

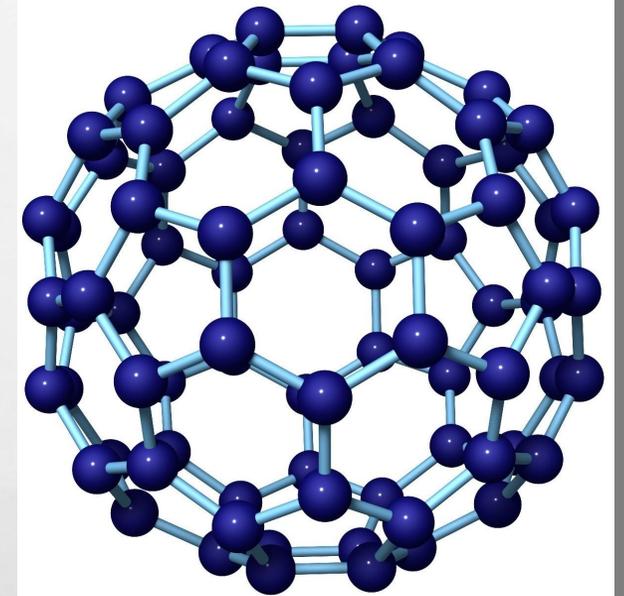
СИМЕТРИЯ В ХИМИИ

КОКОВИН НИКИТА 8А

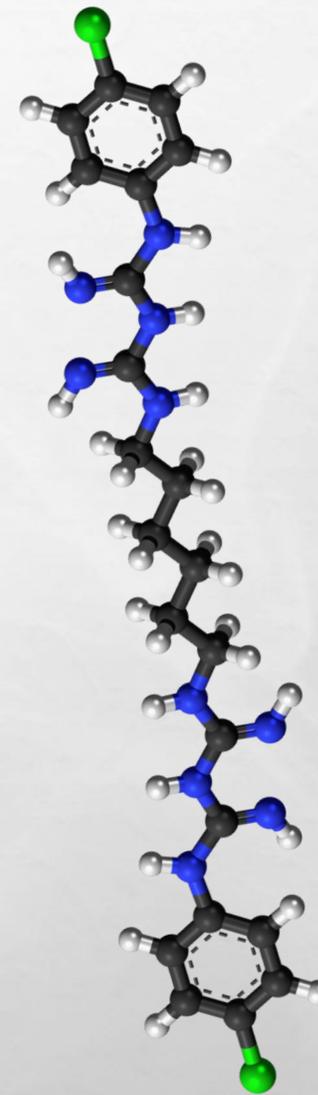


Симметрия в химии проявляется в геометрической конфигурации молекул, что сказывается на специфике физических и химических свойств молекул в изолированном состоянии, во внешнем поле и при взаимодействии с другими атомами и молекулами.

Большинство простых молекул обладает элементами пространственной симметрии равновесной конфигурации: осями симметрии, плоскостями симметрии и т. д. Так, молекула аммиака NH_3 обладает симметрией правильной треугольной пирамиды, молекула метана CH_4 – симметрией тетраэдра. У сложных молекул симметрия равновесной конфигурации в целом, как правило, отсутствует, однако приближённо сохраняется симметрия отдельных её фрагментов (локальная симметрия). Наиболее полное описание симметрии как равновесных, так и неравновесных конфигураций молекул достигается на основе представлений о т. н. динамических группах симметрии – группах, включающих не только операции пространственной симметрии ядерной конфигурации, но и операции перестановки тождественных ядер в различных конфигурациях. Например, динамическая группа симметрии для молекулы NH_3 включает также и операцию инверсии этой молекулы: переход атома N с одной стороны плоскости, образованной атомами H, на другую её сторону



Симметрия равновесной конфигурации ядер в молекуле влечёт за собой определённую симметрию волновых функций различных состояний этой молекулы, что позволяет проводить классификацию состояний по типам симметрии. Переход между двумя состояниями, связанный с поглощением или испусканием света, в зависимости от типов симметрии состояний может либо проявляться в молекулярном спектре, либо быть запрещённым, так что соответствующая этому переходу линия или полоса будет отсутствовать в спектре. Типы симметрии состояний, между которыми возможны переходы, влияют на интенсивность линий и полос, а также и на их поляризацию. Например, у гомоядерных двухатомных молекул запрещены и не проявляются в спектрах переходы между электронными состояниями одинаковой чётности, электронные волновые функции которых ведут себя одинаковым образом при операции инверсии; у молекул бензола и аналогичных соединений запрещены переходы между невырожденными электронными состояниями одного и того же типа симметрии и т. п. Правила отбора по симметрии дополняются для переходов между различными состояниями правилами отбора, связанными со спином этих состояний.



У молекул с парамагнитными центрами симметрия окружения этих центров приводит к определённому типу анизотропии g -фактора (Ланде множитель), что сказывается на структуре спектров электронного парамагнитного резонанса, тогда как у молекул, ядра атомов которых обладают ненулевым спином, симметрия отдельных локальных фрагментов ведёт к определённому типу расщепления по энергии состояний с различными проекциями ядерного спина, что сказывается на структуре спектров ядерного магнитного резонанса.

В приближённых подходах квантовой химии, использующих представление о молекулярных орбиталях, классификация по симметрии возможна не только для волновой функции молекулы в целом, но и для отдельных орбиталей. Если у равновесной конфигурации молекулы имеется плоскость симметрии, в которой лежат ядра, то все орбитали этой молекулы разбиваются на два класса: симметричные (s) и антисимметричные (p) относительно операции отражения в этой плоскости. Молекулы, у которых верхними (по энергии) занятыми орбиталями являются p -орбитали, образуют специфические классы ненасыщенных и сопряжённых соединений с характерными для них свойствами. Знание локальной симметрии отдельных фрагментов молекул и локализованных на этих фрагментах молекулярных орбиталей позволяет судить о том, какие фрагменты легче подвергаются возбуждению и сильнее меняются в ходе химических превращений, например при фотохимических реакциях.



представления о симметрии имеют важное значение при теоретическом анализе строения комплексных соединений, их свойств и поведения в различных реакциях. Теория кристаллического поля и теория поля лигандов устанавливают взаимное расположение занятых и вакантных орбиталей комплексного соединения на основе данных о его симметрии, характер и степень расщепления энергетических уровней при изменении симметрии поля лигандов. Знание одной лишь симметрии комплекса очень часто позволяет качественно судить о его свойствах.

В 1965 Р. Вудворд и Р. Хоффман выдвинули принцип сохранения орбитальной симметрии при химических реакциях, подтвержденный впоследствии обширным экспериментальным материалом и оказавший большое влияние на развитие препаративной органической химии. Этот принцип (правило Вудворда – Хоффмана) утверждает, что отдельные элементарные акты химических реакций проходят с сохранением симметрии молекулярных орбиталей, или орбитальной симметрии. Чем больше нарушается симметрия орбиталей при элементарном акте, тем труднее проходит реакция.

Учёт симметрии молекул важен при поиске и отборе веществ, используемых при создании химических лазеров и молекулярных выпрямителей, при построении моделей органических сверхпроводников, при анализе канцерогенных и фармакологически активных веществ.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

