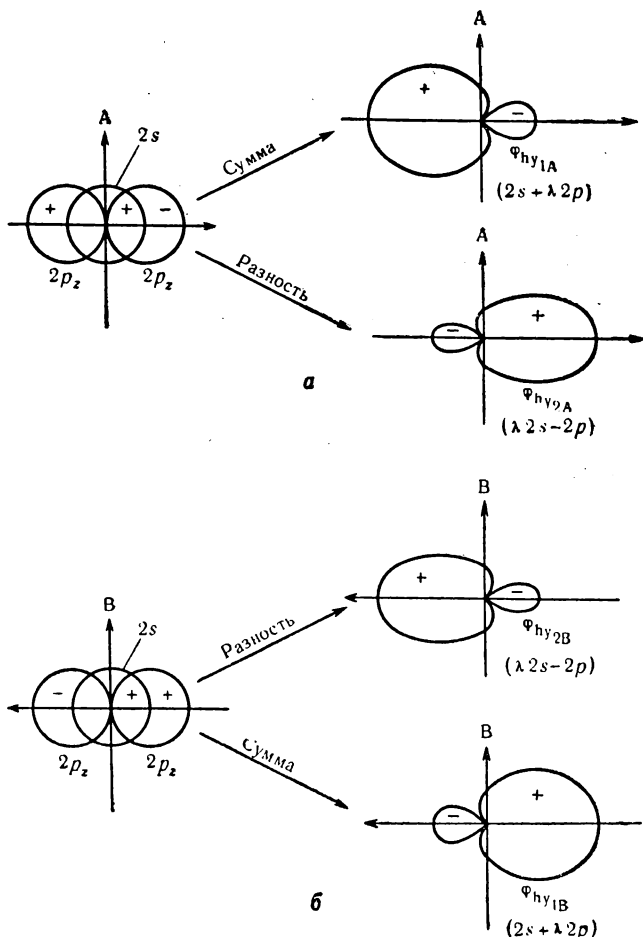
Без гибридизации комбинация орбиталей  $2s_A$  и  $2s_B$  строилась следующим образом:

$$\sigma_g(2s) = N_1 (\varphi_{2s_A} + \varphi_{2s_B}); \quad \sigma_u^*(2s) = N_2 (\varphi_{2s_A} - \varphi_{2s_B}),$$

а комбинация  $2p_{zA}$  и  $2p_{zB}$  давала:

$$\sigma_g(2p_z) = N_3 (\varphi_{2p_A} + \varphi_{2p_B}); \quad \sigma_u^*(2p_z) = N_4 (\varphi_{2p_A} - \varphi_{2p_B}).$$

При гибридизации, прежде чем строить комбинации для различных атомов, мы сначала смешиваем  $2s$ - и  $2p$ -орбитали на каждом атоме. Таким образом, гибридные орбитали



Р и с. 2.7. Образование двух  $sp$ -гибридных орбиталей.

являются атомными орбиталями, поскольку они ограничены пределами отдельного атома и не охватывают всю молекулу. Если мы смешиваем  $2s$ - и  $2p$ -орбитали на одном атоме азота, то получаем:

$$\varphi_{hy_1} = N_5 (\varphi_{2s} + \lambda \varphi_{2p_z}); \quad \varphi_{hy_2} = N_6 (\lambda \varphi_{2s} - \varphi_{2p_z}),$$

где  $N$  — нормировочные множители,  $\lambda$  — весовой фактор,  $hy$  — индекс, означающий гибридизацию. Весовой фактор не был бы необходим, если бы орбитали  $s$  и  $p$  давали равные вклады в гибридные орбитали. Однако одна гибридная орбиталь ( $\varphi_{hy_1}$ ) ближе по характеру к  $s$ , чем к  $p$ , а другая ( $\varphi_{hy_2}$ ) — ближе к  $p$ , чем к  $s$ , что показано при построении гибридных волновых функций ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ). Физическая картина гибридизации изображена на рис. 2.7. Таким образом, мы получили две  $sp$ -гибридные орбитали на каждом атоме азота, которые повернуты относительно друг друга на  $180^\circ$ .

При комбинировании  $sp$ -гибридных орбиталей двух различных атомов азота (А и В) целесообразно воспользоваться той системой гибридов, которая даст наилучшую связь — в данном случае системой орбиталей  $\varphi_{hy_2}$ , в которых преобладает  $p$ -характер. Комбинируя  $\varphi_{hy_2}$  двух атомов азота, получаем молекулярные орбитали:

$$\sigma_g = N_7 (\varphi_{hy_{2A}} + \varphi_{hy_{2B}}),$$

$$\sigma_u^* = N_8 (\varphi_{hy_{2A}} - \varphi_{hy_{2B}}).$$

Эта комбинация представлена на рис. 2.8. Что касается гибридных орбиталей  $\varphi_{hy_1}$  на каждом из атомов азота, то ориентация их такова, что они направлены в противоположные стороны друг от друга, и поэтому их взаимодействие совершенно ничтожно. Комбинируя эти орбитали  $\varphi_{hy_1}$  для двух атомов азота, получаем:

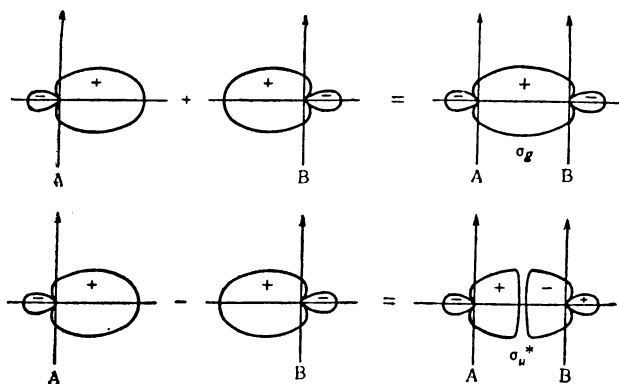
$$\sigma_g = N_9 (\varphi_{hy_{1A}} + \varphi_{hy_{1B}}),$$

$$\sigma_u^* = N_{10} (\varphi_{hy_{1A}} - \varphi_{hy_{1B}}).$$

Эта комбинация показана на рис. 2.9.

В результате получаем диаграмму молекулярных орбиталей, которая изображена на рис. 2.10. Эта диаграмма

не совсем правильна, потому что самой высокой занятой орбиталью на ней является  $\sigma_u$  ( $2\sigma_u^*$ ), а не  $\sigma_g$ , как показывает эксперимент. Чтобы получить вполне корректную диаграмму молекулярных орбиталей, напомним, что две любые орбитали одного и того же типа (скажем,  $\sigma_g$ ) могут взаимодей-

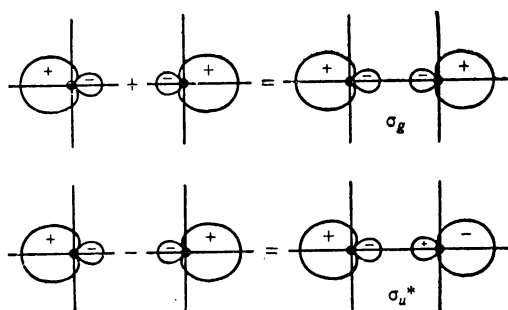


Р и с. 2.8. Образование  $\sigma_g$ - и  $\sigma_u^*$ -орбиталей из  $sp$ -гибридных орбиталей  $\phi_{hy_2}$ .

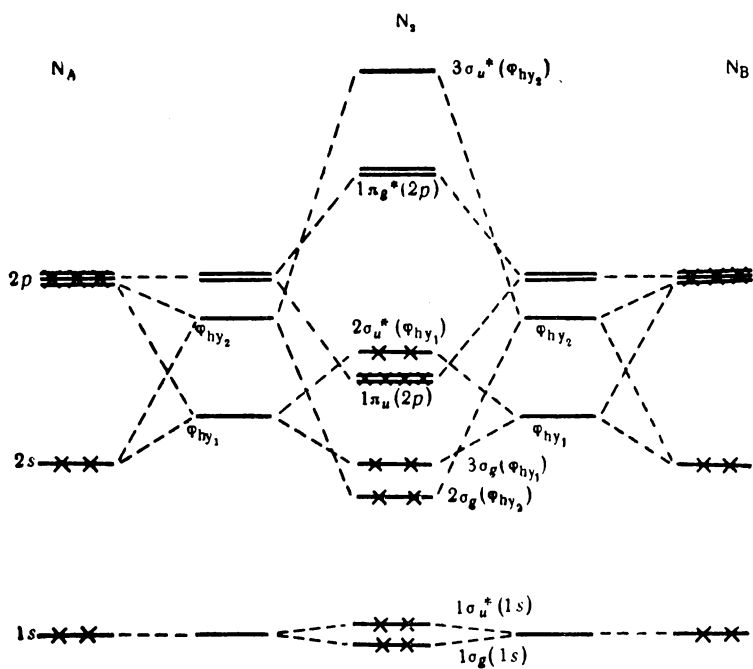
ствовать друг с другом. Применяя это правило к  $\sigma_g$ - и  $\sigma_u^*$ -орбиталям<sup>1</sup>, показанным на рис. 2.10, мы видим, что  $\sigma_g$ -орбитали, как и  $\sigma_u^*$ -орбитали, должны взаимодействовать между собой. Это взаимодействие (см. рис. 2.11), как обычно, понижает более низкую орбиталь и повышает более высокую орбиталь пары. Важным результатом при этом является тот факт, что наивысшей занятой орбиталью уже становится  $\sigma_g(3\sigma_g)$ -орбиталь. Внося это изменение в полную диаграмму молекулярных орбиталей, мы окончательно получаем правильное расположение энергетических уровней (рис. 2.12).

Ввиду того, что из  $s$ - и  $p_z$ -орбиталей мы предварительно составили гибридные орбитали, полученные молекулярные

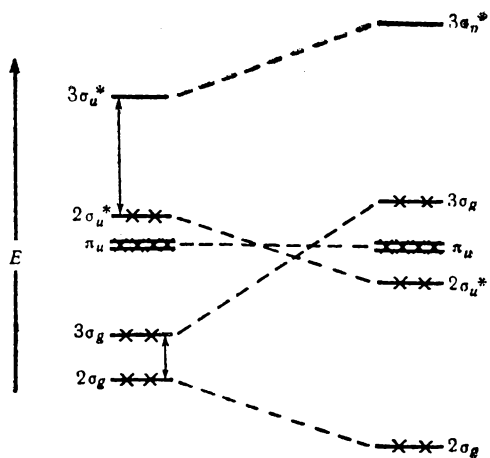
<sup>1</sup> Орбитали  $1\sigma_g$  и  $1\sigma_u^*$  состоят преимущественно из атомных  $1s$ -орбиталей и, следовательно, не вносят какого-либо существенного вклада.



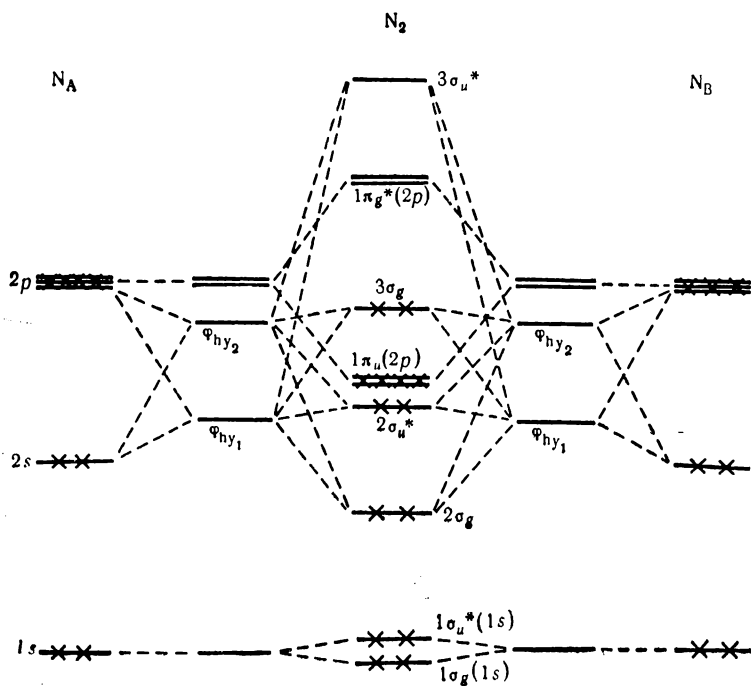
Р и с. 2.9. Образование  $\sigma_g$ - и  $\sigma_u^*$ -орбиталей из  $sp$ -гибридных орбиталей  $\varphi_{hy_1}$ .



Р и с. 2.10. Упрощенная диаграмма энергий молекулярных орбиталей для  $N_2$  с учетом гибридизации.



Р и с. 2.11. Увеличение разделения уровней при взаимодействии гибридных орбиталей одного и того же типа.



Р и с. 2.12. Правильная диаграмма энергии молекулярных орбиталей для  $N_2$ .

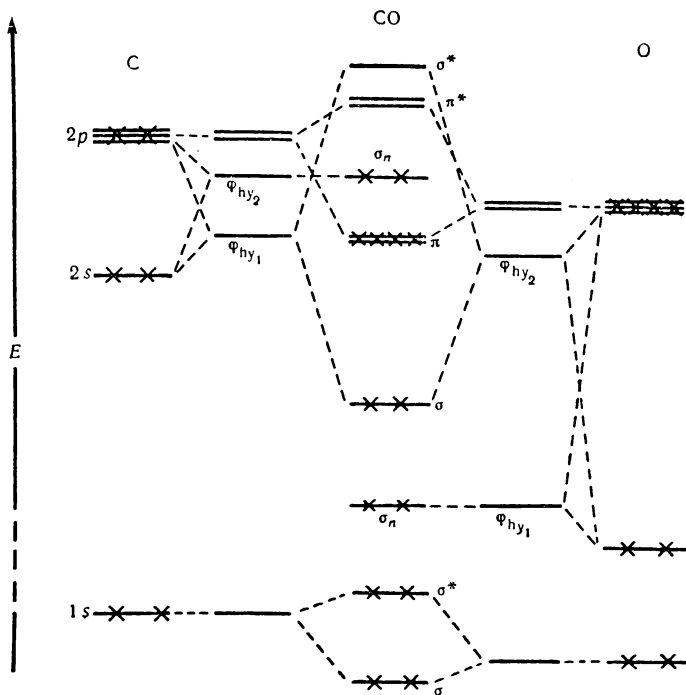
орбитали уже нельзя далее связывать с исходными атомными орбиталями, и чтобы показать отличие молекулярных гибридных орбиталей от атомных гибридных орбиталей, для МО нужна другая система обозначений. На рис. 2.10 и 2.12 мы пользовались очень простой и удобной системой обозначений, а именно символами  $2\sigma_g$ ,  $3\sigma_g$ ,  $2\sigma_u^*$ ,  $3\sigma_u^*$  для новых гибридных молекулярных орбиталей. Числа перед  $\sigma$  — это просто порядковые (псевдоквантовые) числа, нумерующие молекулярные орбитали одного и того же типа в порядке возрастания их энергии (так, энергия  $1\sigma_g$  ниже энергии  $2\sigma_g$  и т. д.). Чтобы избежать путаницы, мы распространили такую систему обозначений на все молекулярные орбитали этой диаграммы, даже если они и образованы отдельной атомной орбиталью.

## 2.5. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОКСИ УГЛЕРОДА

При обсуждении электронного строения гомоядерных двухатомных молекул  $N_2$ ,  $O_2$  и  $F_2$  мы рассматривали комбинации орбиталей двух идентичных атомов. Теперь мы рассмотрим соединение двух различных атомов элементов второго ряда. Главная проблема состоит в том, чтобы учесть различие в электроотрицательности двух различных атомов. Известно, что заряд ядра увеличивается с увеличением атомного номера. Так как для атомов второго ряда все валентные электроны принадлежат к электронам  $L$ -оболочки и, следовательно, находятся приблизительно на одинаковом расстоянии от ядра, то оторвать их от атома будет все труднее по мере возрастания заряда ядра. Другими словами, энергия электронов на  $2s$ - и  $2p$ -орбиталях уменьшается при увеличении заряда ядра, и поэтому они стабилизируются. При построении диаграмм МО-уровней  $2s$ - и  $2p$ -орбитали атома более электроотрицательного элемента (т. е. элемента с большим зарядом ядра) следует располагать ниже, чем соответствующие орбитали другого атома.

Строя диаграмму МО-уровней окиси углерода (рис. 2.13), мы видим, что уровни изолированного атома кислорода находятся ниже уровней изолированного атома углерода. При построении комбинации связывающих  $\sigma$ -орбиталей мы обращаемся к той же общей концепции гибридизации, которую мы использовали в случае с  $N_2$ . Для

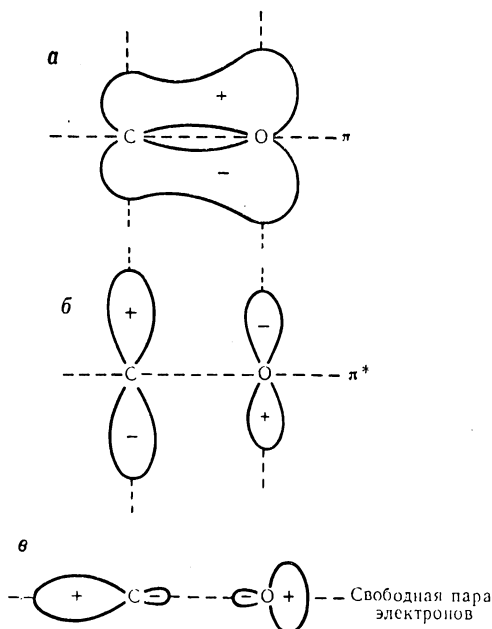
азота энергии гибридных орбиталей на каждом из атомов азота были одинаковы. В случае окиси углерода это не так. Энергии двух гибридных орбиталей кислорода не равны энергии орбиталей углерода. Фактически энергия



Р и с. 2.13. Диаграмма энергий молекулярных орбиталей для CO.

более низкой  $sp$ -гибридной орбитали углерода приблизительно равна энергии более высокой гибридной орбитали кислорода. В результате две свободные пары электронов (электроны на несвязывающих орбиталях  $\sigma_n$ ) располагаются на двух остальных гибридных орбиталях: высшей углерода и низшей кислорода. (Заметим, что на диаграмме, представленной на рис. 2.13, индексы  $g$  и  $u$  отсутствуют, так как двухатомные гетероядерные молекулы не имеют центра инверсии и классификация с этими индексами не приемлема.)

Таким образом, в молекуле окиси углерода имеются две свободные пары электронов, которые не принимают существенного участия в связывании. Одна пара находится на гибридной орбитали кислорода, близкой по характеру к  $s$ -орбитали и, следовательно, на очень устойчивой (нереакционноспособной) орбитали. Другая свободная пара располагается на атоме углерода. Орбиталь, которую она занимает, имеет ярко выраженный  $p$ -характер; она вытянута в сторону, противоположную связи углерод — кислород, и характеризуется высокой энергией. Реакционная способность электронов на этой орбитали объясняет хорошо известные донорные свойства окиси углерода. Связывание между углеродом и кислородом осуществляется  $\sigma$ -связью, сильно оттянутой к кислороду, и системой  $\pi$ -орбиталей:  $\pi_x$ ,  $\pi_y$ , также сильно оттянутых к кислороду. На диаграмме энергии показаны  $\pi^*$ -орбитали, расположенные намного



Р и с. 2.14. Молекулярные орбитали CO.

$a$  — одна  $\pi$ -орбиталь;  $б$  — одна  $\pi^*$ -орбиталь;  $в$  — свободные пары электронов,  $\sigma_n$ .

ближе к  $p$ -орбиталям углерода, чем к  $p$ -орбиталям кислорода. Свободные электронные пары на углероде и кислороде и каждая из  $\pi$ - и  $\pi^*$ -орбиталей показаны на рис. 2.14.  $\pi$ -Орбитали располагаются главным образом на кислороде, так как атом кислорода вносит больший вклад в  $\pi$ -орбитали, чем углерод. Вторая  $\pi$ -связывающая МО расположена под прямым углом к первой, т. е. должна быть изображена над плоскостью рисунка и под ней. Разрыхляющие орбитали  $\pi_x^*$  на рис. 2.14 показывают, что углерод вносит больший вклад в эту орбиталь, чем кислород. Имеется и другая  $\pi^*$ -орбиталь, именно  $\pi_y^*$ , расположенная под прямым углом к  $\pi_x^*$ -орбитали. Форма молекулярных орбиталей, показанная на рис. 2.14, является прямым следствием данного расположения молекулярных орбиталей относительно атомных орбиталей, показанных на рис. 2.13. Тот факт, что  $\pi^*$ -орбитали близки по энергии к  $p$ -орбиталям углерода и сконцентрированы на атоме углерода, имеет очень большое значение при рассмотрении акцепторных свойств CO в ряду карбонильных комплексов.

## *Структура и инфракрасные спектры некоторых карбонильных комплексов*

### 3.1. ВВЕДЕНИЕ

Замечательная группа металлкарбонильных соединений, из которых первым был открыт тетракарбонил никеля, представляет интерес по многим причинам. Во-первых, их физические свойства весьма необычны для производных металлов. В то время как большинство соединений металлов — высокоплавкие твердые вещества, карбонилы обычно — низкокипящие жидкости и газы; так,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , подобно четыреххлористому углероду, имеет тетраэдрическое строение и представляет собой бесцветную устойчивую жидкость, кипящую при  $42^\circ$ . Тетракарбонильный комплекс гидроксида кобальта  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , называемый также гидрокарбонил кобальта, — газ при комнатной температуре. Он сжижается при  $-33^\circ$ , а его точка кипения лежит, вероятно, около  $-12^\circ$ , хотя ее нельзя точно измерить, так как в чистом виде  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  весьма неустойчив. Тем не менее это соединение является активным катализатором в так называемом оксо-процессе, при котором олефины превращаются в спирты. Многие карбонилы металлов — твердые кристаллические соединения. Например, если разлагать  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  в определенных условиях, то две молекулы  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , взаимодействуя между собой, выделяют молекулу водорода:  $2\text{HCo}(\text{CO})_4 \rightarrow [\text{Co}(\text{CO})_4]_2 + \text{H}_2$ ; другим продуктом этой реакции является димер тетракарбонила кобальта, или октакарбонилдикобальт, — легко кристаллизующееся темно-красное соединение с т. пл. около  $52^\circ$ . В октакарбонилдикобальте имеются два атома металла, но известны и гораздо более сложные карбонилы. Так, в

одном из родиевых карбонилов  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ , структура которого была недавно установлена, имеется шесть атомов металла — по одному атому родия в каждой вершине октаэдра.

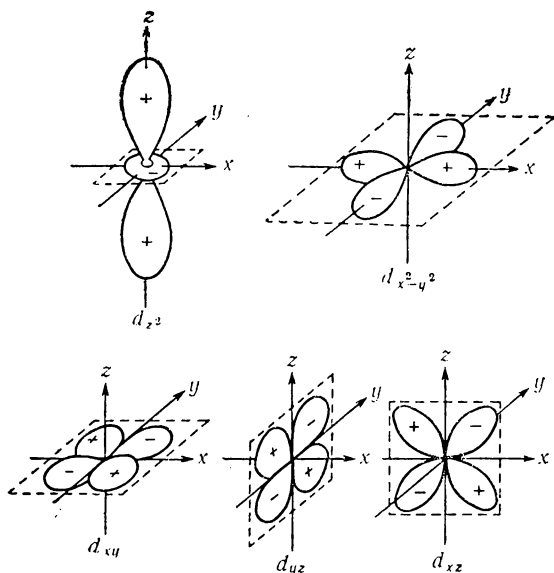
Кроме необычных физических свойств, карбонилы имеют замечательные химические свойства. Большой интерес вызывает природа связи между атомом металла и координационной окисью углерода, поскольку связь металл — углерод является той областью, где проходит граница между органическими и неорганическими соединениями. (Стоит только вспомнить об удивительно «многосторонних способностях» реактива Гриньяра  $\text{RMgX}$ , чтобы понять огромный интерес химиков к соединениям со связью металл — углерод.)

### 3.2. *d*-ОРБИТАЛИ

В основе любого обсуждения химии переходных металлов лежит рассмотрение *d*-орбиталей. Четвертый ряд периодической системы начинается с калия (атомный номер  $Z$  равен 19), но у следующего атома —  $\text{Ca}$  ( $Z = 20$ ) заполнение третьего октета (*N*-оболочки) прекращается и начинается заполнение орбитали в оболочке, находящейся ниже, в соответствии с последовательностью уровней  $\dots < 3p < 4s < 3d < 4p \dots$ . Так как имеется всего пять *3d*-орбиталей, то за  $\text{Ca}$  следуют еще десять элементов ( $\text{Sc}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ), прежде чем заканчивается заполнение четвертой оболочки. Эти десять элементов принадлежат к первому ряду переходных металлов. Существуют также второй ряд переходных металлов, содержащих от одного до десяти *4d*-электронов, и третий ряд для элементов с *5d*-электронами. К переходным металлам относят элементы, имеющие частично заполненные *d*-оболочки, поэтому цинк с конфигурацией  $d^{10}$  не считается переходным металлом.

Напомним, что у *s*-орбитали нет узлов, а *p*-орбитали имеют один узел; *d*-орбитали имеют два узла, следовательно, два изменения в алгебраическом знаке (4 доли). Распределение электронной плотности и обычное изображение пяти *d*-орбиталей показано на рис. 3.1.

Доли  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$  орбиталей расположены между осями координат, тогда как для  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ -орбиталей их направление совпадает с осями  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно. По видимому, если имеется система из трех орбиталей, направленных между осями, то система орбиталей, направленных

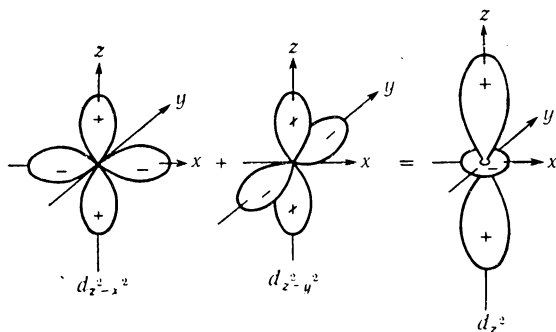


Р и с. 3.1. Пять  $d$ -орбиталей.

вдоль осей, также должна состоять из трех компонент. Действительно,  $d_{z^2}$  представляет собой линейную комбинацию (а именно, сложение) орбиталей  $d_{z^2-y^2}$  и  $d_{z^2-x^2}$  (рис. 3.2). Однако система  $d$ -орбиталей может состоять максимально из пяти орбиталей, подобно тому как в систему из  $p$ -орбиталей могут входить только три орбитали. Хотя можно было бы составить комбинации из любых двух орбиталей, входящих в систему трех  $d$ -орбиталей, направленных вдоль осей, на рисунке показана одна обычно принимаемая комбинация. В этой комбинации (сложение) положительные области орбиталей  $d_{z^2-x^2}$  и  $d_{z^2-y^2}$  по оси складываются между собой и дают большую положи-

тельную область вдоль оси  $z$ . Отрицательные области орбитали  $d_{z^2-x^2}$  вдоль  $x$  и орбитали  $d_{z^2-y^2}$  вдоль оси  $y$  объединяются с образованием отрицательной кольцеобразной доли на плоскости  $xy$ . (По форме эта доля напоминает пончик, поэтому всю орбиталь иногда называют «гантельно-пончиковой» орбиталью. Другие четыре  $d$ -орбитали по понятным причинам называют «клеверными» орбиталями.)

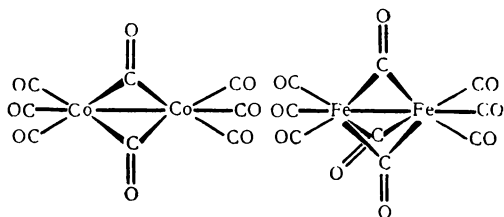
Как мы упоминали раньше, для первого ряда переходных металлов характерно наличие одного или нескольких



Р и с. 3.2. Образование  $d_{z^2}$ -орбиталей.

(но меньше десяти) электронов на  $3d$ -орбиталях. Мы увидим, что это требование является решающим для образования устойчивых комплексов типа карбонилы.

В настоящее время известны несколько сот комплексов переходных металлов, содержащих одну или несколько СО-групп в молекуле; среди них большое число различных комплексов, в которых СО является единственным лигандом. Эти «чистые» карбонилы можно разделить на три больших класса: мономерные карбонилы, в которых присутствует только один атом металла и все СО-группы комплексно связаны только с ним:  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$ ; карбонилы, имеющие несколько атомов металла, связанных друг с другом, в то время как СО-группы присоединены только к одному атому металла:  $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ,  $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Hg}-\text{Co}(\text{CO})_4$ ; карбонилы, в которых СО-группы связывают один или несколько атомов металла:



### 3.3. ПОНЯТИЕ ОБ ЭФФЕКТИВНОМ АТОМНОМ ЧИСЛЕ

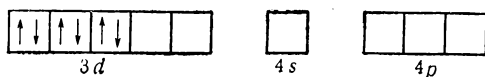
Систематизация большого количества разнообразных карбониллов становится в значительной степени проще с введением понятия об эффективном атомном числе, т. е. общем числе электронов, входящих в электронную конфигурацию центрального атома. Эффективное атомное число — число электронов в конфигурации инертного газа, замыкающего тот ряд периодической системы элементов, в котором помещается данный металл (не всегда!). При подсчете электронов принимают во внимание соответствующее состояние окисления металла и предполагают, что каждая молекула окиси углерода предоставляет два электрона, т. е. свободную пару электронов на орбитали углерода, направленной в сторону от кислорода. Так, в  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  никель в нулевом состоянии окисления имеет 28 электронов, еще восемь электронов отдают ему четыре группы  $\text{CO}$ , всего 36 электронов — электронная конфигурация криптона. Соответствующий подсчет для  $\text{Mn}^0$  в соединении  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  дает:  $Z_{\text{Mn}} = 25$ ;  $5 \times 2 = 10$  электронов от групп  $\text{CO}$ ; кроме того, каждый атом  $\text{Mn}$  вносит по одному электрону в ковалентную связь  $\text{Mn} : \text{Mn}$ ; итого, около каждого  $\text{Mn}$  имеется 36 электронов. В случае  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (структуру см. выше) мы можем сделать следующий подсчет:  $Z_{\text{Fe}^0} = 26$ ; три концевых  $\text{CO}$  вносят 6 электронов; три мостиковых  $\text{CO}$ , каждая из которых дает по одному электрону каждому  $\text{Fe}$ ; одна ковалентная связь  $\text{Fe} : \text{Fe}$  доставляет по одному электрону на каждый атом железа; итого,  $26 + 6 + 3 + 1 = 36$ . Мостиковые группы  $\text{CO}$  похожи на карбонильные группы

в кетоне  $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ , тогда как концевые группы  $\text{CO}$  отчасти сходны со свободной окисью углерода.

В теории резонанса строение окиси углерода можно представить в виде резонансного гибрида. Наиболее важный вклад дает валентная структура  $\bar{C} \equiv \dot{O}^+$ : с тройной связью между углеродом и кислородом. Другой очень важной структурой является  $:C \equiv \ddot{O}:.$  В этой структуре на углероде имеется свободная  $p$ -орбиталь. В данном случае незаполненная орбиталь выступает в роли акцептора электронов и в этом смысле эквивалентна  $\pi^*$ -орбитали в структуре  $\bar{C} \equiv \dot{O}^+:$ . В общем, более удовлетворительно представление об окиси углерода как о молекуле с тройной связью и низко расположенными разрыхляющими акцепторными орбиталями.

### 3.4. СТРУКТУРА КАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ

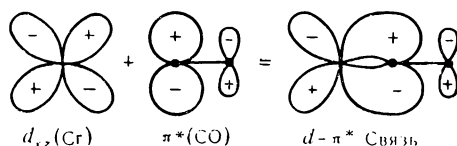
Как уже отмечалось выше, при рассмотрении электронного распределения в CO, свободная пара электронов находится на углероде преимущественно на  $p$ -орбиталях, нап-



Р и с. 3.3. Возбужденная электронная конфигурация  $Cr^0$ .

равленной в сторону от кислорода. Эта орбиталь может перекрываться с орбиталью металла, образуя  $\sigma$ -связь. Рассмотрим случай типичного карбонила  $Cr(CO)_6$ . Основное состояние нейтрального хрома ( $Cr^0$ ) имеет конфигурацию  $sd^5$ , но при рассмотрении  $Cr(CO)_6$  удобнее исходить из возбужденного состояния  $Cr^0$ , электронную конфигурацию которого  $d^6$  можно изобразить, как показано на рис. 3.3.  $Cr^0$  использует шесть  $d^2sp^3$ -гибридных орбиталей и образует  $\sigma$ -связи с шестью атомами углерода окиси углерода, октаэдрически расположенными вокруг Cr. Каждый из шести атомов углерода отдает свои два электрона, и у хрома, таким образом, эффективное атомное число равно 36. Характерным свойством всех металлов является их электроположительность: для металлов предпочтительнее терять электроны, а не приобретать их. Передача шести электронов хрому создала бы значительный отрицательный заряд на хроме.

Этот заряд может быть уменьшен путем передачи электронов хромом обратно на орбитали окиси углерода.\* Мы уже видели, что CO имеет незанятые  $\pi_x^*$ - и  $\pi_y^*$ -орбитали. Эти разрыхляющие орбитали в основном принадлежат углероду. Наиболее важен, однако, тот факт, что заполненные  $d$ -орбитали хрома ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) имеют такое же расположение (симметрию) их долей, как и  $\pi^*$ -орбитали, и, следо-



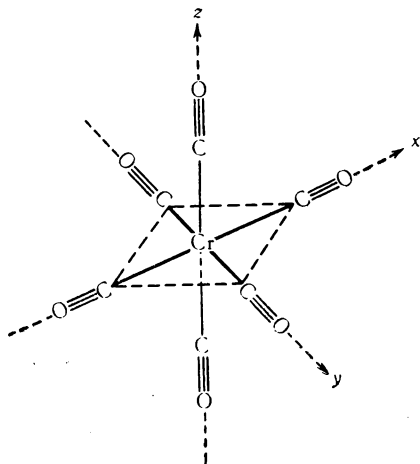
Р и с. 3.4. Образование  $d \rightarrow \pi^*$ -связи в карбониле хрома.

вательно, взаимодействие между ними весьма вероятно. Взаимодействие одной из  $d$ -орбиталей (скажем,  $d_{xz}$ ) с  $\pi_x^*$ -орбиталью CO представлено на рис. 3.4. Этот тип связывания — когда заполненные  $d$ -орбитали металла перекрываются с  $\pi^*$ -орбиталью лиганда — обычно называют обратным связыванием, чтобы подчеркнуть отличие от  $\sigma$ -, или прямого, связывания, при котором предоставляет электроны лиганд. Такое обратное связывание относится к типу  $d-\pi$  (как  $\pi$ , так и  $\pi^*$  дают связь типа  $d-\pi$ ) и часто называется  $d\pi-p\pi$ -взаимодействием.

Шестикоординационный  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  — октаэдрическое соединение (рис. 3.5); можно считать, что его лиганды лежат вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ . На каждой оси размещены два лиганда, по одному с каждой стороны от Cr. Выберем направление  $x$ . Орбиталь металла  $d_{xz}$  лежит в плоскости  $xz$ , и все четыре ее доли помещаются посередине между осями  $x$  и  $z$ . Так как имеется всего одна такая орбиталь,  $\pi^*$ -орбитали обеих групп CO на каждом конце оси  $x$  будут конкурировать при размещении на них  $d_{xz}$ -электронов (рис. 3.6). CO-группы, располагающиеся вдоль оси  $z$ , фактически тоже имеют  $\pi^*$ -

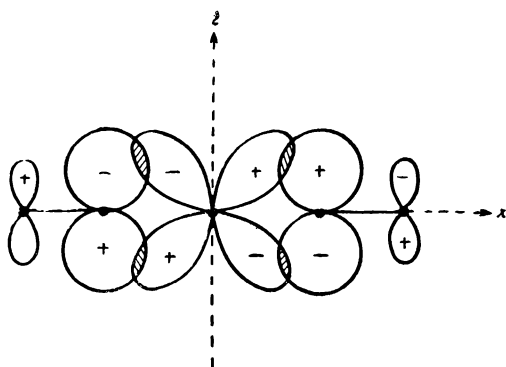
\* Стремление центрального атома металла в комплексе к приобретению нулевого электрического заряда обобщено в принципе электронейтральности (см. Pauling L., J. Chem. Soc., 1948, 1641).

орбитали, которые конкурируют за перекрывание с  $d_{xz}$ -орбиталью. Итак, четыре СО-группы конкурируют за использование  $d_{xz}$ -орбиталей металла — две на оси  $x$  и две на оси  $z$ . Точно так же четыре СО-группы конкурируют за использование  $d_{yz}$ -орбитали металла — две на оси  $y$  и две на оси  $z$ . Нас не должно смущать, что орбитали СО на ле-

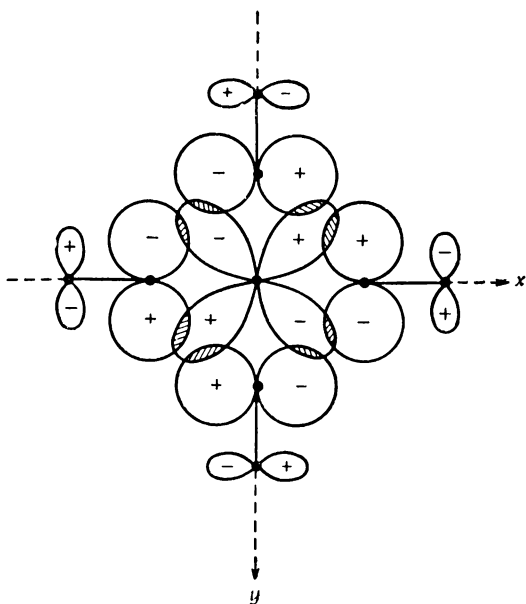


Р и с. 3.5. Октаэдрическая структура  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ .

вом конце оси  $x$  (см. рис. 3.6) изменяют свой знак по сравнению с орбиталями на правом конце оси  $x$ ; связывание происходит благодаря соответствию знаков. Мы можем приписать минус или плюс любой области, с которой начинаем чередование знаков по разные стороны узла. Иначе говоря, всегда можно умножить волновую функцию на  $-1$ . Это означает, что мы выбираем для нормирующего множителя отрицательный знак, которым ранее пренебрегали (см. разд. 2.1). Поскольку за использование одной  $d_{xz}$ -орбитали конкурируют четыре СО-группы, в обратном связывании принимают участие четыре СО-группы.  $d_{xy}$ -орбиталь в плоскости  $xy$  распределяется между всеми четырьмя СО-группами в этой плоскости,  $\pi_y^*$ -орбиталь каждой СО-группы обладает подходящей симметрией для акцептирования  $d_{xy}$ -электронов (см. рис. 3.7).

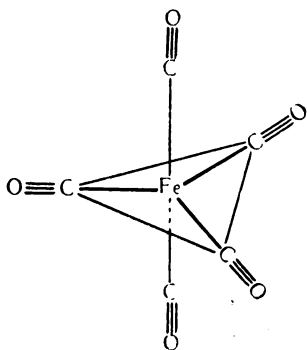


Р и с. 3.6. Взаимодействие  $d$ -орбитали металла с двумя разрыхляющими  $\pi^*$ -орбиталями CO.



Р и с. 3.7. Взаимодействие  $d$ -орбитали металла с четырьмя разрыхляющими  $\pi^*$ -орбиталями CO.

Теперь рассмотрим, какое влияние оказывает это частичное заселение  $\pi_x^*$ - и  $\pi_y^*$ -орбиталей СО на связывание между С и О. До того как образуется комплекс с Сг, атомы С и О соединяются между собой  $\sigma$ -связью и двумя  $\pi$ -связями ( $\pi_x$  и  $\pi_y$ ). Мы уже видели, что когда электроны занимают разрыхляющие орбитали, они уменьшают связывающее действие электронов на связывающих орбиталях. Именно



Р и с. 3.8. Тригональная бипирамидальная структура  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

это и происходит в  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Обратная передача металлом  $d$ -электронов на разрыхляющие орбитали СО-групп уменьшает  $\pi$ -связывание между С и О, и в этом случае уже больше нет тройной связи между С и О, которая существует в случае свободной окиси СО, не входящей в комплекс. Порядок углерод-кислородной связи уменьшается: для свободной окиси углерода он составляет около трех, для СО в составе комплекса — между двумя и тремя.

Мы детально рассмотрели структуру октаэдрического комплекса. В структуре карбониллов разного геометрического строения существуют некоторые различия, поскольку в прямом и обратном связывании участвуют разные  $d$ -орбитали. Так,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  — тетраэдрическая молекула, и  $d_{z^2}$ - и  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали никеля вовлекаются скорее в  $\pi$ -связь, чем в  $\sigma$ , как в случае октаэдра. При тригональной бипирамидальной геометрии, например в случае  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , в котором атом металла использует  $dsp^3$ -гибридные орбитали (рис. 3.8), только одна  $d$ -орбиталь вовлечена в  $\sigma$ -связь, а четыре другие  $d$ -орбитали вносят вклад в  $\pi$ -связь. Однако, несмотря на

эти различия, принципы  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывания по существу одни и те же.

Изменение порядка C—O-связи будет, конечно, влиять на прочность связи; более высокому порядку соответствует более прочная связь, разрыв которой требует более высокой энергии. Существует эффективный способ измерения энергии, необходимой для того, чтобы растянуть связь. Эту энергию можно определить по инфракрасному спектру молекулы, так как существует характеристическая частота валентного (растягивающего связь) колебания группы C=O; эта частота изменяется при изменении порядка связи, т. е. сопротивления удлинению связи.

### 3.5. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Молекулы газа и жидкости находятся в постоянном движении относительно друг друга. Внутри молекулы также происходит значительное движение. Атомы в молекуле смещаются один относительно другого, и эти движения можно легко описать с помощью таких понятий, как растяжение или изгиб связи; другими словами, расстояние и углы между атомами постоянно меняются. Однако всегда существует какое-то предпочтительное положение равновесия. Согласно представлениям квантовой теории, молекула может воспринимать колебательную энергию только отдельными квантами, т. е. молекулы существуют в дискретных колебательных состояниях с определенной энергией, хотя расстояния между этими состояниями гораздо меньше, чем расстояния между электронными уровнями, рассмотренными в предыдущей главе. И опять же переход на более высокие уровни может быть вызван поглощением света достаточной энергии. Частота света, вызывающего переход из одного колебательного состояния в другое, лежит в инфракрасной области спектра от 300 до 3500  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует энергиям приблизительно 1—10 ккал/моль.

Энергия, необходимая для растяжения связи между двумя атомами, зависит от веса или массы атомов, а также от жесткости связи. Можно ожидать, что чем тяжелее атомы и выше порядок связи, тем большая энергия потребуется для растяжения связи. В этом смысле связь можно

уподобить пружине — чем жестче пружина, тем труднее ее растянуть. Если к одному концу пружины присоединить шарик, другой конец ее укрепить на стене и потянуть за шарик, растягивая пружину, то появляется значительная возвращающая сила, которая действует на шарик и стремится вернуть его в положение равновесия. Возвращающая сила  $f$  пропорциональна смещению  $x$

$$f = (-k) x.$$

Постоянная  $k$  называется силовой константой, обычно она выражается в единицах *дин/см*. Если теперь отпустить растянутую пружину, шарик придет в колебательное движение. Частота колебания зависит от силовой константы и массы шарика следующим образом:

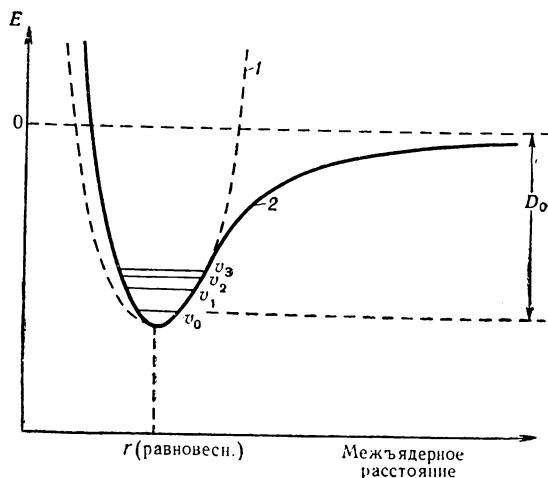
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m}.$$

Продольные валентные колебания двух атомов, связанных друг с другом, можно выразить таким же образом:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu}, \quad (1)$$

где  $\mu$  — так называемая приведенная масса:  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  ( $m_1$  и  $m_2$  — массы связанных атомов); таким образом, приведенная масса является усредненной массой двух атомов. Уравнение для силовой константы, приведенное выше, описывает гармонический осциллятор и представляет собой параболическую зависимость  $y = kx^2/2$ . Можно было бы ожидать, что кривая потенциальной энергии для двухатомной молекулы тоже имеет форму параболы. В действительности же кривая не является идеальной параболой, а имеет форму кривой Морзе, рассмотренной ранее (см. рис. 3.9). Однако для более низких частот колебаний кривая точно соответствует параболе. Горизонтальные линии обозначают колебательные квантовые уровни. Если бы молекула вела себя как идеальный гармонический осциллятор, расстояние между колебательными уровнями было бы постоянным. В реальных молекулах расстояния между более высокими уровнями становятся меньше, и уровни сжимаются. В основном (нормальном) состоянии каждая молекула нахо-

дится на самом низком, или нулевом, колебательном уровне ( $\nu_0$ ), и если она подвергается действию инфракрасного излучения соответствующей длины волны или частоты (энергии), то становится способной перейти на более высокий колебательный уровень, обычно  $\nu_1$ .



Р и с. 3.9. Кривая Морзе и кривая потенциальной энергии для гармонического осциллятора.

1 — парабола; 2 — кривая Морзе;  $D_0$  — энергия диссоциации.

Согласно уравнению (1), если приведенная масса сохраняется постоянной (или приблизительно постоянной), то частота должна быть пропорциональна  $\sqrt{k}$ . Рассмотрим, например, ряд галогеноводородов. Приведенные массы в атомных единицах масс для этого ряда составляют:

$$\mu_{\text{HF}} = (1 \times 19)/20 = 0,95; \quad \mu_{\text{HCl}} = (1 \times 35)/36 = 0,97;$$

$$\mu_{\text{HBr}} = (1 \times 80)/81 = 0,99; \quad \mu_{\text{HI}} = (1 \times 127)/128 = 0,99;$$

частоты и силовые константы приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Спектры галогеноводородов<sup>а</sup>

Галогеноводород	$k \cdot 10^{-5}$ , дин/см	$\sqrt{k}$	$\nu$ , см <sup>-1</sup>
HF	8,8	2,97	3958
HCl	4,8	2,19	2885
HBr	3,8	1,95	2559
HI	2,9	1,70	2230

<sup>а</sup> Д\*р'а го Р., Физические методы в неорганической химии, изд-во «Мир», М., 1967, стр. 210.

Вслед за этим небольшим введением мы очень кратко рассмотрим инфракрасные спектры некоторых карбонильных комплексов<sup>1</sup>.

На частоту инфракрасного поглощения CO влияет ряд факторов. Во-первых, энергия поглощения, по-видимому, должна быть разной в зависимости от того, входит CO в комплекс или нет, концевая она или мостиковая. Свободная окись углерода имеет полосу поглощения с  $\nu = 2150 \text{ см}^{-1}$ . Концевая группа CO обычно поглощает при частоте около  $2000 \text{ см}^{-1}$ . В свободной окиси углерода связь CO приблизительно тройная. В концевой группе CO, входящей в комплекс, как мы уже видели, имеется обратная передача электронов от заполненных *d*-орбиталей металла на  $\pi^*$ -орбитали CO, и поэтому возникает частичное ослабление связывания C с O. Уменьшение порядка связи в комплексе приводит к уменьшению силовой константы, и, следовательно, связь можно растянуть с меньшей затратой энергии. Обратное связывание в принципе объясняет

<sup>1</sup> Следует иметь в виду, что инфракрасная спектроскопия — очень сложный метод. Геометрия комплекса в зависимости от того, является ли она тетраэдрической, октаэдрической и т. д., влияет на число и тип колебаний, но мы не будем подробно обсуждать эти аспекты симметрии. Кроме того, интенсивность отдельных полос поглощения определяется так называемыми правилами отбора. Несмотря на наше очень краткое изложение, мы можем в качестве примера рассмотреть связь C — O и показать, как влияет на инфракрасную частоту валентных колебаний степень взаимодействия *d*-орбиталей металла с разрыхляющими орбиталями CO.

тот факт, что концевая группа СО имеет частоту валентных колебаний примерно на  $150\text{ см}^{-1}$  меньше, чем не входящая в комплекс СО. Мостиковая группа  $\text{C}=\text{O}$  похожа на СО в органических карбонильных соединениях кетона, который поглощает около  $1700\text{ см}^{-1}$ . В таком соединении карбонильная группа не имеет обратного связывания ( $\pi^*$ -орбиталь расположена энергетически слишком высоко) и С с О связаны двойной связью. Мостиковая группа СО обычно дает две частоты валентных колебаний:  $1850$  и  $1700\text{ см}^{-1}$ . Эти частоты значительно ниже той частоты, которую имеет концевая входящая в комплекс группа СО, и близки к кетонной области частот. Соотношение между силовыми константами, длинами связей и частотами валентных колебаний для различных карбонильных групп приведено в табл. 3.2.

Таблица 3.2

**Силовые константы, длины связей и частоты валентных колебаний для различных карбонильных групп**

Соединение	$\nu (\text{C}-\text{O}), \text{ см}^{-1}$	$k \cdot 10^{-6}, \text{ дин/см}^2$	Длина связи СО, $\text{\AA}$
$\text{C}\equiv\text{O}$	2150	18,6	1,13
$\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{O})_4$	2057	16,2	1,15
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$	1935	14,5	1,17
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	1750	12,1	1,21

<sup>a</sup> См. Wender, Sternberg, Orchin, Catalysis, (ed. P. H. Emmett), vol.V, N. Y., 1957, p. 92.

Вторым фактором, влияющим на частоту валентных колебаний связи СО, входящей в комплекс, является состояние окисления атома металла, связанного с СО. Так как обратная передача электронов от металла на разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали СО-групп зависит от особенности  $d$ -орбиталей металла, то при прочих равных условиях мы можем ожидать, что чем выше положительный заряд, или число окисления, тем менее склонен металл к передаче своих электронов для участия в обратном связывании. Чем слабее обратное связывание, тем сильнее связывание С с О, и тем больше СО-связь приближается к тройной. Чем ближе связь к тройной, тем больше силовая константа

и тем выше поэтому частота валентных колебаний. В табл. 3.3 собраны данные по спектрам трикарбонилцикло-

Таблица 3.3  
Частоты валентных колебаний  
в карбониле для некоторых  
карбониллов, имеющих строение  
 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]^n$   
( $n$  = формальное число окисления)<sup>a</sup>

Металл	$n$	$\nu$ (C—O), $\text{см}^{-1}$
Fe	+1	2120, 2070
Mn	0	2035, 1953
Cr	—1	1876, 1695
V	—2	1748, 1645

<sup>a</sup> См. Davison A., Green M. L. H., Wilkinson G., J.Chem. Soc., 1961, 3172.

пентадиенильных комплексов металлов, в которых изменяется состояние окисления переходных металлов первого ряда. Все эти комплексы имеют циклопентадиенильную группу, связанную с переходным металлом  $\pi$ -связью в направлении трех молекул CO; геометрия комплекса напоминает табуретку с циклопентадиенильной группой в качестве сиденья и тремя CO-группами в качестве ножек, причем и «сиденье» и «ножки» прикреплены в центре к металлу. Увеличение заселенности разрыхляющих орбиталей CO-групп прекрасно объясняет эти данные.

Таблица 3.4  
Частоты валентных колебаний CO для некоторых карбониллов  
и карбонил-анионов<sup>a</sup>

Соединение	$n^b$	$\nu$ (C—O), $\text{см}^{-1}$	Соединение	$n^b$	$\nu$ (C—O), $\text{см}^{-1}$
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	0	2057	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	0	2034, 2014
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	—1	1886	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$	—1	1898, 1863
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	—2	1786		0	
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	0	2074, 2015, 1972	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	—1	2049, 2013, 1983
$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$	—1	1945, 1922, 1897	$[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$	—1	1944, 1906, 1882

<sup>a</sup> Nieber W., Braun G., Beck W., Chem. Ber., 93, 901 (1960).

<sup>b</sup> Формальное число окисления.

По существу, это служит также объяснением данных для четырех групп соединений, приведенных в табл. 3.4. В каждой группе к центральному атому металла присоединено одинаковое число СО-групп (при этом распределение переносимого заряда одинаково), но формальное число окисления  $n$  центрального атома металла изменяется. Следует отметить, что четырехкоординационные комплексы (тетраэдры) имеют одну частоту валентных колебаний, пятикоординационные (тригональные бипирамиды) — две, а шестикоординационные соединения  $[M_2(CO)_{10}]$  представляют собой два октаэдра, присоединенных друг к другу вершинами — три. Число активных инфракрасных частот валентных колебаний зависит в основном от геометрии (симметрии) комплекса. Рассмотрение этого вопроса несколько выходит за рамки данной книги.

На основании данных табл. 3.4 должен быть сделан следующий важный вывод: по мере того как на металле возрастает отрицательный заряд, атом металла все больше стремится разделить свои  $d$ -электроны с СО-группой, имеющей незанятые разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали. Поэтому связывание С и О ослабляется, силовая константа и частота колебания СО-связи уменьшаются.

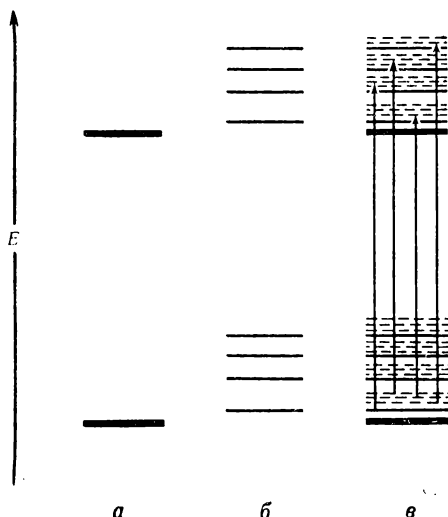
## *Ультрафиолетовые спектры поглощения и фотохимия*

### 4.1. НЕКОТОРЫЕ ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ

В гл. 3 мы рассмотрели колебания молекул и в частности валентные колебания свободной окиси углерода CO и группы CO, комплексно связанной с различными переходными металлами. Энергия этих колебаний относительно невелика и может быть сообщена инфракрасным излучением. Поглощение энергии ИК-излучения вызывает изменение энергетического колебательного состояния молекулы. Значительно большей энергии требуют электронные изменения, т. е. перевод электрона с одного электронного уровня молекулы на другие, более высокие уровни. Электронные переходы могут происходить в молекулах (допускающих подобные переходы) под действием света в ультрафиолетовой и видимой областях электромагнитного спектра. Для большинства экспериментальных целей эта область расположена в интервале частот примерно  $50\,000$ — $13\,000\text{ см}^{-1}$  (или  $200$ — $780\text{ мкм}$ , что соответствует примерно  $143$ — $38\text{ ккал/моль}$ ).

Электронные спектры атомов являются линейчатыми спектрами, так как число электронных состояний в атомах относительно невелико. В молекулах тоже немного электронных состояний, однако каждое из них включает систему более близко расположенных колебательных подсостояний, каждое из которых в свою очередь характеризуется своим набором очень тесно расположенных вращательных уровней (рис. 4.1). Следовательно, любой отдельный электронный переход в молекуле представлен в спектре огромным числом линий, которые могут быть разделены только с помощью очень сложной техники и чрезвычайно

чувствительных приборов. Таким образом, в обычных спектрометрах линии поглощения выглядят полосами и образуемые ими спектры называются полосатыми. В жидкой фазе, для которой проводят наибольшее количество наблюдений, колебательная и вращательная структуры расширяются по сравнению со спектрами паров, приводя к обычно наблюдаемым широким и плавным полосам.



Р и с. 4.1. Сложная структура спектра молекулы.

*а* — электронные уровни; *б* — колебательные уровни; *в* — вращательные, колебательные и электронные уровни.

Ультрафиолетовые спектры обычно вычерчивают в системе координат, в которой абсцисса представляет собой меру энергии (длина волны  $\lambda$  или частота  $\nu$ ), а ордината — меру интенсивности полосы поглощения.


Энергия перехода прямо пропорциональна частоте в соответствии с уравнением Бора:  $\Delta E = E_u - E_l = h\nu$ , где  $E_u$  — энергия верхнего состояния,  $E_l$  — энергия нижнего состояния. Энергия наиболее длинноволнового (т. е. с наименьшей частотой и наименьшей энергией) электронного перехода соответствует разности энергий между самой высокой занятой и самой низкой свободной молекулярными

орбиталями; последняя обычно является разрыхляющей орбиталью. Таким образом, знание молекулярных орбиталей и их энергий оказывает, очевидно, большую помощь в понимании и предсказании электронных спектров; если же спектр соединения известен, то оно помогает отнести наблюдаемую полосу поглощения к отдельному переходу.

Интенсивность отдельной полосы поглощения (т. е. ордината в обычном изображении спектра) определяется вероятностью перехода. Эта вероятность в свою очередь зависит от так называемых правил отбора — правил, которые вытекают из условий симметрии, из рассмотрения спинов электронов, участвующих в переходе, и некоторых других факторов. Обсуждение всех этих факторов выходит за рамки данной книги. Интенсивность полосы поглощения обычно выражают либо оптической плотностью  $A$ , либо молярным коэффициентом экстинкции  $\epsilon$ . Соотношение между этими величинами определяется формулой  $A = \epsilon c l$ , где  $c$  — концентрация вещества (моль/л),  $l$  — толщина образца. Оптическая плотность равна логарифму отношения интенсивности падающего света к интенсивности прошедшего света:  $A = \lg(I_0/I)$ . Оптическую плотность обычно измеряют непосредственно на спектрофотометре.

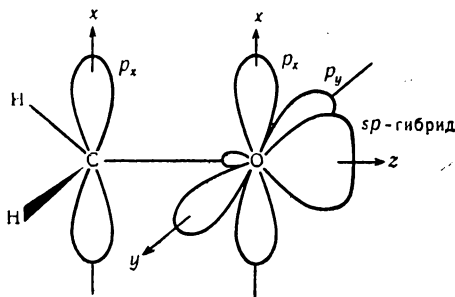
Разумеется, в небольшом объеме этой главы невозможно раскрыть все особенности ультрафиолетовой спектроскопии, однако мы рассмотрим подробнее некоторые системы соединений, чтобы наглядно показать значение разрыхляющих орбиталей для понимания электронных и спектральных явлений.

#### 4.2. ПРОСТОЙ КАРБОНИЛЬНЫЙ ХРОМОФОР $>C=O$

Молекулы, имеющие  $\pi$ -орбитали, поглощают ультрафиолетовое и видимое излучение, и при этом отдельные группы атомов дают в спектре характеристические полосы поглощения. Эти группы атомов, обычно содержащие  $\pi$ -орбитали, называются хромофорами. Например; карбонильная группа  $>C=O$ , нитрогруппа  $-N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ , бензольное кольцо 

В первую очередь мы рассмотрим электронную структуру органической молекулы с простым карбонильным хромофором, а именно молекулу формальдегида.

Формальдегид имеет скелет из  $\sigma$ -связей, в котором к атому углерода с помощью простых связей присоединены два атома водорода и атом кислорода (рис. 4.2). Атом углерода, связанный с атомами водорода и кислорода, для образования скелета из  $\sigma$ -связей использует  $sp^2$ -гибридные орбитали, направленные под углом  $120^\circ$  друг к другу. У ато-

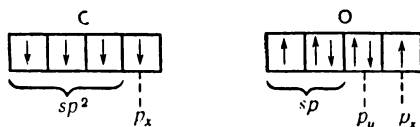


Р и с. 4.2. Орбитали формальдегида.

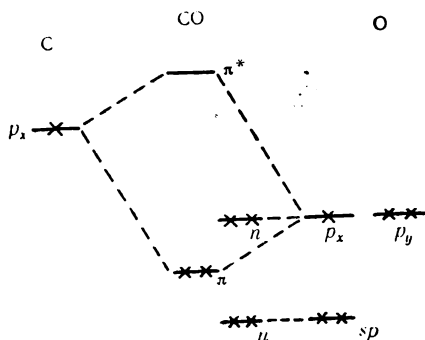
ма углерода остается еще одна  $p$ -орбиталь с одним электроном —  $p_x$ -орбиталь. Атом кислорода для связи с углеродом использует одну  $sp$ -гибридную орбиталь, другая  $sp$ -гибридная орбиталь направлена в сторону от углеродного атома. Эта последняя орбиталь удерживает свободную пару электронов. Схема, приведенная на рис. 4.3, дает наглядное представление о распределении электронов. Один электрон остается на  $p_x$ -орбитали, которая может объединяться с аналогичной орбиталью углерода, образуя  $\pi$ -связывающую и  $\pi^*$ -разрыхляющую орбитали. Два электрона, первоначально размещенные на атомных  $p_x$ -орбиталях, занимают  $\pi$ -связывающую орбиталь с узлом в плоскости  $yz$  (см. рис. 4.2). И наконец, еще одна  $p$ -орбиталь кислорода ( $p_y$ ) в плоскости  $yz$  удерживает другую свободную пару электронов на кислороде, которые обычно называются  $n$ -электронами.

Возбуждение электронов связывающих  $\sigma$ -орбиталей требует очень большой энергии, потому что в этом процессе

должна разорваться связь, и если это происходит, то с очень большой вероятностью приводит к распаду (диссоциации) молекулы. Электроны, представляющие интерес для понимания спектра формальдегида,— это электроны на  $\pi$ -связывающей орбитали и  $n$ -электроны на  $p_y$ -орбитали атома кислорода. Другая свободная пара электронов кис-



Р и с. 4.3. Электронная конфигурация углерода и кислорода в формальдегиде.



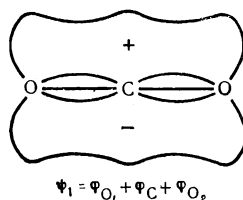
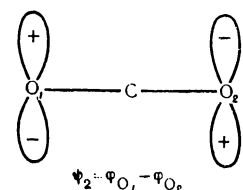
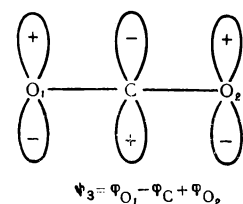
Р и с. 4.4. Диаграмма энергии молекулярных орбиталей карбонильной группы.

лорода находится на  $sp$ -гибридной орбитали и, благодаря своему  $s$ -характеру, значительно сильнее удерживается кислородом, чем свободная пара  $p_y$ -орбитали.

Наиболее существенные орбитали могут быть представлены в виде диаграммы энергетических уровней молекулы. В этой упрощенной диаграмме, приведенной на рис. 4.4, мы пренебрегаем  $\sigma$ -остовом и заостряем внимание на свободных электронных парах кислорода и комбинации  $p\pi$ -орбиталей на углероде и кислороде.

4.3.  $n \rightarrow \pi^*$ -ПЕРЕХОД

На рис. 4.4 показано, что в карбонильной системе электронным переходом, требующим наименьшей энергии, является возбуждение электрона с  $n$ -уровня кислорода на разрыхляющий  $\pi^*$ -уровень. До сих пор речь шла только о связывающих и разрыхляющих орбиталях, теперь мы должны ввести понятие о третьем типе молекулярных орбиталей — о *несвязывающих орбиталях*. Как говорит само название, это такой тип орбиталей, который не дает вклада в энергию связи молекулы, точнее говоря, электроны, занимающие эти орбитали, не участвуют в образовании связи. Несвязывающие орбитали бывают двух типов:



1. Орбиталь удерживает свободную пару электронов и является чисто атомной орбиталью или гибридной орбиталью только одного атома.

Р и с. 4.5. Три молекулярные орбитали  $\text{CO}_2$ .

Очевидно, свободная пара электронов не дает вклада в энергию связи, так как она не распространяется на какие-либо два атома.

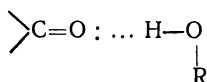
2. Делокализованные молекулярные орбитали несвязывающие, если атомные орбитали пары соседних атомов не вносят вклада в эти орбитали. Например,  $\pi$ -молекулярная орбиталь  $\text{CO}_2$ , показанная на рис. 4.5 ( $\psi_2$ ), считается несвязывающей, так как она не получает вклада от углеродных  $p\pi$ -орбиталей и  $p\pi$ -орбитали кислорода расположены слишком обособленно, чтобы перекрываться.

В последующем мы будем учитывать лишь орбитали со свободной парой, рассмотренные в п. 1, которые назы-

ваются  $n$ -орбиталями (от слова *non-bonding*, т. е. несвязывающий).

Уже упоминавшийся переход с наименьшей энергией (рис. 4.4) — это переход  $n \rightarrow \pi^*$ . В формальдегиде вследствие  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода возникает полоса поглощения примерно в области 270 мкм. Относительно слабая интенсивность ( $\epsilon \approx 100$ ) полосы говорит о том, что рассматриваемый переход в первом приближении является запрещенным (термин «запрещенный» не означает, что переход никогда не происходит, но указывает на то, что этот переход маловероятен). Далее, мы можем утверждать, что этот запрет налагается симметрией. Последний вывод можно грубо мотивировать следующими соображениями:  $\pi^*$ -орбиталь, подобно  $\pi$ -орбитали, находится в плоскости  $xz$  (рис. 4.2), в то время как  $p_y$ -орбиталь, занятая  $n$ -электронами, лежит в плоскости  $yz$  и, следовательно, перпендикулярна  $\pi^*$ -орбитали. Так как пространственные области двух орбиталей перекрываются незначительно, вероятность перехода с одной орбитали на другую ничтожно мала. И вообще этот переход, по-видимому, возможен лишь благодаря колебаниям атомов, включающим некоторый изгиб молекулы, что в свою очередь увеличивает перекрывание. Таким образом, несмотря на то что правило отбора по симметрии предсказывает нулевую интенсивность, колебательное взаимодействие делает этот переход частично разрешенным.

Дальнейшее доказательство правильного отнесения полосы 270 мкм в формальдегиде к  $n \rightarrow \pi^*$ -переходу можно получить, исследуя влияние растворителя. Если спектр этого или какого-либо другого карбонильного соединения получен для раствора в этаноле, то рассматриваемая полоса поглощения появляется при более коротких длинах волн по сравнению с полосой спектра, полученного, например, для раствора в гексане. Сдвиг в сторону более коротких длин волн (т. е. в сторону более высокой частоты, большей энергии) называется *гипсохромным*, или *синим*, сдвигом, а сдвиг в противоположном направлении (т. е. в сторону более длинных волн, меньшей частоты, меньшей энергии) называется *батохромным*, или *красным*, сдвигом. По-видимому, в гидроксилсодержащих растворителях карбонильная группа образует с растворителем водородную связь при участии свободной пары электронов ( $p_y$ ) кислорода



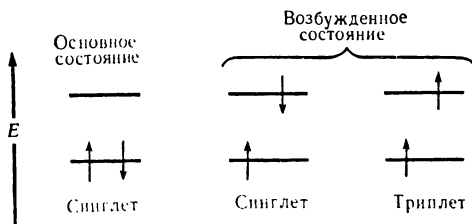
Так как  $n \rightarrow \pi^*$ -переход включает возбуждение одного  $n$ -электрона, то в результате такого перехода непременно должен произойти разрыв водородной связи. При этом требуется больше энергии, чем в том случае, когда карбонильная группа не образует водородной связи, как, например, в углеводородном растворителе. Согласно основному уравнению  $E = h\nu = hc/\lambda$ , с увеличением энергии увеличивается также и частота, с которой происходит поглощение, что приводит к наблюдаемому синему сдвигу. Этот синий сдвиг фактически может быть использован для грубой оценки прочности водородной связи.

#### 4.4. СИНГЛЕТНЫЕ И ТРИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

В основном (нормальном) состоянии молекулы два электрона на каждой молекулярной орбитали обязательно спарены, т. е. они имеют противоположно направленные (антипараллельные) спины. Этот факт является результатом действия принципа Паули — два электрона не могут иметь одинаковыми все четыре квантовых числа. Если два электрона располагаются на одной и той же орбитали, у них три квантовых числа одинаковы, и поэтому их четвертые квантовые числа должны различаться. Спиновые квантовые числа принимают значения  $\pm 1/2$ . Общие спиновые квантовые числа молекулы обозначают через  $J$  и мультиплетность состояния выражают формулой  $J = |2S| + 1$ , где  $S$  — сумма спинов отдельных электронов. Для двух спаренных электронов на одной орбитали  $S = +1/2 - 1/2 = 0$  и  $J = 1$ . В этом случае говорят, что молекула находится в синглетном состоянии. Если молекула возбуждена и электрон переведен на свободную орбиталь с орбитали, на которой он был спарен с другим электроном, то условие спаривания (т. е. антипараллельности спинов) становится необязательным, потому что электроны находятся на различных орбиталях. В этом случае электроны могут иметь либо антипараллельные спины — тогда молекула находится в синглетном состоянии, либо параллельные спины — тогда мультиплетность равна 3 ( $S = +1/2 + 1/2 = 1$  или

$S = -1/2 - 1/2 = -1$  и  $J = |2S| + 1 = 3$ ; вертикальные скобки обозначают абсолютные значения без учета алгебраического знака) и молекула находится в триплетном состоянии<sup>1</sup> (рис. 4.6).

В предыдущем разделе мы рассмотрели одно из правил отбора, а именно запрет по симметрии, характерный для  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода. Другое правило отбора утверждает, что переходы электронов с изменением мультиплетности, на-



Р и с. 4.6. Синглетное и триплетное состояния.

пример синглет-триплетный переход, запрещены, причем настолько, что их можно наблюдать лишь при особенно благоприятных условиях. Фактически основным состоянием всех устойчивых молекул (за исключением кислорода, соединений переходных металлов и редких земель) является синглетное.

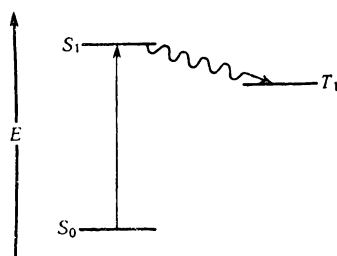
Теперь вернемся к рассмотрению карбонильного соединения, у которого основным было синглетное состояние (рис. 4.4). Обозначим это состояние символом  $S_0$ . Переход  $n \rightarrow \pi^*$  приводит к двум возбужденным состояниям — синглетному возбужденному состоянию  $S_1$  и триплетному возбужденному состоянию  $T_1$ . Следовательно, можно ожидать поглощения с двумя различными частотами. Наблюдаемое нами поглощение должно быть  $S_1 \leftarrow S_0$  (читается так:  $S_1$  из  $S_0$ ), потому что переход  $T_1 \leftarrow S_0$  достаточно сильно запрещен, чтобы его можно было наблюдать. Аналогично,

<sup>1</sup> Это состояние называется триплетным, так как в присутствии магнитного поля оно расщепляется на три энергетических уровня в зависимости от трех возможных различных ориентаций спинов отдельных электронов. Синглетное состояние не расщепляется в магнитном поле, потому что имеется только одна возможная ориентация электронов, отсюда и название — синглет,

почти все полосы, наблюдаемые в обычных спектрах поглощения органических соединений, отвечают синглет-синглетным переходам.

Допустим, что молекула уже совершила синглет-синглетный переход в первое возбужденное состояние  $S_1$ . Тогда возбужденная молекула может потерять свою энергию несколькими путями. Во-первых, она может потерять свою энергию возбуждения путем перехода из вышележащего син-

Р и с. 4.7. Электронный переход в синглетное состояние и безызлучательная конверсия в триплетное состояние.



глетного состояния  $S_1$  в состояние с меньшей энергией  $T_1$ , теряя при этом колебательную энергию (рис. 4.7). Несмотря на то что этот так называемый интеркомбинационный переход формально запрещен из-за изменения мультиплетности, в некоторых типах соединений, особенно в ароматических и карбонилсодержащих молекулах, он может происходить с высокой вероятностью. Триплетное состояние энергетически всегда лежит ниже, чем соответствующее синглетное состояние. Это соотношение энергий легко понять, учитывая, что два электрона с параллельными спинами не могут сблизиться в пространстве настолько, чтобы их орбитали перекрывались хотя бы частично, так как в противном случае был бы нарушен принцип запрета Паули. Таким образом, из-за того что неспаренные (с параллельными спинами) электроны находятся в пространстве далеко друг от друга, электрон-электронное отталкивание минимально, и поэтому энергия триплетного состояния ниже, чем энергия соответствующего возбужденного синглетного состояния.

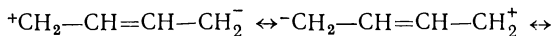
#### 4.5. $\pi \rightarrow \pi^*$ -ПЕРЕХОД

Возвращаясь к рис. 4.4, мы видим, что для формальдегида возможен не только  $n \rightarrow \pi^*$ -, но и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход. Этот рисунок показывает также, что последний переход должен происходить при более коротких длинах волн (при большей частоте), чем переход  $n \rightarrow \pi^*$ . Большинство спектрометров не дает возможности наблюдать  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход в формальдегиде. Однако с помощью специального прибора (вакуумного спектрофотометра) этот переход наблюдают около 185 мкм.

На рис. 4.2 мы показали  $\pi$ -орбиталь в плоскости  $xz$ . Хотя  $\pi^*$ -орбиталь не изображена, но она тоже находится в плоскости  $xz$ . Это означает, что если сообщить молекуле энергию, достаточную для  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода, то этот переход произойдет с большой вероятностью. Поэтому  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу соответствует полоса поглощения с большой интенсивностью ( $\epsilon \approx 10^4 \div 10^5$ ).

Все сопряженные диены и все ароматические молекулы имеют сопряженную  $\pi$ -систему, но у них нет  $n$ -электронов. Молекулярными орбиталями, представляющими интерес для спектроскопии, являются  $\pi$ - и  $\pi^*$ -орбитали, и, следовательно, все переходы в этих молекулах имеют  $\pi \rightarrow \pi^*$ -характер.

Мы видели, что растворители сильно влияют на  $n \rightarrow \pi^*$ -переход: растворители, образующие водородную связь, приводят к синему сдвигу. При рассмотрении влияния растворителей на  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход полезно выяснить, как влияет полярность растворителя по отдельности на основное и на возбужденное состояния. Мы знаем, что возбужденное состояние более полярно, чем основное состояние. Напомним, например, что основное состояние бутадиена лучше всего представить структурой  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , в то время как возбужденное состояние следует изображать набором структур, из которых почти все включают в себя состояния с разделенными зарядами:



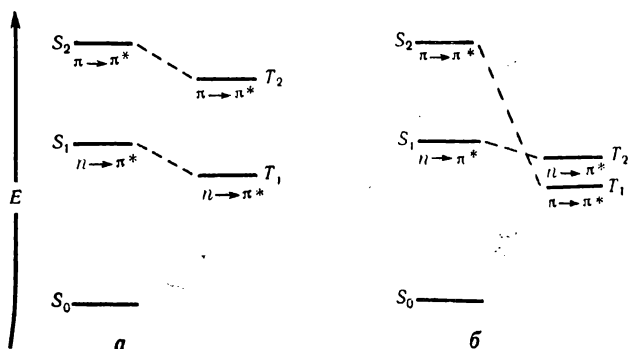
и т. д.

Можно ожидать, что полярный растворитель стабилизирует возбужденное состояние в большей степени, чем ос-

новное, и поэтому энергия, разделяющая оба эти состояния, уменьшается. Таким образом, полярные растворители при  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходах вызывают батохромный сдвиг, тогда как в случае  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов эти же растворители, как мы уже видели, приводят к гипсохромному сдвигу.

#### 4.6. ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Точно так же, как и  $n \rightarrow \pi^*$ -возбужденное состояние,  $\pi \rightarrow \pi^*$ -возбужденное состояние может быть либо синглетным, либо триплетным. Энергия  $n \rightarrow \pi^*$ -возбужденного



Р и с. 4.8. Энергия синглетных и триплетных уровней.

а — обычная последовательность уровней с самым низким  $n \rightarrow \pi^*$ -уровнем; б — самый низкий уровень  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

синглета определенно ниже, чем энергия  $\pi \rightarrow \pi^*$ -синглета. Мы знаем, что триплет каждого из состояний лежит ниже, чем соответствующий синглет. Если предположить, что разность энергий между синглетным и триплетным уровнями каждого из состояний одинакова, то мы получим энергетическую диаграмму, представленную на рис. 4.8, а. Однако известно, что синглет-триплетное расщепление значительно меньше для  $n \rightarrow \pi^*$ -возбужденного состояния, чем для  $\pi \rightarrow \pi^*$ -состояния. В некоторых случаях разности этих энергий таковы, что самым низким триплетным состоянием является уже не  $n \rightarrow \pi^*$ -, а  $\pi \rightarrow \pi^*$ -триплетное со-

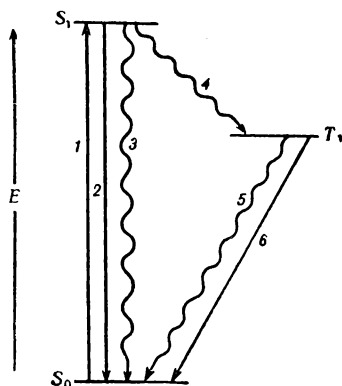
стояние (рис. 4.8, б). Химическое значение этих энергетических соотношений велико и будет рассмотрено в дальнейшем.

#### 4.7. ПОТЕРЯ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Поглощение света молекулой переводит ее в более высокое электронное состояние. На рис. 4.9 показаны возможные пути потери энергии возбужденной молекулой.

Р и с. 4.9. Возможные пути потери энергии возбуждения.

1 — поглощение; 2 — флуоресценция; 3 — внутренняя конверсия; 4 — интеркомбинационный переход; 5 — внутренняя конверсия; 6 — фосфоресценция.



На этом рисунке прямые линии изображают излучательные процессы, а волнистыми линиями обозначены безызлучательные процессы, в которых энергия теряется в виде тепла при соударении или колебании; поэтому эти процессы называют процессами тепловой дезактивации. После того как молекула возбуждена, скажем в состоянии  $S_1$ , может произойти один из четырех процессов деградации энергии; три из них показаны на рис. 4.9. Такая молекула может либо излучить квант света (2) (этот процесс называется флуоресценцией), либо потерять свою энергию в форме тепла (3) путем колебательной релаксации при столкновении (так называемая внутренняя конверсия), либо совершить интеркомбинационный переход (4) в триплетное состояние  $T_1$  (безызлучательный процесс), из которого молекула может вернуться в состояние  $S_0$  либо путем излучения кванта света (6) (этот процесс называется фосфоресценцией), либо путем термической релаксации

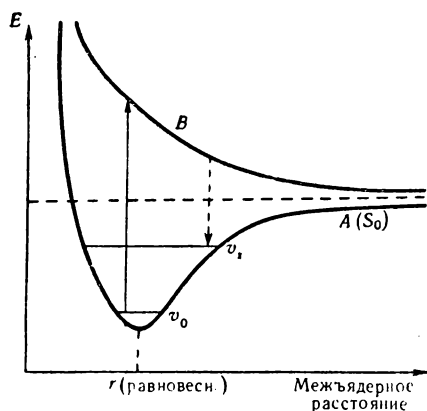
(5) (которая тоже называется внутренней конверсией). Четвертой возможностью гибели возбужденной молекулы является передача ее энергии другой молекуле. Если это происходит, возбужденная, или донорная молекула возвращается в свое основное состояние, а акцепторная молекула становится возбужденной. Если донор был в синглетном состоянии в момент передачи энергии, акцепторная молекула возбуждается в свое синглетное состояние; точно так же происходит триплет-триплетная передача энергии. Триплетное состояние существует в течение значительно большего промежутка времени (обычно  $1-10^{-3}$  сек), чем синглетное состояние ( $\sim 10^{-9}-10^{-7}$  сек). Большее время жизни триплетной молекулы становится понятным, если учесть, что при возвращении молекулы в основное состояние в ней должно произойти изменение спина, а такое изменение спина при внутримолекулярном переходе формально запрещено. Как мы увидим, перенос энергии, и в частности триплет-триплетный, имеет много практических применений.

#### 4.8. ХИМИЯ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ. ФОТОХИМИЯ

##### 4.8.1. Кривые Морзе для возбужденных состояний

Вернемся к рассмотрению молекулы водорода. Мы уже видели, что полную энергию в функции межъядерного расстояния для основного состояния молекулы можно выразить кривой Морзе (кривая *A* на рис. 4.10). Мы также видели, что перевод одного электрона со связывающей на несколько выше расположенную разрыхляющую молекулярную орбиталь компенсирует связывающий вклад от электрона, оставшегося на связывающей орбитали. Этот результат представлен на рис. 4.10 в виде кривой *B* — кривой потенциальной энергии, которая называется также кривой отталкивания. Что же происходит при возбуждении электрона с орбитали  $\sigma_g$  на  $\sigma_u^*$ ? Исходная молекула совершает колебания, при которых два атома H периодически сближаются и расходятся вдоль короткой горизонтальной линии на кривой *A*; другими словами, длина связи осциллирует около своего равновесного значения. Возбуж-

дение переводит молекулу в более высокое энергетическое состояние в направлении стрелки на кривую  $B$ , но аналогичное движение атомов продолжается. При этом как только атомы начнут двигаться друг от друга в разные стороны, они не встретят потенциального барьера, который сделал бы движение периодическим, как на кривой  $A$ , и разойдутся в разные стороны. Этот процесс носит



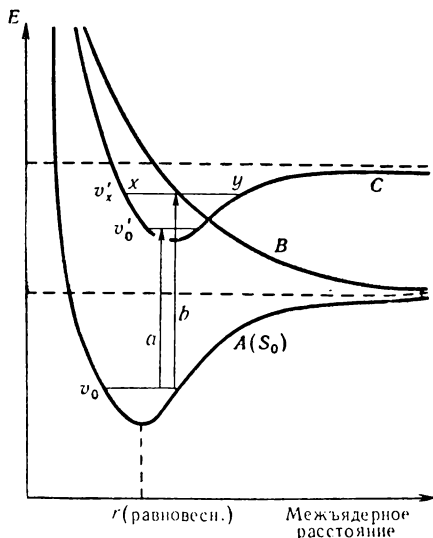
Р и с. 4.10. Кривые Морзе, показывающие фотодиссоциацию.

название диссоциации (или точнее, *фотодиссоциации*) и является простейшим фотохимическим процессом. Он может происходить не только в  $H_2$ , но и в любой двухатомной молекуле, которая образована с помощью простой связи, а также в многоатомных молекулах.

Однако диссоциация не произойдет, если энергия возбуждения теряется путем перехода на возбужденный колебательный уровень  $v_x$  до того, как атомы успеют разойтись достаточно далеко друг от друга. Поскольку время одного колебания в молекуле составляет  $\sim 10^{-13} - 10^{-12}$  сек, молекула будет «спасена» лишь в том случае, если потеря энергии следует за возбуждением в течение чрезвычайно короткого промежутка времени.

Для более сложных молекул, как правило, возможны дополнительные состояния между состояниями притяжения и отталкивания, представленными на рис. 4.10. Такое

дополнительное состояние изображено на рис. 4.11 кривой  $C$ . В этом случае вероятны два типа явлений. Возбуждение на низкий колебательный уровень кривой  $C$  (стрелка  $a$ ) аналогично обычному электронному переходу. Однако возбуждение на высокий колебательный уровень кривой  $C$  (стрелка  $b$ ) поднимает энергию молекулы выше



Р и с. 4.11. Кривые Морзе, показывающие преддиссоциацию.

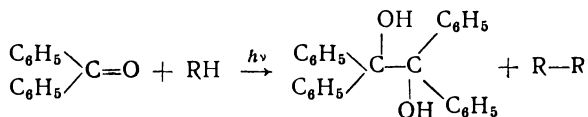
пересечения кривых  $B$  и  $C$ , и при колебательном движении по кривой  $C$  от  $x$  к  $y$  и обратно существует реальная возможность того, что молекула «заблудится» и перейдет на кривую  $B$ , которая снова приведет к молекулярному распаду. Этот процесс носит название *преддиссоциации* и является довольно обычным для тяжелых двухатомных и многоатомных молекул.

#### 4.8.2. Карбонильная группа

В основном состоянии карбонильная группа очень сильно поляризована в направлении к атому кислорода, что связано с большей электроотрицательностью кислоро-

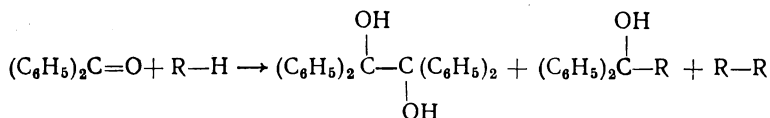
да по сравнению с углеродом. Этот факт выражают с помощью полярной резонансной структуры:  $\text{>C=O} \leftrightarrow \text{<}^+\text{C—O}^-$ . Поэтому карбонильная группа обладает дипольным моментом, направленным к кислороду. В  $n \rightarrow \pi^*$ -возбужденном состоянии СО-группы электрон, ранее принадлежавший кислороду, занимает разрыхляющую орбиталь, которая располагается главным образом на углероде (см. рис. 4.4). Следовательно, разрыхляющая орбиталь ослабляет полярность, характерную для основного состояния, и дипольный момент карбонильной группы в возбужденном состоянии очень сильно уменьшается по сравнению с основным состоянием.

Многие фотохимические реакции карбонильной группы указывают на то, что реакционноспособное  $n \rightarrow \pi^*$ -возбужденное состояние представляет собой триплет. Одной из наиболее давно известных фотореакций карбонилсодержащих соединений является их восстановление до пинаколов в присутствии доноров водорода. Так, для бензофенона:

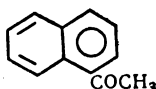


Детальные исследования убедительно показали, что бензофенон отрывает водород, находясь в триплетном состоянии. Этот процесс включает в себя, во-первых, облучение реакционной смеси светом подходящей частоты, под действием которого бензофенон из основного состояния переходит в возбужденное  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ), затем происходит интеркомбинационный переход из  $S_1$  в  $T_1$ . Триплетная молекула с двумя неспаренными электронами ведет себя до некоторой степени подобно бирадикалу  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \dot{\text{C}}\text{—}\dot{\text{O}}$  с одним неспаренным электроном на каждом из атомов С и О. Эта относительно долгоживущая промежуточная частица отрывает атом водорода от донора. Акцепторной частью бирадикала служит кислород, а не углерод, потому что занятая одним электроном  $p_y(n)$ -орбиталь на кислороде гораздо доступнее, чем занятая одним электро-

ном  $\pi^*$ -орбиталь, расположенная преимущественно на углероде. Этому также благоприятствует и энергетика процесса, так как связь O—H более устойчива, чем связь C—H. Наконец, образовавшиеся таким путем два радикала  $(C_6H_5)_2\dot{C}$ —OH соединяются и дают пинакол, а образовавшиеся из донора два радикала R соединяясь образуют R—R; получаются также и смешанные димеры в результате соединения  $(C_6H_5)_2\dot{C}$ —OH и R.



Интересно отметить, что некоторые сильно сопряженные кетоны, такие, как 1-ацетилнафталин



чрезвычайно инертны к фотохимическому восстановлению. Причиной этому, очевидно, служит то, что самым низким триплетным состоянием является не  $n \rightarrow \pi^*$ - (см. рис. 4.8, а), а  $\pi \rightarrow \pi^*$ -состояние (см. рис. 4.8, б). В триплетном  $\pi \rightarrow \pi^*$ -состоянии нет свободной валентности на кислороде, и поэтому он обладает малой способностью к отрыву водорода.

### 4.8.3. Фотосенсибилизаторы

Одним из наиболее важных процессов в органической фотохимии является передача электронного возбуждения от одной молекулы к другой. Используя в качестве донора (D) бензофенон и в качестве акцептора (A) бутadiен, этот процесс можно записать следующим образом:

1.  $D(S_0) \xrightarrow{h\nu} D(S_1)$ ;
2.  $D(S_1) \rightarrow D(T_1)$ ;
3.  $D(T_1) + A(S_0) \rightarrow D(S_0) + A(T_1)$ .

Соотношение энергий показано на рис. 4.12<sup>1</sup>. Если смесь бензофенона и бутадиена облучать светом в области 350 мкм, то  $(C_6H_5)_2CO$ , поглощая излучение, возбуждается в  $S_1$ -состояние в результате  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в области около 345 мкм, который является самым низким энергетическим переходом в этой молекуле. Благодаря эффективному интеркомбинационному переходу возникает  $n \rightarrow \pi^*$ -триплетное состояние  $D(T_1)$ . Эта стадия (урав-

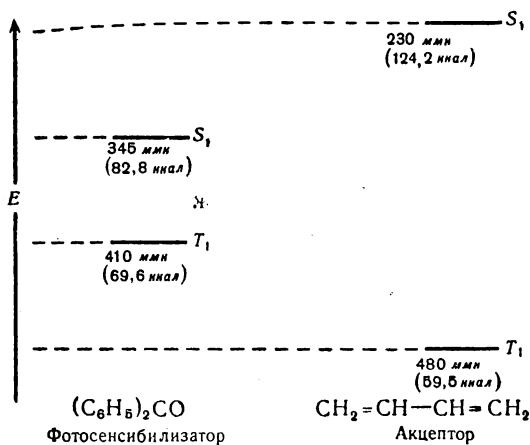


Рис. 4.12. Соотношения энергий между донором и акцептором в фотосенсибилизированной реакции.

нение 2) дает выигрыш в энергии 13,2 ккал/моль. Затем  $n \rightarrow \pi^*$ -триплетная молекула бензофенона, сталкиваясь с молекулой бутадиена, находящейся в основном состоянии, переводит последнюю в триплетное состояние. Теперь бутадиен, находясь в триплетном состоянии, может вступить в фотохимическую реакцию. Таким образом, поглощение света бензофеноном (фотосенсибилизатором) в конечном счете оказывает влияние на фотохимическое превращение бутадиена, который сам по себе не активен к излучению в области 350 мкм, так как его поглощение в области выше 250 мкм ничтожно мало. Для того чтобы молекула была хорошим сенсибилизатором, ее триплетное

<sup>1</sup> Hammond G. S., Turro N. J., Science, **142**, 154 (1963).

или синглетное состояние (в зависимости от того, по каким уровням идет перенос энергии) должно быть расположено выше соответствующих состояний акцептора. Конечно, существуют и другие требования, однако соотношение энергий является решающим.

#### 4.8.4. Физические и химические свойства возбужденных состояний

Мы уже коротко затронули вопрос об изменении дипольного момента при переходе молекулы из основного состояния в возбужденное, в частности для карбонильных соединений. Так как дипольные моменты зависят от электронного распределения в молекуле, сведения о занимаемых орбиталях позволяют оценить дипольные моменты. Информация о тех орбиталях, между которыми совершается электронный переход, дает возможность оценить разность между дипольными моментами основного и возбужденного состояний. Первые легко измерить, однако дипольные моменты возбужденного состояния можно лишь косвенно оценить из экспериментальных данных и к тому же с большими трудностями. Эти изменения часто очень велики, как показывают данные, приведенные в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Дипольные моменты в основном и возбужденном состояниях<sup>a</sup>

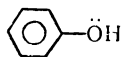
Соединение	Дипольный момент, $D$ (дебей)	
	основное состояние	возбужденное состояние
4-Амино-4'-нитродифенил	6,4	18
2-Амино-7-нитрофлуорен	7	25
4-N,N-Диметиламино-4'-нитrostильбен	7,6	32

<sup>a</sup> См. Jaffe, Orchin, Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley and Sons, N. Y., 1962, p. 155.

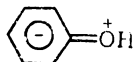
Другим физическим свойством, часто различающимся в основном и возбужденном состояниях, является геомет-

рия молекул. Причем изменяются не только длины связей и валентные углы, но иногда может измениться вся геометрия в целом. Так, плоская молекула формальдегида после возбуждения становится пирамидальной, а в плоской молекуле этилена при возбуждении две  $\text{CH}_2$ -группы поворачиваются на  $90^\circ$ .

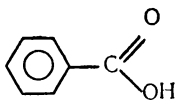
Неотъемлемой химической характеристикой многих молекул является их кислотность. Так, кислотность алифатических гидроксилсодержащих соединений чрезвычайно мала, а фенол



например, в водных растворах представляет собой слабую кислоту. Кислотность фенола обусловлена сильным электроотрицательным характером ароматического кольца, резонансной стабилизацией и сольватацией аниона. При возбуждении молекулы фенола в ней происходит  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход, и часть  $\pi$ -электронной плотности свободной пары на кислороде перемещается на разрыхляющую орбиталь, которая расположена преимущественно в системе кольца. Это возбужденное состояние можно изобразить формулой

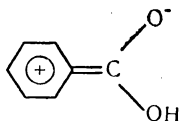


Такое перемещение электронной плотности увеличивает положительный характер кислорода и, следовательно, способствует отрыву протона, т. е. в возбужденном состоянии фенол должен быть более сильной кислотой, чем в основном состоянии. С другой стороны, рассмотрим эту ситуацию в какой-нибудь карбоновой кислоте, например в бензойной



В этом случае в результате  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода происходит перенос заряда от кольца к карбонильной группе, пос-

колько разрыхляющая орбиталь сконцентрирована на этой группе



Следовательно, в возбужденном состоянии сила кислоты меньше, чем в основном состоянии. В табл. 4.2 приведены

Таблица 4.2

Значения  $pK$  некоторых молекул в основном ( $pK_G$ ), самом низком синглетном ( $pK_S$ ) и самом низком триплетном ( $pK_T$ ) состояниях<sup>a</sup>

Соединение	$pK_G$	$pK_S$	$pK_T$
2-Нафтол	9,5	3,1	8,1
2-Нафтойная кислота	4,2	10—12	4,0
Акридин	3,7	10,6	5,6
Хинолин	5,5		6,0
2-Нафтиламин	5,1	—2,0	3,3
N,N-Диметил-1-нафтил-амин	4,9		2,7

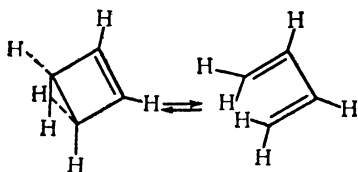
<sup>a</sup> Jaffe, Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley and Sons, N. Y., 1962, p. 156.

некоторые значения  $pK$ , представляющие интерес с этой точки зрения. Отметим, что часто сила кислоты изменяется почти в миллион раз при переходе от основного состояния к первому возбужденному. Недавно для некоторых молекул были обнаружены изменения кислотности, составляющие примерно 15 единиц  $pK$ . Несколько удивительным кажется тот факт, что значения  $pK$  для самого низкого триплетного состояния близки к значениям  $pK$  для основного состояния. До сих пор этому факту не найдено достаточно четкого объяснения.

## Правила Гофмана — Вудворда для электроциклических реакций

### 5.1. ЭЛЕКТРОЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Известно много реакций, в которых ациклическая система, например бутadiен, замыкается в цикл с образованием простой связи между концами ациклической системы:



Обратная реакция раскрытия кольца (в данном случае реакция превращения циклобутена в бутadiен) также хорошо известна. Подобные превращения названы электроциклическими реакциями<sup>1</sup>, так как образование или раскрытие кольца включает перемещение электронов и атомов (образование  $\sigma$ -связи из двух  $\pi$ -электронов), но приобретения или потери атомов молекулой не происходит.

### 5.2. ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОБУТЕН $\rightleftharpoons$ БУТАДИЕН

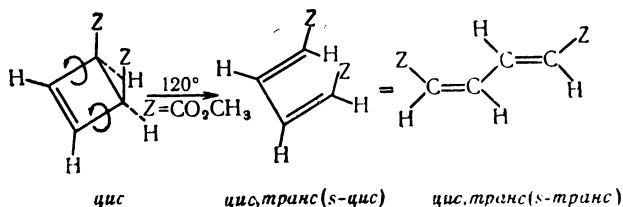
#### 5.2.1. Термические реакции

Известно, что при нагревании диметилового эфира *цис*-1-циклобутендикарбоновой-3,4 кислоты<sup>2</sup> образуется

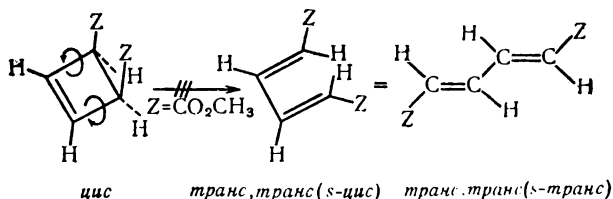
<sup>1</sup> Woodward R. B., Hoffmann R., J. Am. Chem. Soc., 87, 395 (1965).

<sup>2</sup> См. примечание на стр. 104.

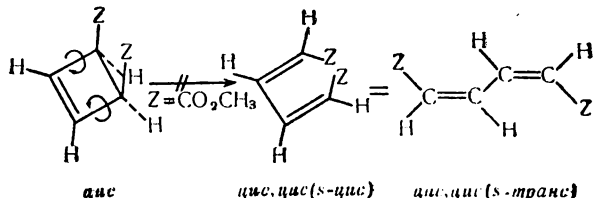
только диметилвый эфир *цис,транс*-1,3-бутадиендикарбоновой-1,4 кислоты.



Чтобы реакция шла по указанному стереохимическому пути, повороты карбометоксигрупп  $\text{C} \begin{matrix} \text{Z} \\ \text{H} \end{matrix}$  должны происходить в направлениях, показанных на схеме. В данном случае повороты вокруг показанных осей происходят в одинаковом направлении; такой процесс называется *конротаторным* процессом. Если бы продуктом этой реакции был диметилвый эфир *транс,транс*-1,3-бутадиендикарбоновой-1,4 кислоты, оба поворота должны были бы происходить в противоположных направлениях:

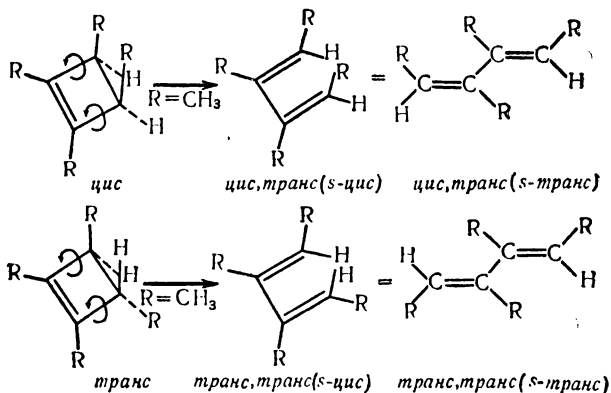


Если бы в качестве продукта получался *цис,цис*-изомер, Повороты должны были бы совершаться тоже в противоположных направлениях:



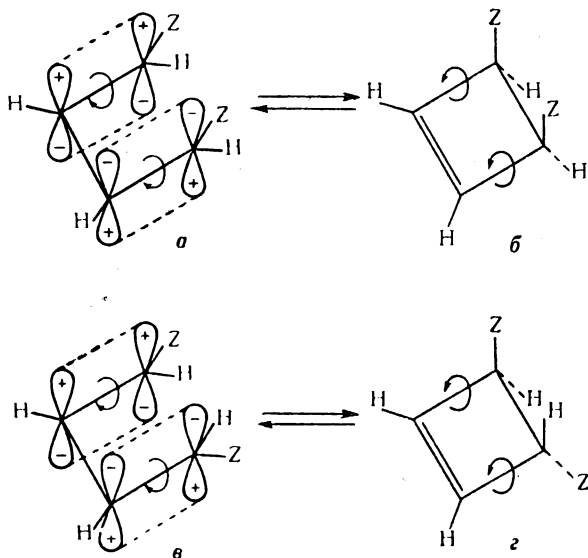
И в том и в другом случае эти повороты должны были бы быть противоположными по направлению, или, как говорят, *дисротаторными*.

Было показано, что конротаторное раскрытие кольца обуславливает термическое превращение тетраметилциклобутенов. Таким образом протекают следующие стереохимические превращения:



Было высказано предположение о том, что стерическим направлением электроциклических превращений управляет симметрия самой высокой занятой молекулярной орбитали ациклического реагента. Рассмотрим более подробно пример с бутадиеном. Применяя метод молекулярных орбиталей к  $\pi$ -системе бутадиена, мы строим четыре молекулярные орбитали из четырех атомных  $p\pi$ -орбиталей, по одной на каждом атоме углерода. Качественное описание молекулярных орбиталей мы можем получить с учетом узлов, знаков областей и свойств симметрии, а также того, что атомы углерода расположены эквивалентными парами 1 и 4, 2 и 3. Таким образом, составляем четыре комбинации путем сложения и вычитания, т. е.  $(1 \pm 4) \pm (2 \pm 3)$ . Из  $2^3 = 8$  комбинаций возможны только четыре, так как знак, соединяющий  $C_1$  и  $C_4$ , должен быть тем же, что и знак, соединяющий  $C_2$  и  $C_3$ . Результаты представлены на рис. 5.1. Бутадиен содержит четыре  $p\pi$ -электрона. В основном состоянии эти электроны занимают  $\psi_1$  и  $\psi_2$

и дают электронную конфигурацию  $\psi_1^2 \psi_2^2$ . Самой высокой занятой орбиталью в основном состоянии является, следовательно,  $\psi_2$ . Рассмотрим симметрию этой орбитали более подробно:

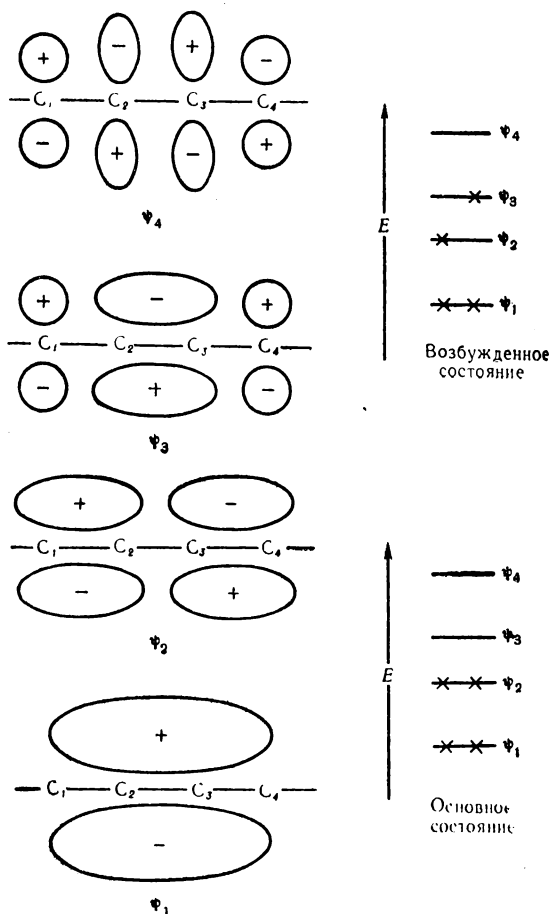


Несомненно, что для связывающего взаимодействия между концевыми атомами углерода 1 и 4 необходимо только конротаторное движение их вокруг оси связи, приводящее к перекрыванию положительных областей их орбиталей. Превращение *цис*-циклического изомера б в ациклический *цис,транс*-изомер а и обратно согласуется с этим выводом. Кроме того, мы можем ожидать, что *транс*-циклобутен (z) должен превращаться в *транс,транс*-изомер (v) и обратно путем конротаторного процесса при термическом (идущем через основное состояние) взаимном превращении бутадиен — циклобутен.

### 5.2.2. Фотохимические взаимные превращения

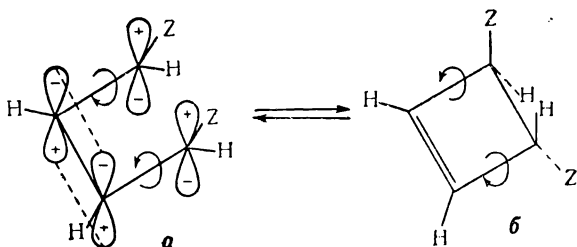
Рассмотрим процесс фотохимического взаимного превращения циклобутена и бутадиена. В первом возбужденном состоянии бутадиена электрон уже переведен с орби-

тали  $\psi_2$  на разрыхляющую орбиталь  $\psi_3$  (см. рис. 5.1), и поэтому электронной конфигурацией этого самого низкого по энергии возбужденного состояния является  $\psi_1^2\psi_2\psi_3$ .



Р и с. 5.1. Четыре молекулярные орбитали бутадиена.

С точки зрения симметрии самой высокой занятой МО (в данном случае — разрыхляющей орбитали  $\psi_3$ ) процесс замыкания цикла можно представить следующим образом:



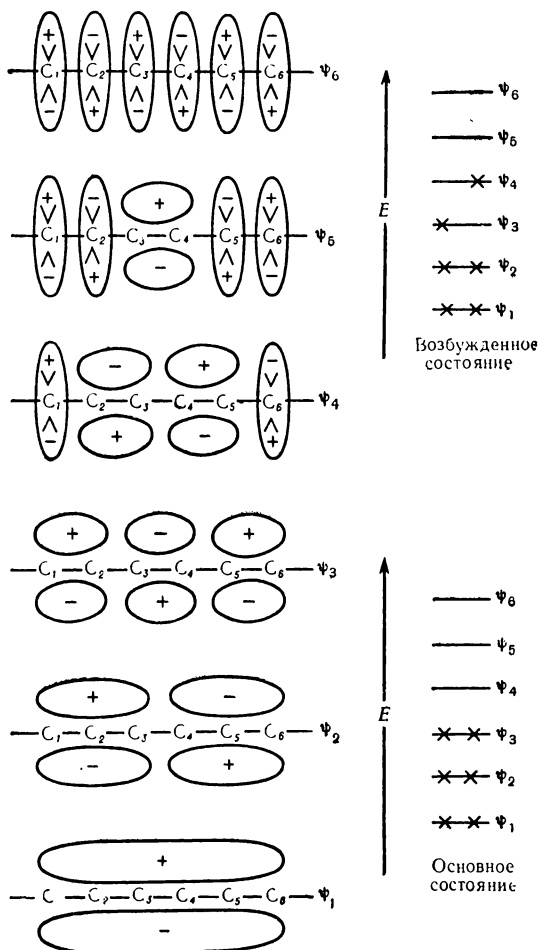
Для того чтобы положительные области орбиталей на атомах углерода 1 и 4 перекрывались, поворот должен быть дисротаторным в соответствии с тем, что электроциклическая реакция замыкания цикла *цис,транс*-изомера *а* в данном случае приводит к *транс*-изомеру *б*. Таким образом, мы видим, что фотохимический (протекающий через возбужденное состояние) процесс происходит дисротаторным путем; термический (протекающий через основное состояние) процесс происходит конротаторным путем.

### 5.3. ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕКСАТРИЕН $\rightleftharpoons$ ЦИКЛОГЕКСАДИЕН

Бутадиен — член ациклического ряда сопряженных соединений с  $4n\pi$ -электронной системой, т. е. с  $\pi$ -электронной системой, состоящей из  $4n$ -электронов, где  $n$  — целое число (в данном случае  $n = 1$ ). Следующий член ациклического ряда сопряженных полиенов — 1,3,5-гексатриен — первый член соединений с  $(4n+2\pi)$ -электронной системой ( $n = 1$ ). Рассмотрим симметрию самой высокой занятой орбитали 1,3,5-гексатриена, чтобы установить стереохимию предполагаемого циклического продукта 1,3-циклогексадиена как при термическом, так и при фотохимическом превращениях. Выводы, которые мы сделаем, снова будут применимы к обратному электроциклическому превращению — раскрытию кольца циклогексадиена.

Комбинация шести  $p\pi$ -атомных орбиталей гексатриена дает в результате шесть молекулярных орбиталей, показанных на рис. 5.2. Эти комбинации получают путем соответствующего сложения и вычитания функций для эквива-

лентных групп атомов: 1 и 6, 2 и 5, 3 и 4, другими словами, эти молекулярные орбитали являются результатом следующих линейных комбинаций:  $(1 \pm 6) \pm (2 \pm 5) \pm (3 \pm 4)$ . Теоретически можно было бы получить  $2^5 = 32$  различные возможные комбинации, в которых 1 входит всегда со



Р и с. 5.2. Шесть молекулярных орбиталей гексатриена.

знаком  $+$ . Из общего числа возможных комбинаций один набор, включающий шесть комбинаций, является правильным. Если комбинацию  $(1+6)$  обозначить через  $A$ ,  $(1-6)$  — через  $(-A)$ ,  $(2+5)$  — через  $B$ ,  $(2-5)$  — через  $(-B)$ ,  $(3+4)$  — через  $C$ ,  $(3-4)$  — через  $(-C)$ , то правильными комбинациями будут:

$$(+A) + (+B) + (+C) = \psi_1; \quad (-A) + (-B) + (-C) = \psi_2;$$

$$(+A) + (+B) - (+C) = \psi_3; \quad (-A) - (-B) - (-C) = \psi_4;$$

$$(+A) - (+B) - (+C) = \psi_5; \quad (-A) - (-B) + (-C) = \psi_6.$$

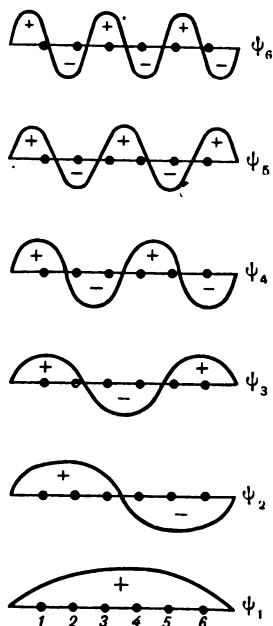
Эти комбинации, в особенности обозначенные через  $\psi_4$  и  $\psi_5$ , не являются сразу очевидными, и рис. 5.2 довольно трудно обосновать априорно. К счастью, правильные волновые функции для подобных линейных сопряженных полиенов можно получить другим довольно простым методом, который дает правильные коэффициенты для атомных орбиталей, входящих в каждую молекулярную орбиталь. Этот метод называется *методом свободного электрона*. Несмотря на то что он выходит за рамки этой книги, мы все же кратко изложим его содержание и покажем его применение к гексатриену.

В методе свободного электрона предполагают, что  $\pi$ -электроны движутся в ящике длиной  $a$ , которая равна длине сопряженной системы, увеличенной с каждого конца на длину одной связи. Так, в случае гексатриена предполагают, что длина этого ящика равна  $5+2=7$  длинам связей. Волновые функции в этом методе для каждой из шести молекулярных орбиталей даются формулой  $\sin(n\pi x/a)$ , где  $n$  — целое число, переменная  $x$  — расстояние, на которое перемещается  $\pi$ -электрон вдоль ящика, измеренное в тех же единицах, что и  $a$ . Нас интересует значение  $\psi$  на различных расстояниях вдоль ящика (или цепи) и в особенности на каждом атоме углерода.

Если  $n=0$ ,  $\sin(0\pi x/a)$  всюду обращается в нуль и, следовательно, не является искомой волновой функцией. Таким образом, самая низкая по энергии волновая функция  $\psi_1$  должна иметь  $n=1$ . От  $x=0$  до  $x=a$  функция  $\sin(1\pi x/a)$  начинается с 0, проходит через 1 и снова возвращается к 0, оставаясь всегда положительной (рис. 5.3), следовательно,  $\psi_1$  не имеет узла. На 1-м атоме углерода

значение  $x/a$  равно  $1/7$ , и поэтому относительное значение  $\psi$  равно  $\sin(1\pi/7) = \sin 25,7^\circ = 0,43$ . То же значение  $\psi$  получаем и для 6-го атома углерода, для которого  $x/a$  равно  $6/7$ . Это значение  $\psi$  равно (до нормировки) коэффициенту  $c_{jr}$  (здесь  $c_{11}$  и  $c_{16}$  для 1-го и 6-го атомов соответственно), который входит в МО  $\psi_1$ , получающуюся с помощью простейшего приближения методом Хюккеля. Значение  $\psi_1$  на 2-м атоме углерода равно  $\sin(1\pi 2/7) = \sin 51,4^\circ = 0,78$ , а на 3-м атоме углерода  $\sin(1\pi 3/7) = \sin 77,1^\circ = 0,97$ ; значения  $\psi_1$  на 4-м и 5-м атомах можно получить аналогично.

В случае  $\psi_2 = \sin(2\pi x/a)$   $2x/a$  изменяется от 0 до 2, так как  $x$  меняется от 0 до  $a$ . Поэтому значения  $\psi_2$  изменятся от 0 через 1 (при  $\pi/2$ ), 0 (при  $\pi$ ) и  $-1$  (при  $3\pi/2$ ) до 0 (при  $2\pi$ ) (см. рис. 5.3); следовательно, имеется единственный узел при  $x/a = 0,5$  (3,5 дли-

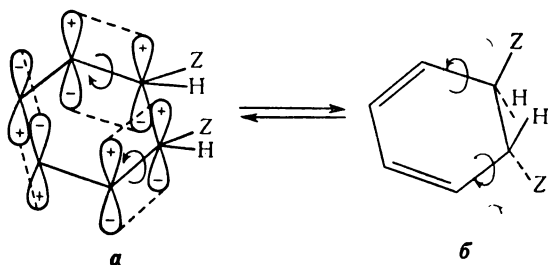


Р и с. 5.3. Представление шести МО гексатриена в методе свободного электрона.

ны связи). Значение  $\sin(2\pi x/a)$  на 1-м атоме углерода ( $x/a = 1/7$ ) равно  $\sin 2\pi/7 = 0,78$ , а на 6-м атоме углерода оно составляет  $-0,78$ , на 2-м атоме углерода  $\sin 4\pi/7 = 0,97$ , а на 5-м атоме углерода  $\psi_2 = -0,97$  и т. д. Точно так же можно найти волновые функции (ненормированные) и для других молекулярных орбиталей. Они показаны на рис. 5.3.

При обсуждении термической циклизации гексатриена в циклогексадиен наибольший интерес представляет орбиталь  $\psi_3$ , так как в основном состоянии это самая высокая занятая орбиталь. Как показано на рис. 5.2, для  $\psi_3$  в положении 1 и 6 (концевые точки) области с одинаковыми

знаками обращены в одну сторону, и, следовательно, электроциклическое превращение, если только оно произойдет, должно быть дисротаторным и из *транс,цис,цис*-изомера, например *a*, должен получиться *транс*-изомер *б*:

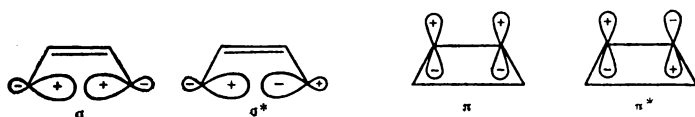


С другой стороны, при рассмотрении самой высокой занятой орбитали в первом возбужденном состоянии гексатриена (рис. 5.2) можно видеть, что на концах цепи области, имеющие одинаковые знаки, обращены в противоположные стороны, и, следовательно, электроциклизация должна быть конротаторной. Таким образом, ситуация с гексатриеном ( $4n+2$ ) как раз противоположна ситуации с бутадиеном ( $4n$ ). В первом случае термическая реакция должна быть дисротаторной, фотохимическая — конротаторной, тогда как для бутадиена ситуация является обратной.

#### 5.4. КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ЭНЕРГИЯМИ ОРБИТАЛЕЙ РЕАГЕНТОВ И ПРОДУКТОВ

Воспользуемся снова весьма наглядным примером электроциклического превращения циклобутена в 1,3-бутадиен. Подобные реакции включают в себя преобразование  $\sigma$ -связывающей в  $\pi$ -связывающую орбиталь, и корреляция  $\sigma$ -молекулярной орбитали реагента (циклобутена) с соответствующей молекулярной орбиталью получающегося продукта (бутадиена) имеет решающее значение. В исходном соединении имеются четыре молекулярные орбитали, представляющие интерес, а именно:  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$  и  $\pi^*$ . Орбитали  $\sigma$  и  $\sigma^*$  — связывающая и разрыхляющая орбитали 1,4-связи циклобутена (связь, подлежащая разрыву), а орби-

тали  $\pi$  и  $\pi^*$  относятся к связи 2,3- $\pi$  (рис. 5.4). Четыре молекулярные орбитали продукта — это обычные молекулярные орбитали бутадиена, показанные на рис. 5.1. Каждая из орбиталей первой системы переходит в одну из орбиталей второй системы; в связи с этим рассмотрим метод, с помощью которого можно произвести корреляцию двух систем орбиталей<sup>1</sup>.



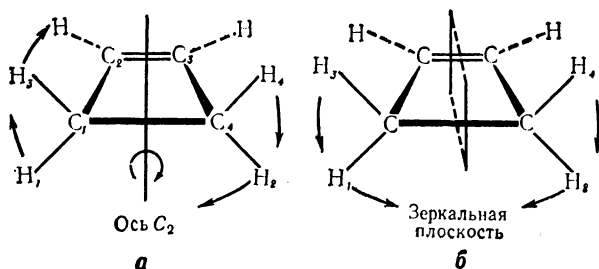
Операция симметрии	$\sigma$	$\sigma^*$	$\pi$	$\pi^*$
Вращение $C_2$	$a$	$b$	$b$	$a$
Зеркальное отражение	$a'$	$a''$	$a'$	$a''$

Р и с. 5.4. Орбитали циклобутена и их симметрия.

Эта корреляция зависит от того, является ли раскрытие кольца конротаторным или дисротаторным. Конротаторная форма показана на рис. 5.5, *a*. В случае конротаторного вращения система в течение реакции сохраняет ось симметрии второго порядка ( $C_2$ ). Эта ось находится в плоскости молекулы и делит пополам связи 2, 3 и 1, 4. Допустим, что каждый из атомов водорода 1—4 смещается на одно и то же расстояние в указанных направлениях. При повороте на  $180^\circ$  вокруг оси симметрии (операция  $C_2$ ) меняются местами  $H_3$  с  $H_2$  и  $H_1$  с  $H_4$  и новую конфигурацию уже невозможно отличить от исходной. При этой операции симметрии все орбитали переходят сами в себя либо с плюсом, либо с минусом. В первом случае мы называем орбиталь симметричной относительно операции  $C_2$  и обозначаем ее через  $a$ ; во втором случае орбиталь антисимметрична относительно  $C_2$  ( $b$ ). При дисротаторном раскрытии цикла система сохраняет не ось симметрии  $C_2$ , изображенную на рис. 5.5, *a*, а плоскость симметрии, по-

<sup>1</sup> L o n q u e t - H i g g i n s H. C., A b r a h a m s o n E. W., J. Am. Chem. Soc. 87, 2045 (1965).

казанную на рис. 5.5, б. Будем считать, что каждый из атомов водорода уже переместился на одинаковое расстояние в указанном направлении. При отражении молекулы в плоскости, перпендикулярной плоскости четырех углеродных атомов и проходящей через середины углеродных свя-



Р и с. 5.5. Симметрия конротаторной (а) и дисротаторной (б) форм.

зей 2, 3 и 1, 4, меняются местами  $H_3$  с  $H_4$  и  $H_1$  с  $H_2$ ; новая конфигурация не отличается от исходной. Рассматриваемые орбитали, следовательно, либо симметричны ( $a'$ ), либо антисимметричны ( $a''$ ) относительно плоскости отражения.

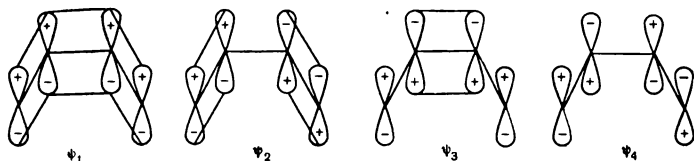
Теперь мы можем классифицировать орбитали циклобутена и орбитали *s-цис*-бутадиена (рис. 5.6) по отдельности (см. табл. 5.1).

Таблица 5.1

Корреляции орбиталей при взаимном превращении  
циклобутен  $\rightleftharpoons$  бутадиен

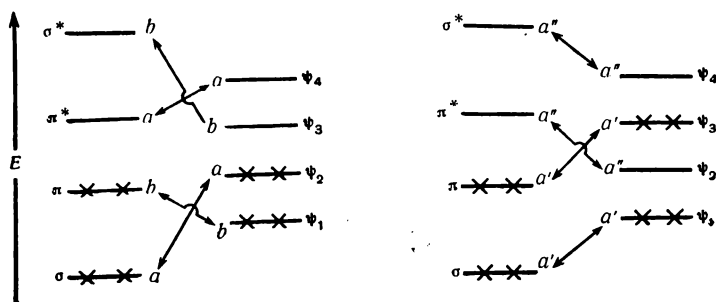
Форма	Орбитали циклобутена	Орбитали бутадиена	Симметрия
Конротаторная	$\left\{ \begin{array}{l} \sigma, \pi^* \\ \pi, \sigma^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \psi_2, \psi_4 \\ \psi_1, \psi_3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} a \\ b \end{array} \right.$
Дисротаторная	$\left\{ \begin{array}{l} \sigma, \pi \\ \pi^*, \sigma^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \psi_1, \psi_3 \\ \psi_2, \psi_4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} a' \\ a'' \end{array} \right.$

Теперь расположим по порядку четыре орбитали циклобутена и четыре орбитали получающегося бутадиена в соответствии с их относительными энергиями. По-видимому, энергия  $\sigma$ -орбиталей будет самой низкой, а энергия  $\sigma^*$ —



Операция симметрии	$\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_3$	$\psi_4$
Вращение $C_2$	$b$	$a$	$b$	$a$
Зеркальное отражение	$a'$	$a''$	$a'$	$a''$

Р и с. 5.6. Орбитали *s*-*цис*-бутадиена и их симметрия.



Конротаторная форма

Дисротаторная форма

Р и с. 5.7. Корреляция орбиталей для превращения циклобутен  $\rightleftharpoons$  бутадиен.

самой высокой, энергия  $\pi$ - и  $\pi^*$ -орбиталей занимает промежуточное положение, и, конечно, орбиталь  $\pi$  энергетически более стабильна, чем  $\pi^*$ . Порядок возрастания энергии орбиталей бутадиена соответствует порядку увеличения количества узлов в молекулярных орбиталях. Так,  $\psi_1$  (узлов нет) является наиболее устойчивой, а  $\psi_4$  (3 узла) — наименее устойчивой по энергии. Таким образом, мы установили корреляцию орбиталей (см. рис. 5.7). На диаграмме,

представленной на рис. 5.7, показано, что в конротаторной форме  $\sigma$ -орбиталь циклобутена коррелирует с  $\psi_2$  бутадиена, а  $\pi$ -орбиталь — с  $\psi_1$ , тогда как в дисротаторной форме  $\sigma$ -орбиталь циклобутена коррелирует с  $\psi_1$  бутадиена, а  $\pi$ -орбиталь — с  $\psi_3$ . Электронная конфигурация основного состояния циклобутена —  $\sigma^2\pi^2$ , т. е. на каждой из двух представляющих интерес наинизших орбиталей имеются по два электрона. При конротаторном процессе эти электроны должны будут подняться на самые низкие по энергии  $\pi$ -орбитали бутадиена с образованием конфигурации  $\psi_1^2\psi_2^2$ . Следовательно, энергетически конротаторный процесс должен был бы протекать довольно легко. Обратный процесс — превращение бутадиена в циклобутен — также благоприятен.

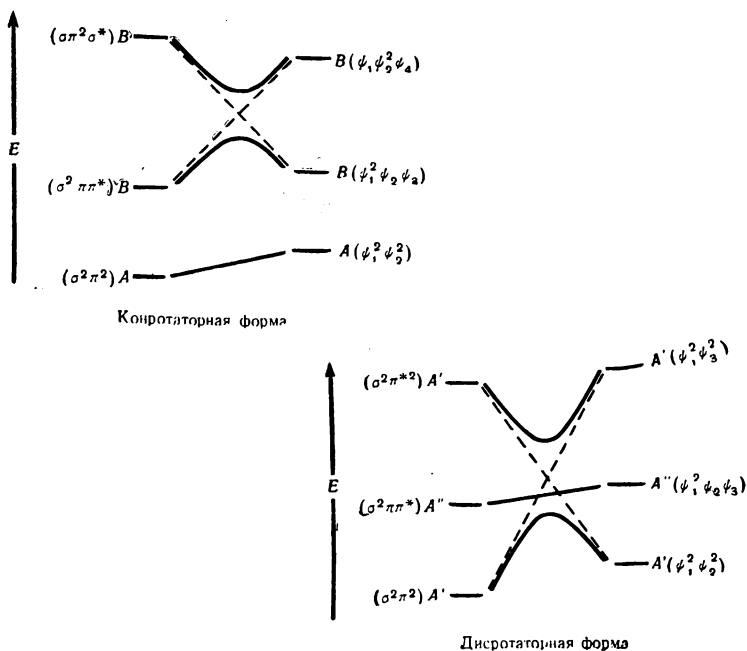
С другой стороны, в дисротаторной форме  $\sigma$  коррелирует с  $\psi_1$ , а  $\pi$  с  $\psi_3$ , так что образовавшийся бутадиен должен был бы иметь конфигурацию  $\psi_1^2\psi_3^2$ , которая энергетически крайне невыгодна. Для обратного процесса — циклизации — бутадиен из основного состояния  $\psi_1^2\psi_2^2$  должен был бы превратиться в циклобутен в состоянии  $\sigma^2\pi^{*2}$ , что тоже энергетически крайне невыгодно.

### 5.5. КОРРЕЛЯЦИЯ ПО СИММЕТРИИ СОСТОЯНИЯ

Такая форма записи электронной конфигурации, которую мы применяли для основного состояния циклобутена, а именно  $\sigma^2\pi^2$ , содержит информацию об отдельных занятых орбиталях и указывает величину их заселенности (верхний индекс). Вместо этой формы записи орбиталей можно использовать другую, учитывающую свойства симметрии орбиталей; в данном случае та же орбиталь записывается как  $a^2b^2$ . Общую симметрию состояния (в данном случае основного) можно установить, рассматривая запись  $a^2b^2$  как математическое произведение. Напомним, что  $a$  — это симметричная функция, условно мы можем приписать подобной функции математический символ  $+1$  (характер). Следовательно, антисимметричная функция имеет символ, или характер,  $-1$ . Подставив в  $a^2b^2$  вместо  $a$  и  $b$  их характеры, получим характер всей конфигурации:  $(+1)^2(-1)^2 = +1$ ; следовательно, состояние  $a^2b^2$  являет-

ся полностью симметричным. Обозначим его через  $A$ . Возвращаясь к корреляционной диаграмме, представленной на рис. 5.7, напомним, что конротаторное превращение циклобутена дает для бутадиена конфигурацию  $\psi_1^2 \psi_2^2$ , или  $a^2 b^2$ , т. е. опять  $A$ . Теперь рассмотрим превращение циклобутена в первом возбужденном состоянии в возбужденный бутадиен. Первое возбужденное состояние циклобутена ( $\sigma^2 \pi \pi^*$ ) имеет конфигурацию  $a^2 b a = (1)^2 (-1)(1) = -1$ , которая является антисимметричной и обозначается через  $B$ . Так как  $\sigma$  коррелирует с  $\psi_2$ , а  $\pi$  с  $\psi_1$  и  $\pi^*$  с  $\psi_4$ , то  $\sigma^2 \pi \pi^*$ -состояние коррелирует с  $\psi_2^2 \psi_1 \psi_4 = a^2 b a = B$  в бутадиене. Отметим, однако, что конфигурация  $\psi_1 \psi_2^2 \psi_4$  не отвечает самому низкому возбужденному состоянию бутадиена, которое должно было бы иметь конфигурацию  $\psi_1^2 \psi_2 \psi_3 = b^2 a b = B$ . Следовательно, вероятность того, что циклобутен, находясь в самом низком по энергии возбужденном состоянии ( $\sigma^2 \pi \pi^*$ ), превращается в бутадиен, в коррелируемом возбужденном состоянии ( $\psi_1 \psi_2^2 \psi_4$ ) крайне мала, так как этот процесс требует слишком большой энергии. Более высокое возбужденное состояние циклобутена имеет конфигурацию  $\sigma \pi^2 \sigma^* = B$ , соответствующую конфигурации бутадиена  $\psi_1^2 \psi_2 \psi_3 = B$ , т. е. его наименьшему по энергии возможному возбужденному состоянию, и оба эти состояния коррелируют между собой. Теперь мы можем построить новую корреляционную диаграмму для конротаторного процесса, используя новые обозначения состояний (см. рис. 5.8, а). С помощью совершенно аналогичных рассуждений мы приходим и к корреляционной диаграмме, показанной на рис. 5.8, б, для дисротаторного процесса, если примем  $+1$  для  $a'$  и  $-1$  для  $a''$ . Прямые линии — пунктирные или непрерывные — связывают состояния симметрии, коррелирующие друг с другом. Однако вследствие действия так называемого правила непересечения (электронное отталкивание препятствует пересечению состояний с одинаковой симметрией) истинная корреляция происходит между состояниями, соединенными на диаграмме непрерывными линиями. Диаграмма, представленная на рис. 5.8, показывает, что термическое (через основное состояние) превращение циклобутена в бутадиен энергетически выгодно для конротаторного процесса, в то время

как дисротаторный процесс в случае термического превращения имеет энергетический барьер (горб на непрерывной корреляционной линии). В противоположность этому конротаторный фотохимический процесс из первого возбужденного состояния цикlobутена в первое возбужденное

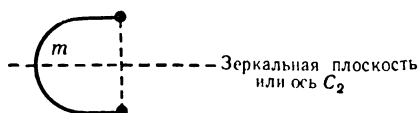


Р и с. 5.8. Диаграмма корреляции состояний по симметрии для превращения цикlobутен  $\rightleftharpoons$  бутадиен.

состояние бутадиена имеет энергетический барьер, тогда как в дисротаторной форме барьер не существует.

Взаимные превращения цикlobутен  $\rightleftharpoons$  бутадиен или гексатриен  $\rightleftharpoons$  циклогексадиен являются примерами внутримолекулярных электроциклических реакций, в которых протекают обратимые превращения  $\sigma$ -связь  $\rightleftharpoons$   $\pi$ -связь. Подобные взаимные превращения требуют корреляции орбиталей исходного вещества и продукта по симметрии либо относительно оси, либо относительно плоскости симметрии.

рии. Если на корреляционной диаграмме связывающие орбитали не коррелируют с разрыхляющими орбиталями, то разрешенной является термическая реакция. Если же связывающие орбитали исходного реагента коррелируют с разрыхляющими орбиталями продукта, тогда этой реакции благоприятствует фотохимический, а не термический путь. Схема, показанная на рис. 5.9, обобщает электроцик-



Р и с. 5.9. Внутримолекулярные электроциклические реакции системы с  $m\pi$ -электронами.

лические реакции типа одна  $\pi$ -связь  $\rightarrow$  одна  $\sigma$ -связь: если  $m$  (число  $\pi$ -электронов)  $= 4n+2$  (где  $n$  — целое число, т. е. 0, 1, 2, 3 и т. д.), то электроциклическая реакция, если только она протекает, будет либо термической дисротаторной, либо фотохимической конротаторной; для  $m = 4n$  этот процесс, если только он протекает, является термическим конротаторным или фотохимическим дисротаторным.

## 5.6. ДИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА

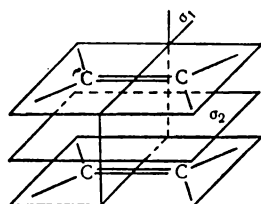
Были разработаны<sup>1</sup> также правила межмолекулярного образования циклов, и в связи с растущим интересом к подобным реакциям они будут изложены и тщательно рассмотрены на примере димеризации этилена.

Соединение двух молекул этилена с образованием циклобутана, вероятно, включает в себя переходное состояние, в котором обе молекулы этилена находятся в параллельных плоскостях, непосредственно друг над другом (рис. 5.10). Четыре  $\pi$ -уровня реагента и четыре соответствующих  $\sigma$ -уровня продукта классифицируются как симметричные (S) или антисимметричные (A) относительно  $\sigma_1$ -плоскости,

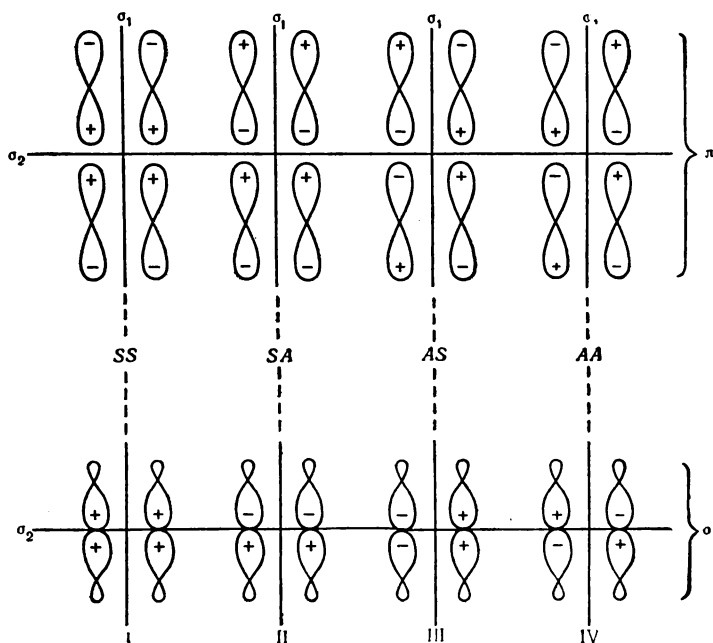
<sup>1</sup> Hoffmann R., Woodward R. B., J. Am. Chem. Soc., 87, 2046 (1965).

пересекающей пополам молекулы этилена, и  $\sigma_2$ -плоскости, параллельной сближающимся молекулам этилена и проходящей через середину их линии сближения. Форма моле-

Р и с. 5.10. Переходное состояние для димеризации этилена.



кулярных орбиталей, участвующих в этой реакции и лежащих в плоскости, проходящей через четыре атома углерода, показана на рис. 5.11. В верхней части рис. 5.11 показаны четыре возможные комбинации  $\pi$ - и  $\pi^*$ -молекулярных

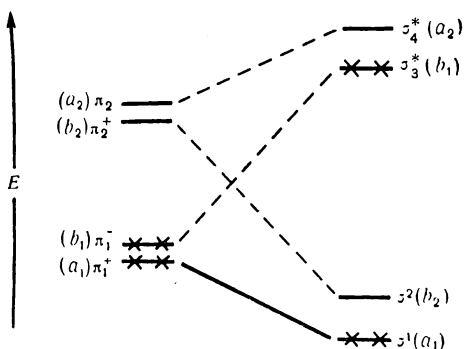


Р и с. 5.11. Симметрия орбиталей этилена, участвующих в димеризации.

орбиталей двух молекул этилена. В комбинации I, т. е. при сближении двух молекул этилена, их связывающие молекулярные  $\pi$ -орбитали начинают перекрываться и в результате возникает слабое связывание между двумя молекулами этилена, так как перекрывание охватывает области одинакового знака. Мы можем назвать эту комбинацию  $\pi_1^+$ . В комбинации II те же две связывающие  $\pi$ -орбитали двух молекул этилена приближаются друг к другу областями с противоположными знаками, которые, перекрываясь, приводят к слабому антисвязыванию между молекулами этилена. Назовем ее  $\pi_1^-$ . Аналогично в комбинациях III и IV разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали двух молекул этилена приближаются друг к другу и начинают перекрываться, при этом они тоже дают слабосвязывающую и слаборазрыхляющую комбинации III и IV соответственно, которые мы будем называть  $\pi_2^+$  и  $\pi_2^-$ . Эти комбинации, показанные на рис. 5.11, имеют следующую симметрию:  $\pi_1^+$  симметрична (S) относительно плоскости  $\sigma_1$  и симметрична также (S) относительно плоскости  $\sigma_2$ , т. е. сокращенно SS. Аналогично для  $\pi_1^-$  получаем обозначение SA, для  $\pi_2^+$  — AS и для  $\pi_2^-$  — AA. При этом нижний индекс 1 в  $\pi_1^+$  и  $\pi_1^-$  относится к комбинированной орбитали переходного состояния, которая является связывающей в пределах каждой молекулы этилена; нижний индекс 2 в  $\pi_2^+$  и  $\pi_2^-$  относится к разрыхляющим орбиталям в двух молекулах этилена. Верхний индекс (плюс) в  $\pi_1^+$  и  $\pi_2^+$  отвечает появляющемуся связыванию между двумя молекулами этилена; а верхний индекс (минус) в  $\pi_1^-$  и  $\pi_2^-$  отвечает появляющемуся антисвязыванию между двумя молекулами этилена.

В нижней части рис. 5.11 для получающегося циклобутана в соответствии с той же схемой симметрии представлены аналогично классифицированные  $\sigma$ -связи между углеродными атомами, которые возникают у различных молекул этилена. Основной вклад в энергию этих связей получается от взаимодействия двух вновь связанных углеродных атомов, так что комбинации I и III являются в основном связывающими, а II и IV — разрыхляющими. Значительно меньший вклад в энергию вносит взаимодействие

друг с другом тех двух новых  $\sigma$ -связей, которые являются связывающими для I и II и разрыхляющими для III и IV комбинаций. Если общие комбинации I, II, III и IV мы обозначим через  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$  и  $\sigma_4$  соответственно, то можем построить энергетическую диаграмму, показанную на рис. 5.12. Символы симметрии  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  и  $b_2$  обозначают различные возможные типы в симметрии:  $a_1(SS)$  — полностью симметрично;  $b_1(SA)$  и  $b_2(AS)$  — антисимметричны относительно  $\sigma_2$  и  $\sigma_1$  соответственно;  $a_2(AA)$  — антисим-



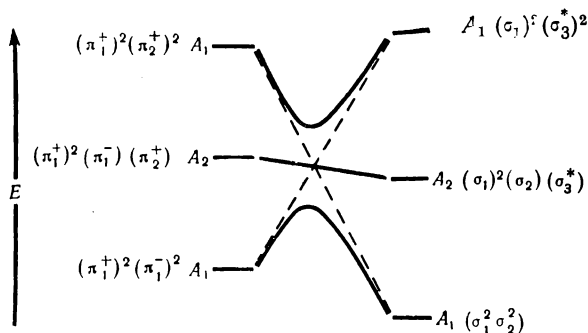
Р и с. 5. 12. Диаграмма корреляции орбиталей для димеризации этилена.

метрично относительно обеих плоскостей. О происхождении этих символов симметрии и их использовании читатель сможет получить более подробные сведения из других источников<sup>1</sup>. Для построения диаграммы состояний нужно, однако, знать произведения этих символов симметрии. В связи с этим необходимо запомнить, что  $a_2b_1 = B_2$ ,  $a_2b_2 = B_1$  и  $b_1b_2 = A_2$ , при умножении на  $a$  вид симметрии сохраняется, а произведение двух одинаковых сомножителей всегда равно  $A_1$ .

Теперь попытаемся построить диаграмму состояний. Основным состоянием двух молекул этилена является  $(\pi_1^+)^2(\pi_1^-)^2 = a_1^2b_1^2 = A_1$ ; оно коррелирует с  $\sigma_1^2(\sigma_3^*)^2 = a_1^2b_1^2 = A_1$ , т. е. с дважды возбужденным состоянием циклобутана.

<sup>1</sup> См., например, книгу: Дж а ф ф е Г., Ор ч и н М., Симметрия в химии, М., «Мир», 1967.

Основное состояние циклобутана  $\sigma_1^2 \sigma_2^2 = a_1^2 b_2^2 = A_1$  коррелирует с  $(\pi_1^+)^2 (\pi_2^+)^2 = a_1^2 b_2^2 = A_1$ , т. е. с дважды возбужденным состоянием этиленов. Это приводит к знакомой картине корреляционных линий между двумя состояниями с одинаковой симметрией, которые пытаются пересечься, отталкиваются друг от друга и образуют энергетический барьер. Одним из первых возбужденных состояний двух молекул этилена, возможно, самым низким по энергии, является  $(\pi_1^+)^2 \pi_1^- \pi_2^+ = a_1^2 b_1 b_2 = A_2$ . Оно коррелирует с сос-

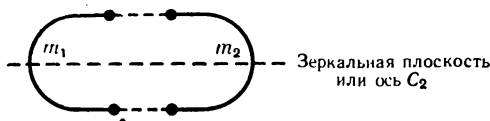


Р и с. 5.13. Диаграмма корреляции состояний для димеризации этилена.

тоянием циклобутана, которое тоже само по себе является самым низким возбужденным состоянием  $\sigma_1^2 \sigma_2 \sigma_3^* = A_2$ . Полученная корреляционная диаграмма состояний показана на рис. 5.13. Таким образом, становится очевидным, что фотохимическая реакция возможна, тогда как термическая реакция не должна идти.

Приведенное обсуждение раскрывает еще одну интересную особенность реакции. Переходное состояние, постулированное для фотохимической реакции, представляет собой димер, образованный из одного основного состояния и одного возбужденного состояния молекулы. Подобные димеры можно наблюдать спектроскопически. Их называют *экситерами* (excited state dimers). Известно, что в димере должны существовать по крайней мере два состояния, из которых одно расположено выше, а другое — ниже по энергии, чем возбужденный мономер.

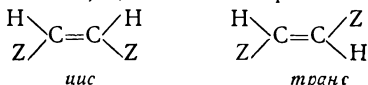
Можно вывести, кроме того, правила отбора для упомянутых выше реакций, в которых две  $\pi$ -связи приводят к образованию двух  $\sigma$ -связей ( $2\pi \rightleftharpoons 2\sigma$ ) (см. рис. 5.14). Подобный процесс может протекать термически для  $m_1 + m_2 = 4n + 2$  (реакция Дильса — Альдера между этиленом и бутадиеном) и фотохимически для  $m_1 + m_2 = 4n$



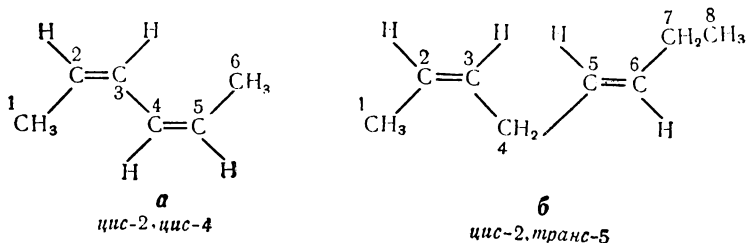
Р и с. 5.14. Межмолекулярные электроциклические реакции типа  $2p\pi \rightarrow 2\sigma$ .

(рассмотренная выше димеризация этилена), где  $m_1$  и  $m_2$  — число  $\pi$ -электронов в реагирующих фрагментах.

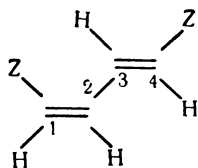
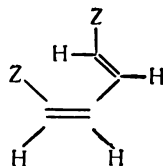
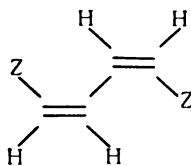
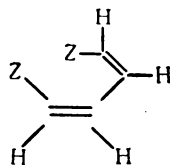
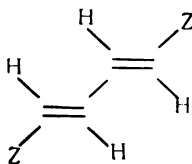
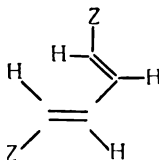
*Примечание.* Здесь уместно сказать несколько слов относительно *цис, транс*-изомерии. Если при каждом из атомов углерода в этилене заменить по одному атому водорода другими атомами (одинаковыми или разными), то становятся возможными два различных химических соединения. Если эти атомы или оставшиеся водородные атомы расположены по одну сторону от атомов углерода, то соединение называется *цис*, а если по разные стороны — *транс*:



Если в молекуле присутствует две двойные связи, возможна *цис, транс*-изомерия относительно каждой из них, и, следовательно, становятся теоретически возможными четыре изомера. Иногда возникает некоторая путаница в названии *цис*- и *транс*-конфигураций. Когда в молекуле присутствует много двойных связей, название *цис*- или *транс*-конфигурации обычно принято связывать со скелетом, или материнской углеродной цепью. Если фрагменты углеродной цепи, соединенные двойной связью, расположены по одну сторону отдельной двойной связи, то конфигурация будет *цис* по отношению к этой двойной связи.





*цис,транс(s-транс)**цис,транс(s-цис)**цис,цис(s-транс)**цис,цис(s-цис)**транс,транс(s-транс)**транс,транс(s-цис)*

Если  $Z \neq Z$  в приведенном выше примере, то *цис,транс*- и *транс,цис*-изомеры не будут идентичными, и поскольку каждый из них может существовать и как *s-цис* и как *s-транс*, то общее количество возможных изомеров составит  $2^3 = 8$ .

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

### Азот

длина связи в молекуле 33  
 конфигурация валентных электронов 27  
 связывающие МО 30, 31  
 энергетическая диаграмма 28, 38, 39

энергия связи в молекуле 33  
 Акридин, влияние возбуждения на кислотность 82

4-Амино-4'-нитродифенил, влияние возбуждения на дипольный момент 80

2-Амино-7-нитрофлуорен, влияние возбуждения на дипольный момент 80

Батохромный («красный») сдвиг 67

### Бензофенон

интеркомбинационный переход 77  
 $n-\pi^*$ -переход 78  
 фотосенсибилизатор 78, 79  
 фотохимическое восстановление до пинаколов 77

Бора теория строения атома 9  
 де Бройля гипотеза о волновой природе вещества 10, 11

### Бутадиен

акцептор в фотосенсибилизированной реакции 79  
 МО 85, 87, 88  
 — симметрия 95, 97  
 структуры возбужденных и основного состояний 71

Валентное колебание CO 54

$d\pi-p\pi$ -Взаимодействие (обратное связывание) 50, 51, 53

влияние на порядок связи CO 60

в  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  53

в  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  53

Внутренняя конверсия 73, 74

### Водород

атомная орбиталь 17

метод ЛКАО 17

молекулярные орбитали 17  
 энергии орбиталей 17

Водородная связь, влияние на УФ-спектры 67, 68

Возбуждение электронов 74

влияние на диссоциацию 65, 66, 68

$n-\pi^*$ -Возбужденное состояние 1-ацетилнафталина 78

бензофенона 78

Возбужденные состояния  
 дипольные моменты 80

кислотность 81, 82

кривые потенциальной энергии 75

относительные энергии 72

передача энергии 73

полярность 71

Волновая функция 11

ортонормированная 27

Волновое уравнение 11

Волновое число 10

Время жизни колебаний в молекуле 75

Вырожденные уровни 29

- Галогеноводороды, частота ИК-поглощения и силовая константа 56, 57  
 Гармонический осциллятор 55  
 кривая потенциальной энергии 55, 56  
 Гексатриена МО, корреляция с МО циклобутена при термической циклизации 91—96  
 Гелия молекула, МО 18, 19  
 объяснение неустойчивости методом МО 19  
 Гибридизация 33—40  
 Гибридные орбитали  
*sp* атома азота 36  
 взаимодействие друг с другом 37, 39  
 нормировочный множитель 36  
 обозначения 40  
*s*- и *p*-характер  
 Гипсохромный («синий») сдвиг 67  
 Гомоядерные двухатомные молекулы элементов второго ряда, электронная конфигурация 27—43  
 азот 27—31  
 кислород 31, 32  
 фтор 32, 33  
*Гофмана—Вудворда* правила 7, 83—104  
*Гунда* правило 14
- Двуокись углерода, МО 66  
 Двухатомные молекулы, МО  
 азот 6, 27—31  
 кислород 6, 31—32  
 окись углерода 7, 40—43  
 фтор 6, 32, 33  
 Дезактивация тепловая 73  
 4-*N,N*-Диметиламино-4-нитrostильбен, влияние возбуждения на дипольный момент 80  
*N,N*-Диметил-1-нафтиламин, влияние возбуждения на кислотность 82  
 Дисротаторный процесс 85  
 корреляция состояний исходных реагентов и продуктов по энергии 92—96
- по симметрии 97—99  
 Длина связи  
 в ионе  $O_2^+$  32  
 в молекуле  $O_2$  32  
 определение заселенности разрыхляющих орбиталей 32
- Запрещенный переход 67  
*цис*, *транс*-Изомерия, номенклатура соединений 104—106
- ИК-спектры  
 колебательные переходы  
 частота 54  
 энергия 55  
 частота поглощения  
 галогеноводородов 57  
 СО в карбонильных соединениях 57, 58  
 — — — влияние состояния окисления металла 58  
 — в кетонах 58  
 — в окиси углерода 57  
 Интеграл перекрывания 24, 25  
 2*рп*-орбиталей этилена 25  
 Интенсивность полосы поглощения 63  
 Интеркомбинационный переход 70, 73, 77, 79  
 Ион  $Co^{3+}$ ,  $d^6$ -конфигурация в  $K_3Co(CN)_6$  6
- Карбонильная группа  
 дипольный момент 77  
 концевая 48  
 мостиковая 48  
 $n \rightarrow \pi^*$ -переход в фотореакции 77  
 резонансные структуры 77  
 Карбонильные комплексы 44, 47  
 влияние симметрии на число активных ИК-частот поглощения валентных колебаний 60  
 физические свойства 44, 45  
 $[C_5H_5M(CO)_3]^n$   
 структура 59  
 частоты валентных колебаний 59  
 $[Co(CO)_4]^+$ , частота валентных колебаний 59

- $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , конфигурация валентных электронов 49  
 $d\pi$ — $rp$ -взаимодействие 50—52  
 $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ , частота валентных колебаний 59  
 $\text{Fe}(\text{CO})_5$   
структура 47, 53  
частота валентных колебаний 59  
 $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ , частота валентных колебаний 59  
 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , эффективное атомное число 48  
 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , физические свойства 44  
 $\text{HgCo}_2(\text{CO})_8$ , структура 47  
 $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ , частота валентных колебаний 59  
 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$   
структура 47  
частота валентных колебаний 59  
эффективное атомн. число 48  
 $\text{Ni}(\text{CO})_4$   
физические свойства 44, 48  
частота валентных колебаний 59  
 $\text{Re}(\text{CO})_{10}$ , частота валентных колебаний 59  
 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ , структура 45  
 $\text{W}(\text{CO})_6$ , структура 47  
 $[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ , частота валентных колебаний 59  
Квантовое число  
азимутальное 10  
подоболочек  $s$ ,  $p$  и  $d$  10  
главное 9, 10  
Кислород  
бирадикальный характер 31  
диаграмма энергий МО 31  
длина связи в молекуле 32  
конфигурация валентных электронов 31  
парамагнетизм молекулы 31  
энергия связи в молекуле 33  
Кротаторный процесс 84  
корреляция состояний исходных реагентов и продуктов по энергии 92—96  
по симметрии 97—99  
Линейная комбинация атомных орбиталей, см. Метод ЛКАО  
Линейчатые спектры 61  
Метод ЛКАО 15, 16  
Метод свободного электрона (электрона в «ящике») 90—92  
Молярный коэффициент экстинкции 63  
Морзе кривая 55, 56, 74—76  
Мультиплетность состояния 68  
2-Нафтиламин, влияние возбуждения на кислотность 82  
2-Нафтольная кислота, влияние возбуждения на кислотность 82  
2-Нафтол, влияние возбуждения на кислотность 82  
Несвязывающие орбитали 66  
Нормировка 23—25  
Нормировочный множитель 24  
Оболочка заполненная, объяснение неустойчивости при добавлении электрона  
по правилу «октета» 6  
по теории МО 6  
Окись углерода  
акцепторные свойства 43  
донорные свойства 42  
порядок углерод-кислородной связи 53  
реакционная способность гибридной орбитали углерода 42  
резонансные структуры 49  
тройная связь CO 42  
энергетическая диаграмма МО 40, 41  
Оптическая плотность 63  
Орбиталь  
атомная 15, 17, 20  
вероятностная сфера и форма 12  
знак 15, 17  
молекулярная 15, 24, 28  
несвязывающая 66  
определение 12  
 $s$ ,  $p$  и  $d$  12  
ортогональная 31

- связывающая 15, 17, 20  
симметрия 17, 18, 20  
разрыхляющая (антисвязывающая) 17, 19—21  
узел 11, 15, 17, 20  
*d*-Орбитали 45—47  
Ортогональность 26, 27
- Паули* принцип 14, 19, 68  
Перекрытия интеграл 19  
 $\pi$ — $\pi^*$ -Переход 66—68, 71  
в 1-ацетилнафталине 78  
в бензофеноне 77  
влияние растворителей 71, 72  
 $\pi$ — $\pi^*$ -Переход 71, 72  
влияние на свойства фенола 81  
бензойной кислоты 81, 82  
интенсивность полосы поглощения 71, 72  
Переходные металлы 45  
*Планка* постоянная 10  
*Планка* — *Эйнштейна* уравнение 9  
Полосатые спектры 62  
Порядок связи CO, влияние на силовую константу 57  
Правила отбора 63, 69  
для электроциклических реакций  
одна  $\pi$ -связь  $\rightarrow$  одна  $\sigma$ -связь 99  
две  $\pi$ -связи  $\rightarrow$  две  $\sigma$ -связи 104  
Правило непересечения 97  
Правило «октета» 6  
Предиссоциация 76  
Приведенная масса 55  
галогеноводородов 56  
Псевдоквантовые числа MO 40
- Разрыхляющие орбитали  
влияние на электроциклические реакции 7, 83—104  
в карбонильных комплексах Cr 52, 53  
роль в УФ-переходах 63  
связь заселенности с длиной связи 32  
связь с ультрафиолетовой абсорбционной спектроскопией и фотохимией 7, 61—82  
Резонансный интеграл 19
- $\sigma$ -Связь 29  
Связь CO  
влияние порядка на прочность 54  
определение порядка по ИК-спектрам 54  
Силовая константа 55  
галогеноводородов 57  
уравнение 55  
Симметричные и антисимметричные орбитали, обозначения 93, 96, 97  
Симметрия  
символы 102  
операции  
вращение 18  
дисротаторные формы 93, 94  
инверсия 21  
конротаторные формы 93, 94  
характеры 96  
Синглетное состояние 68—70  
время жизни 74  
Синглет-синглетные переходы 70  
Скорость света 10  
Спаривание электронов 68  
Спектроскопия эмиссионная и абсорбционная; основное уравнение 9  
Строение атома, планетарная теория Бора 9
- Теория атомных орбиталей 9—13  
Теория MO, объяснение неустойчивости системы при добавлении электрона к конфигурации с заполненной оболочкой 7  
Триплетное состояние 69, 70  
время жизни 74
- Ультрафиолетовая спектроскопия 7, 61—82  
Бора уравнение 62  
хромофоры 63

- Фенол**, влияние возбуждения на кислотность 81  
**Флуоресценция** 73  
**Формальдегид**  
возбуждение электронов 64, 65  
изменение структуры при возбуждении 81  
поглощение при  $n \rightarrow \pi^*$ -переходе 67  
распределение электронов 64, 65  
система орбиталей 64  
**Формальное число окисления** 58—60  
**Фосфоресценция** 73  
**Фотодиссоциация** 75  
**Фотосенсибилизаторы** 79, 80  
**Фотохимические реакции**  
относительные энергии сенсibilизатора и акцептора 79, 80  
циклобутен  $\rightleftharpoons$  бутadiен 86  
корреляция орбиталей исходных реагентов и продуктов 95  
**Фтор**  
длина связи в молекуле 33  
конфигурация валентных электронов 32  
энергетическая диаграмма МО 32  
энергия связи в молекуле 33  
**Функция вероятности** 15, 23  
  
**Хинолин**, влияние возбуждения на кислотность 82  
**Хромофоры** 63  
  
**Циклобутен**  
симметрия МО 93, 97  
электроциклическое превращение в бутadiен 84—88  
  
**Частота поглощенного света**, определение 9  
  
*Шредингера уравнение* 12  
  
Электронное строение, основные принципы 13, 14  
Электронные переходы  
длины волн 61  
частота 10, 61  
энергия 10, 61  
Электроотрицательность, связь с энергией  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей 40  
Электроциклические реакции  
димеризация этилена 99—104  
дисротаторный механизм 85  
конротаторный механизм 84—86  
корреляция МО реагентов и продуктов 92  
определение 83  
термические 83—86  
фотохимические 86—88  
**Этилен**  
димеризация, корреляция орбиталей 102, 103  
интеграл перекрывания  $2p\pi$ -орбиталей 25  
поглощение света, энергия и длина волны 22  
Эффективное атомное число 48, 49

## Оглавление

Предисловие к русскому изданию . . . . .	5
Из предисловия авторов . . . . .	6
Глава 1. Теория атомных и молекулярных орбиталей . . . . .	9
Глава 2. Структура некоторых двухатомных молекул . . . . .	23
Глава 3. Структура и инфракрасные спектры некоторых карбонильных комплексов . . . . .	44
Глава 4. Ультрафиолетовые спектры поглощения и фотохимия. . . . .	61
Глава 5. Правила Гофмана — Вудворда для электро- циклических реакций . . . . .	83
Предметный указатель . . . . .	107

М. ОРЧИН, Г. ДЖАФФЕ

### Разрыхляющие орбитали

Редактор И. Беленькая  
Художник А. Шкловская  
Художественный редактор В. Карасев  
Технический редактор Т. Мирошина  
Корректор Г. Секачева

Сдано в производство 2/XII 1968 г.

Подписано к печати 16/IV 1969 г.

Бумага № 1 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>=1,75 бум. л.

5,88 усл. печ. л.,

Уч.- изд. л. 5,03. Изд. № 3/4992

Цена 36 коп. Зак. 1507

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ярославский полиграфкомбинат Главполиграфпрома Комитета по печати при  
Совете Министров СССР. Ярославль, ул. Свободы, 97.

