

# СИМЕТРИЈА И РЕАКТИВНОСТ МОЛЕКУЛА\*

ПРВО ПРЕДАВАЊЕ ИЗ ЦИКЛУСА „НА ГРАНИЦАМА ХЕМИЈЕ“

„Принцип симетрије је један од мало-бројних великих принципа који владају физичким појавама.“

M. Curie

Ријеч симетрија долази од грчког  $\sigma\nu\mu\epsilon\tau\rho\nu$  (*syn-metron*), мерити заједно. То подразумева да посматрамо две или више ствари да би видели симетрију. То може значити две или више ствари које у извесном смислу представљају једно исто, као што су лева и десна страна нашег тела. Као људска бића веома се интересујемо за симетрију због наших представа о лепоти, које су блиско повезане уз њу. Несиметричне ствари нам изгледају ружне, доклегод не успемо уочити дубљи образац правилности који опет успоставља симетрију.

У физичкој науци смо дубоко овисни о симетрији. На пример, симетрија простора, која се подразумева ставом да су сви координатни системи еквивалентни, има за последицу очување момента (кретања). Симетрија истовремено резултује у очувању енергије и слично (1).

Опште искуство у науци јесте да рано сазнање о што је могуће више симетрије у неком проблему убрзава решење тог проблема. Штавише, у многим случајевима, ако спознамо потпуну симетрију могуће је одмах дати решење (које не мора бити потпуно). Велика врлина симетријских аргумената је да су закључци на основу њих обично тачни и чврсти одговори — „да“ или „не“. Ово значи такође и одговарајуће изостајање детаља у одговорима.

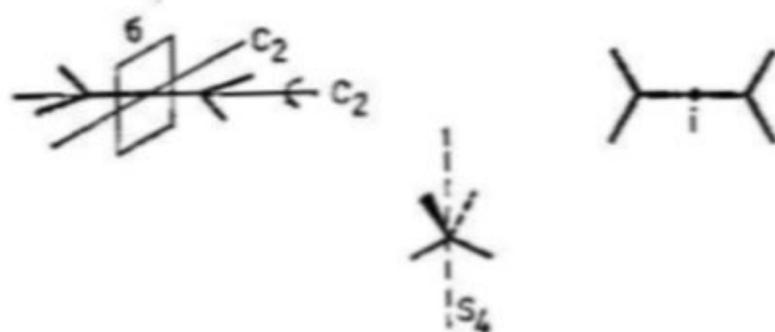
У излагању ћемо делимично дати неке методе за оцењивање да ли ће неки реакциони пут у хемији имати велику активациону енергију (бити забрањен), или малу (бити дозвољен). Методи који се користе заснивају се на постојању једног или више елемената симетрије који се задржавају идући од реактанта ка производима по неком одређеном реакцијском путу.

За разматрање симетрије код неког објекта битан је корак уочавање елемената

симетрије. Елементи симетрије су уствари операције које када се примене на објект остављају исти непромењеним.

Основни елементи симетрије су (сл. 1):

- Раван симетрије  $\sigma$  која делује као двострано огледало,
- Центар симетрије  $i$  представља тачку кроз коју се објект пресликава сам у себе,
- Оса симетрије  $C$ . Ротацијом око осе за одређени део круга објект остаје непромењен. Зависно од броја идентичних ситуација при ротацији за пун круг, оса може бити првог (тривијалан случај), другог, трећег, или неког вишег реда,
- Наизменична оса симетрије  $S$ , одговара несвојственој ротацији за  $2\pi/n$  праћеној рефлексијом у равни окомитој на осу ротације.



Сл. 1.

Показало се, да се ток неке хемијске реакције може предвидети и објаснити готово у свим случајевима разматрањем симетрије (1). Уместо често дуготрајних и сложених испитивања токова хемијских реакција, или такође врло сложених квантно-механичких израчунавања, може се применом простих представа симетрије доћи до драгоцених закључака. Уколико се карактеристични елементи симетрије полазног једињења у претпостављеном реакционом путу ка производу губе или мењају, таква реакција би требало да има високу активаци-

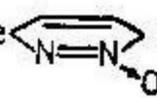
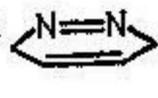
\* Предавање одржано у Дому омладине у Београду у циклусу „На границама хемије“.

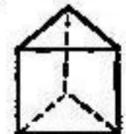
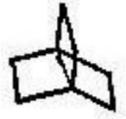
ону енергију (ићи ће тешко). Међутим, ако постоји потпуна корелација симетријских особина полазних и крајњих једињења, као и свих међупродуката у реакцији, реакција ће имати веома маљу активациону енергију (ићи ће лако). Ова правилност се обично назива *принципом одржања симетрије* (ПОС).\*

Показати ћемо како се применом споменутог принципа може једноставно наћи одговор на разна питања:

— Зашто је CO стабилан у присуству  $H_2$  или у присуству  $O_2$ ?

— Да ли је тетраедран  $C_4H_4$  могућ?

— Зашто је  стабилан, а  нестабилан?

— да ли су једињења призмана  и пропелан  стабилна и како их је могуће добити?

— Зашто се етилен и бута-1, 3-диен лако сједињавају у циклохексан, док се ни један ни други засебно не могу димеризовати?

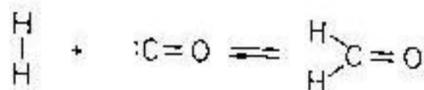
— На који начин и који катализатори поспешују хидрогенизацију и полимеризацију олефина?

— Да ли је могуће добити циклични,  $N_6$  молекул?

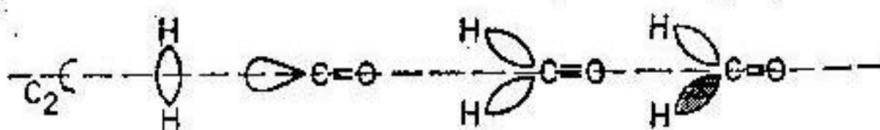
— итд.

Код примене Принципа одржања симетрије на разматрање хемијских реакција важно је уочити заједничке елементе симетрије за почетно и крајње стање и да ли се симетријске особине система мењају током реакције. Узимају се елементи симетрије који одговарају укупној геометрији молекула и у односу на њих се дефинишу симетријске карактеристике електрона у полазним и крајњим молекулима. Поступак се може поједноставити тиме што је довољно обратити пажњу само на оне електроне који током реакције мењају свој положај у простору.

Узмимо први пример:



Цео систем има  $C_2$  осу симетрије

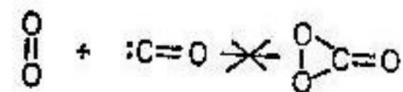


Електрони водоника и слободни електронски пар на CO учествује у реакцији, те

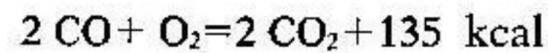
\* Сам принцип одржања симетрије има изузетан значај и обухвата све појаве у природи. Овде је дато разматрање које се првенствено односи на хемијски аспект примене ПОС.

ће симетрија орбитала у којима се они налазе бити одлучујућа за наше разматрање. У крајњем производу електрони се налазе у двама  $\sigma$ -орбиталама. Пошто се уместо изолованих орбитала може посматрати њихова линеарна комбинација\*, онда ће орбитала ниже енергије бити симетрична, а орбитала више енергије антисиметрична у односу на  $C_2$  осу. Очигледно у овој реакцији принцип одржања симетрије није испуњен и реакција ће имати високу активациону енергију. Познато је да се индустријски на високим температурама из воде и угља добива смеша  $H_2$  и CO, тзв. водени гас, који практично не садржи формалдехид.<sup>3)</sup>

На исти начин се може објаснити и стабилност CO према  $O_2$ .



упркос високој егзотермности реакције:



Но примена Принципа одржања симетрије се не исцрпљује оваквим прилазом. И прелазно стање реакције се веома често може подврћи са великим успехом разматрању на основу симетријских аргумената. Код оваквих разматрања су у првом реду битне чворне особине таласних функција (орбитала) валентних електрона молекула. (Таласне функције обавезно поседују неки елемент симетрије.)<sup>4)</sup>

На пример када посматрамо реакцију циклоадиције два незасићена једињења у прелазном стању пресудна је интеракција највише попуњене орбитале (НОМО)\*\* једног молекула и најниже непопуњене орбитале (ЛУМО)\*\* другог молекула. Уколико је таква интеракција везивног карактера реакција ће ићи. Приказаћемо  $\pi$ -електронске орбитале етилена и бутадиена (сл. 2) на основу којих је лако коментарисати резултате ниже-наведених реакција (сл. 3):

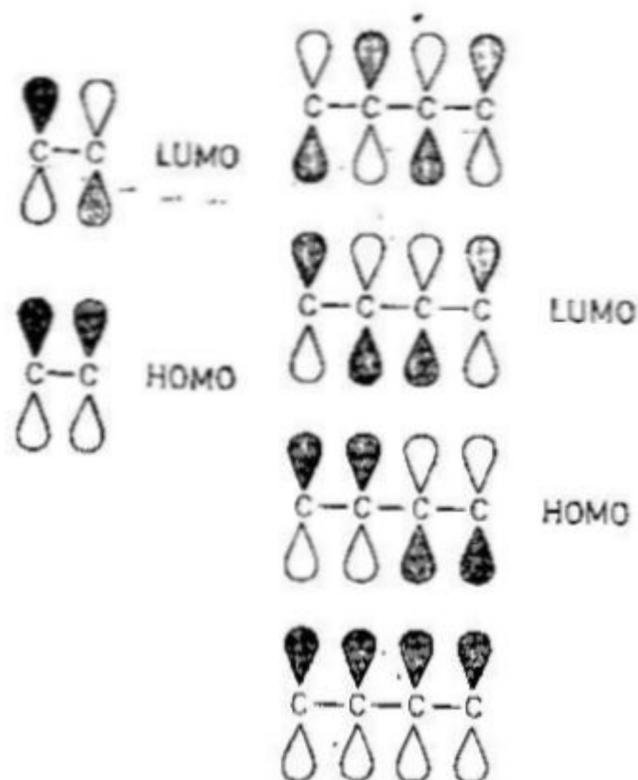
Све орбитале етилена и бутадиена које су приказане имају или равну или центар симетрије. (По правилу су стабилније оне

\* Ово је последица једног од основних принципа квантне механике — принципа суперпозиције.

Ако се неки систем (молекул) може представити са две или више таласних функција (на пр.  $\Psi_a$  и  $\Psi_b$ ), онда се потпуно еквивалентно може представити и линеарним комбинацијама тих функција (тј.  $\Psi_a + \Psi_b$  и  $\Psi_a - \Psi_b$ ).

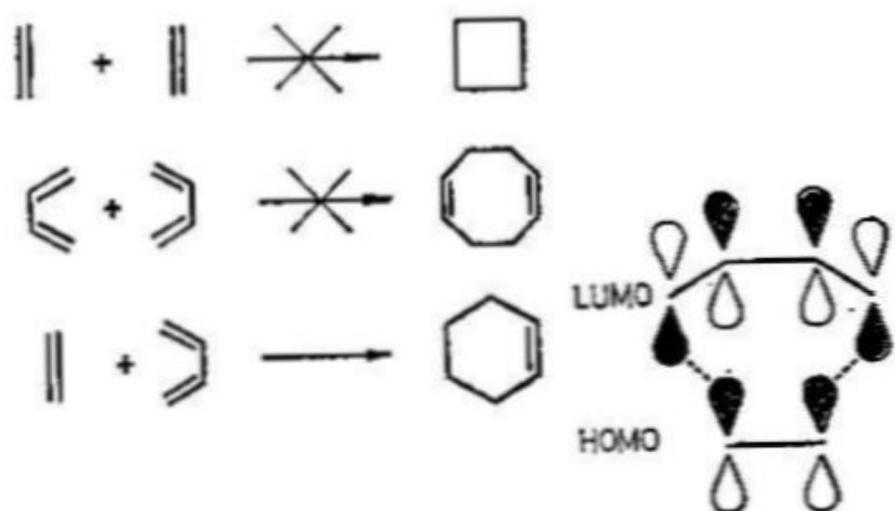
\*\* Ово су опште прихваћене скраћенице које су изведене из енглеских назива: Highest Occupied Molecular Orbital i Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

орбитале које имају мањи број промена знака у односу на раван молекула). Интеракцијом двеју орбитала настају две нове комбинације орбитала — једна везивна (ниже



Сл. 2.

енергије) и једна антивезивна (више енергије). Уколико се у интерагујућим орбиталама налазе четири електрона они ће испуњити и везивну и антивезивну орбиталу и



Сл. 3.

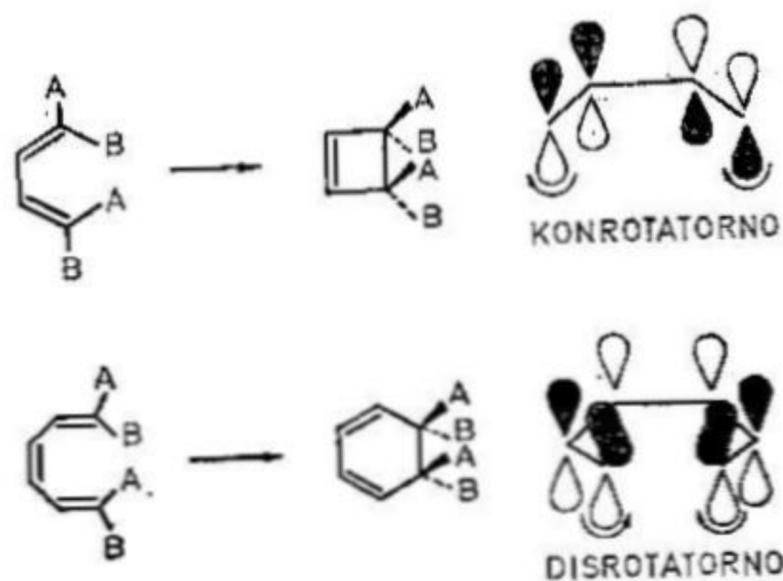
настали производ ће бити нестабилан. Но, ако у интерагујућим орбиталама има само два електрона, они ће се сместити у стабилнију нову орбиталу, те ће веза бити успостављена. То се постиже интеракцијом једне попуњене (HOMO), са 2 електрона) и једне непопуњене (LUMO, без електрона).

Да би се орбитале могле ефикасно да преклопе дајући нове везе морају HOMO са једног и LUMO са другог молекула имати исту симетрију, а и целокупно прелазно стање мора садржати заједнички елемент симетрије. Ако се пажљиво погледају схеме орбитала види се да су услови за реакцију испуњени код комбинације етилен + бутадиен, а нису испуњени код комбинација етилен+етилен и бутадиен+бутадиен (сл. 3). У

овим примерима принцип одржања симетрије (орбитала) врло ефикасно одређује могућност реакције.

С друге стране, ако постоје услови за циклизацију (интрамолекуларна) једног молекула може се са сигурношћу предвидети конфигурација производа, анализирајући симетријске и чворне особине HOMO полазног једињења.

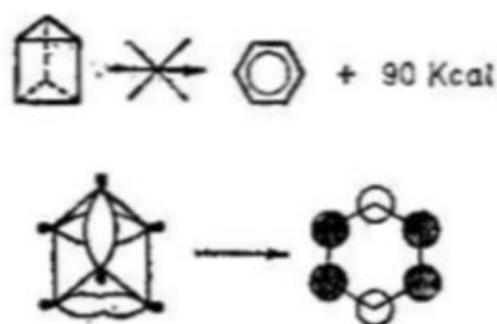
За разматрање дозвољености реакције треба узети у обзир све попуњене  $\pi$ -орбитале, док је за стереохемијски ток доминантна само највиша попуњена орбитала (HOMO). Пошто се веза између два краја молекула може остварити преклапањем делова таласне функције истог знака једноставно је проценити да ли ће циклизација ићи конротаторним или дисротаторним током. Што се тиче дозвољености, бутадиен има једну симетричну и једну антисиметричну попуњену  $\pi$ -орбиталу које корелирају са симетричном (новом)  $\sigma$ -везом и антисиметричном (новом)  $\sigma$ -везом и антисиметричном (новом)  $\sigma$ -везом и антисиметричном (новом)  $\sigma$ -везом.



Сл. 4.

метричном  $\pi$ -орбиталом етиленског типа у циклобутену. Пошто је ова  $\pi$ -орбитала антивезивна, процес је скопчан са високом енергијом активације и реакција не иде. Код хексатриена могућа је корелација попуњених  $\pi$ -орбитала са везивним орбиталама циклохексадиена и процес је дозвољен (сл. 4).

Посматрајмо супротан пример, отварање прстена (сл. 5).

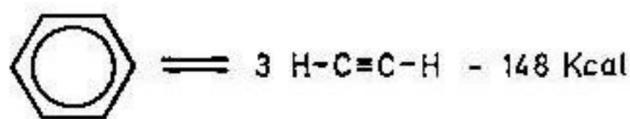


Сл. 5.

Орбитала са најнижом енергијом у призмани корелира (конротаторним и једино могућим отварањем) са антивезивном орби-

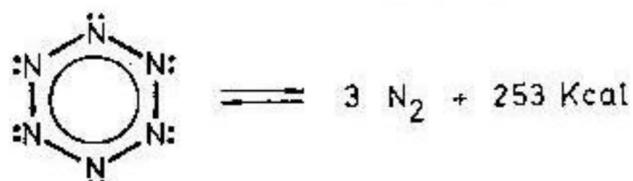
талом бензола, те цела реакција иако је енергетски повољна има високу енергију активације од 34 kcal/mol и једноступена реакција је симетријски „забрањена“. Отварање призмана у пракси иде споро и преко низа дирадикалских процеса.

С друге стране, процес



је симетријски дозвољен, али захваљујући својој високој стабилности бензол се не разлаже.

Изоелектронски молекул, циклични  $\text{N}_6$



није постојан пошто су три  $\text{N}_2$  молекула неупоредиво стабилнија, а процес разлагања је симетријски дозвољен.

$\text{N}_3$  радикал се може димеризовати у један донекле стабилни производ отвореног низа:



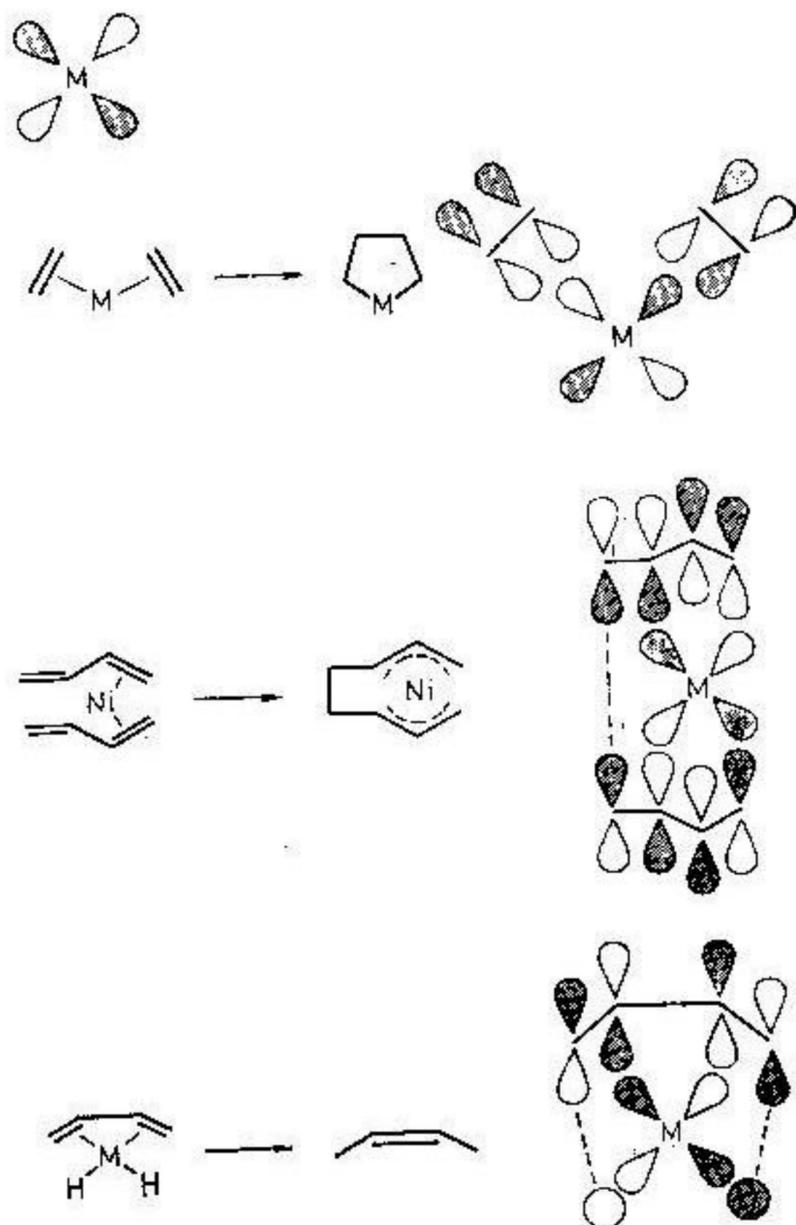
Разлагање овог  $\text{N}_6$  молекула у три  $\text{N}_2$  молекула симетријски није дозвољено, што се лако уочава пребројавањем  $\pi$ -електрона у равни окомитој на раван молекула.  $\text{N}_6$  (линеарни) молекул има 8 електрона у овој равни, док 3  $\text{N}_2$  молекула у истој равни имају свега 6 електрона.

Симетријски забрањене реакције су захвална мета каталитичких поступака. Може се показати да се деловањем металних катализатора снижава активациона енергија реакције чинећи је (реакцију) симетријски дозвољеном (сл. 6).

Као што се види (сл. 6), за дејство металних катализатора у овим реакцијама битне су симетријске особине d-орбитала метала. Интеракцијом се металом целокупно прелазно стање истина не мора постати симетрично, али се омогућава везивна интеракција између  $\pi$ -орбитала различитих симетрија. На тај начин се једноступена реакција, која је симетријски забрањена, дејством катализатора претвара у вишестепену реакцију у којој нема симетријске „забране“.

Сва правила заснована на симетрији су апроксимације. И сама симетрија представља апроксимацију засновану на апстраховању низа мање-више неважних детаља. Због тога је доста неочекивано да се чешће не јављају изузеци од ових правила. Савршену симетрију молекула нарушавају већ термалне вибрације атома и постојање изотопа.

Исто тако код разматрања симетрије се веома мало води рачуна и о стерним ефектима. Очигледно је да један тако фундаментални принцип, као што је одржавање симетрије, има велику снагу.



Сл. 6.

Огроман број резултата указује и на то да се овим методама могу разматрати и несиметрични системи, ако се руководио неким приближном симетријом у зони интеракције молекула. Ипак, као опште правило може се узети да смањење симетрије система (на пр. увођењем неког супституента) чини забрањену реакцију више дозвољеном и обрнуто.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. P. Wigner: »Symetries and Reflections«, Indiana Univ. Press, Bloomington — London, 1970.
2. R. G. Pearson: »Symetry Rules for Chemical Reactions«, Wiley-Interscience Publ., New York, London, Sidney, Toronto 1976.
3. Б. В. Њекрасов: „Општа Хемија“, Научна књига, Београд 1962.
4. R. B. Woodward, R. Hoffmann: »The Conservation of Orbital Symetry«, Verlag Chemie, GmbH — Academic Press Inc, 1970.