

ตอนที่ 2

ปฏิกิริยาเพริไซคลิก  
(PERICYCLIC REACTIONS)

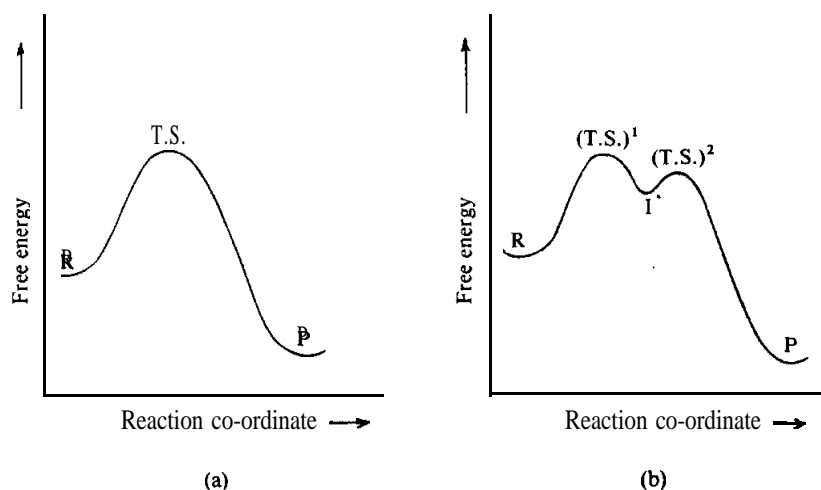
## บทที่ 5 หลักการทั่วไปของปฏิกิริยาเพริไซคลิก

### 5.1 ความรู้เบื้องต้น

#### 1. Concerted และ stepwise reactions

ปฏิกิริยาที่มีการแตกหักหรือการเกิดของพันธะมากกว่า 1 พันธะ แบ่งได้เป็น 2 ประเภทด้วยกัน ปฏิกิริยาประเภทแรกเรียกว่า concerted (หรือ multicenter) reactions เป็นปฏิกิริยาที่การเกิดหรือการแตกหักของพันธะเกิดขึ้นพร้อม ๆ กัน สารตั้งต้นเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ โดยมี transition state เพียง 1 ชนิด และไม่มีอินเทอร์มีเดียต (intermediate) รูปที่ 5.1 (a) เป็นตัวอย่างแผนผังพลังงานของ concerted reaction ประเภทคายความร้อน (exothermic)

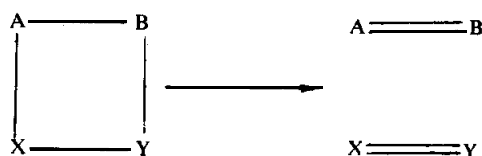
สำหรับ stepwise (หรือ non-concerted) reactions นั้น การแตกหักหรือการเกิดของพันธะจะเกิดขึ้นไม่พร้อมกัน และจะมีอินเทอร์มีเดียต 1 หรือมากกว่า 1 ชนิด อินเทอร์มีเดียตดังกล่าวนี้อาจเป็นโมเลกุลที่เสถียรที่เราสามารถแยกออกมาได้ หรืออาจเป็น species ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาและคงอยู่ในเวลาชั่วครู่เท่านั้น ถ้าอินเทอร์มีเดียตเป็นโมเลกุลที่เสถียร เพื่อความสะดวกเขามักจะพิจารณาว่าเป็นกระบวนการที่ประกอบด้วย concerted reactions ที่เกิดขึ้นต่อเนื่องกัน 2 ปฏิกิริยาดังกล่าว แต่ถ้าอินเทอร์มีเดียตที่เกิดขึ้นไม่เสถียรจะเป็น 1 ปฏิกิริยา และเกิดขึ้นเป็นขั้นตอน (stepwise) รูปที่ 5.1 (b) เป็นตัวอย่างแผนผังพลังงานของ stepwise reaction ที่มี 2 ขั้นตอน



รูปที่ 5.1 Reaction profiles ของ (a) concerted reaction ; (b) two-step reaction

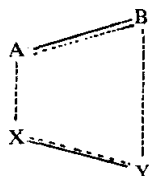
หมายเหตุ R = สารตั้งต้น ; P = สารผลิตภัณฑ์ ; T.S. = transition state ; I = อินเทอร์มีเดียต

ในการศึกษาปฏิกิริยาเพริไซคลิก (pericyclic reactions) เรามักเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาซึ่งเกิดโครงสร้างที่เป็นวง (cyclic structure) ขึ้นหรือมีการขาดของวง และมักจะเกิดมี cyclic transition state เราจะเขียนแทนปฏิกิริยาประเภทนี้เพื่อพิจารณากลไกของปฏิกิริยา (reaction mechanism) ที่จะเกิดขึ้น



กลไกแบบ concerted ในการเกิดการแตกหักของพันธะแบบ concerted ของสมการข้างต้นนั้น การแตกหักของพันธะ A—X จะขึ้นอยู่กับ การแตกหักของพันธะ B—Y โดยที่กระบวนการทั้งสองนี้จะต้องเกิดขึ้นในเวลาเดียวกัน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะไม่มีอินเทอร์มีเดียต และมี energy profile เหมือนกับรูปที่ 5.1 (a) จะเห็นว่ามี energy barrier ของ transition state ซึ่งเป็นการแตกหักบางส่วนของพันธะซิกมา A—X และ B—Y และ การเกิดบางส่วนของพันธะไพ A=B และ X=Y

พันธะซิกมาทั้ง 2 พันธะ อาจเกิดการแตกหักพร้อม ๆ กันด้วยอัตราเร็วเท่า ๆ กัน แต่พันธะทั้งสองอาจเกิดการแตกหักด้วยอัตราเร็วที่ต่างกันได้ โดยเฉพาะในกรณีที่สารตั้งต้นไม่สมมาตร (unsymmetrical) ในกรณีหลังนี้พันธะทั้งสองจะแตกหักมากน้อยต่างกัน ใน transition state ซึ่งอาจเขียนแทนได้ เช่น

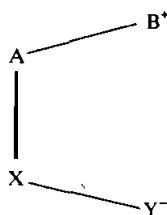


ในกรณีที่เกิดกระบวนการ concerted ที่ไม่สมมาตรนี้ transition state จะมีลักษณะบางอย่างคล้ายคลึงกับอินเทอร์มีเดียต ซึ่งเกิดขึ้นในกระบวนการของปฏิกิริยาชนิด stepwise อัตราการเกิดพันธะทั้งสองมีค่าแตกต่างกัน ทำให้ transition state มีลักษณะของ dipolar หรือ biradical อยู่ด้วย

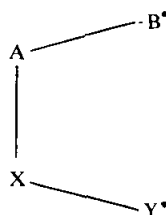
Woodward และ Hoffmann ได้ใช้คำว่า “pericyclic reactions” สำหรับปฏิกิริยาที่มี cyclic transition state และจะกล่าวถึงอีกในภายหลัง

กลไกแบบ stepwise พันธะ A—X และ B—Y อาจเกิดการแตกหักเป็น 2 ขั้นตอนที่ต่อเนื่องกัน ปฏิกิริยาจึงมีอินเทอร์มีเดียตซึ่งมีพันธะซิกมาเพียงพันธะเดียวที่แตกหักออก กรณีเช่นนี้จะมี energy profile ตามรูปที่ 5.1 (b) โดยมี 2 transition states

การเกิดการแตกหักและการเกิดของพันธะแบบ stepwise นี้ เราตรวจสอบได้จากการทดลอง อินเทอร์มีเดียตที่เกิดขึ้นจะแบ่งเป็น 2 ชนิดด้วยกัน คือ ชนิดที่มีความเป็นขั้วสูง (highly polar) และชนิดที่ไม่มีขั้ว (non-polar) ชนิดแรกนั้นเป็น zwitterion (เช่น (1) ซึ่งเป็น species ที่มีประจุบวกและลบ ชนิดหลังเป็น biradical (เช่น (2))



(1)



(2)

กรณีที่เกิดเป็น zwitterion นั้น การแตกหักของพันธะหนึ่งจะเป็นแบบ heterolytic กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นได้ดีถ้าประจุที่เกิดขึ้นมีเสถียรภาพจาก inductive หรือ mesomeric effect ถ้า zwitterion เปลี่ยนไป เมื่อเกิดพันธะ B—Y ตามเดิมก็จะได้สารตั้งต้นดั้งเดิม แต่ zwitterion อาจเกิดกระบวนการอื่น เช่น พันธะ A—X เกิดแตกหัก หรือทำปฏิกิริยากับ species อื่นที่มีอยู่

ส่วนกรณีที่เกิดเป็น biradical นั้น การแตกหักของพันธะหนึ่งจะเป็นแบบ homolytic ทำให้ได้อินเทอร์มีเดียตเป็น biradical กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นได้ดี ถ้าเรดิคัล (radical) ที่แยกกันทั้งสองมีเสถียรภาพโดยการ delocalization และ biradical ที่เกิดขึ้นอาจกลับไปเป็นสารตั้งต้นหรือเกิดกระบวนการอื่นได้เช่นเดียวกัน

## 2. ออร์บิทัลอะตอมและออร์บิทัลโมเลกุล

wave functions ของออร์บิทัลโมเลกุล (molecular orbital) ซึ่งเกิดขึ้นจากการเหลื่อมซ้อน (overlap) ของออร์บิทัลอะตอม (atomic orbital) 2 ออร์บิทัล (หรือมากกว่า) เราสามารถแสดงได้โดย Linear Combination of Atomic Orbitals (L.C.A.O.) ฉะนั้น พันธะ  $\sigma$  หรือพันธะ  $\pi$  ที่เกิดขึ้นจากการเหลื่อมซ้อนกันของออร์บิทัลอะตอม 2 ออร์บิทัลจะเขียนได้เป็น

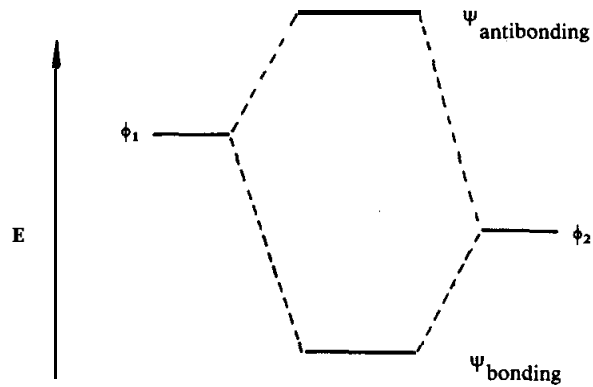
$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

ในที่นี้  $\Psi$  เป็น wave function ของพันธะ

$\phi_1$  และ  $\phi_2$  เป็น wave functions ของออร์บิทัลอะตอม 2 ออร์บิทัล

$c_1$  และ  $c_2$  เป็นสัมประสิทธิ์ (coefficient) ที่แสดงให้ทราบว่า  $\phi_1$  และ  $\phi_2$  (ตามลำดับ) มีบทบาทต่อการเกิด wave function ใหม่มากน้อยเพียงใด

ปฏิสัมพันธ์ (interaction) ของออร์บิทัลอะตอม 2 ออร์บิทัล จะต้องได้ออร์บิทัลโมเลกุลจำนวนเท่ากันคือ 2 ออร์บิทัล ซึ่งออร์บิทัลโมเลกุลหนึ่งจะมีพลังงานต่ำกว่าทั้ง  $\phi_1$  และ  $\phi_2$  และอีกออร์บิทัลโมเลกุลหนึ่งจะมีพลังงานสูงกว่าทั้ง  $\phi_1$  และ  $\phi_2$  ออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำสุดจะแสดงด้วย wave function ซึ่งมี  $c_1$  และ  $c_2$  เป็นบวกทั้งคู่ (หรือลบทั้งคู่) เป็น bonding combination ของ  $\phi_1$  และ  $\phi_2$  ส่วนออร์บิทัลโมเลกุลที่มีพลังงานสูงสุดจะแสดงด้วย wave function ซึ่งค่า  $c_1$  และ  $c_2$  จะมีเครื่องหมายตรงกันข้าม กรณีนี้จะเป็น antibonding combination ของ  $\phi_1$  และ  $\phi_2$

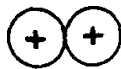


$$\psi_{\text{bonding}} = (\pm)c_1\phi_1 + (\pm)c_2\phi_2 \quad (\sigma \text{ หรือ } \pi)$$

$$\psi_{\text{antibonding}} = (\pm)c_1\phi_1 + (\mp)c_2\phi_2 \quad (\sigma^* \text{ หรือ } \pi^*)$$

$$E_{\psi_{\text{bonding}}} < E_{\psi_{\text{antibonding}}}$$

เราอาจจะเขียนแทนออร์บิทัลโมเลกุลด้วยภาพได้ดังนี้  
กรณีที่เกิดจากออร์บิทัลอะตอม s จำนวน 2 ออร์บิทัล



$\sigma$ -bonding

$\sigma$ -antibonding ( $\sigma^*$ )

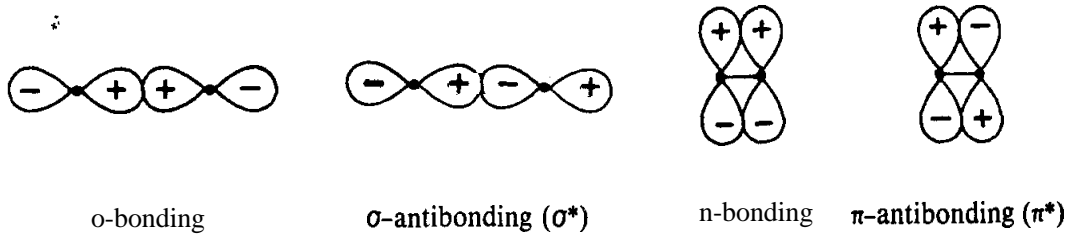
กรณีที่เกิดจากออร์บิทัลอะตอม s และ p อย่างละ 1 ออร์บิทัล



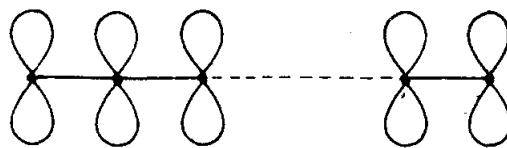
$\sigma$ -bonding

$\sigma$ -antibonding ( $\sigma^*$ )

กรณีที่เกิดจากออร์บิทัลอะตอม p จำนวน 2 ออร์บิทัล



กรณีที่มีออร์บิทัล p อยู่มากกว่า 2 คาร์บอนอะตอม คือ



wave function ของออร์บิทัลโมเลกุลซึ่งเกิดจากการ delocalization ของอิเล็กตรอนใน p ออร์บิทัลเหล่านี้ เราจะแสดงได้โดย L.C.A.O. เช่นกัน

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + \dots + c_n\phi_n$$

ถ้ามี p ออร์บิทัล จำนวน n ออร์บิทัล เราจะได้ออร์บิทัลโมเลกุลจำนวน n ออร์บิทัลด้วยกัน

$$\Psi_1 = c_{11}\phi_1 + c_{21}\phi_2 + c_{31}\phi_3 + \dots + c_{n1}\phi_n$$

$$\Psi_2 = c_{12}\phi_1 + c_{22}\phi_2 + c_{32}\phi_3 + \dots + c_{n2}\phi_n$$

.....

$$\Psi_n = c_{1n}\phi_1 + c_{2n}\phi_2 + c_{3n}\phi_3 + \dots + c_{nn}\phi_n$$

บทบาท (contribution) ของแต่ละออร์บิทัลอะตอมที่ให้ต่อออร์บิทัลโมเลกุลได้นั้น เราดูได้จากเครื่องหมายและขนาดของสัมประสิทธิ์ c ของออร์บิทัลอะตอมใน wave function ของออร์บิทัลโมเลกุลนั้น สำหรับค่าสัมประสิทธิ์นี้ เราคำนวณหาได้โดยยึดหลักว่าพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลจะต้องมีค่าต่ำสุด และโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนตัวหนึ่ง ซึ่งมี wave function  $\Psi$  ในที่ว่างทั้งหมดจะต้องเท่ากับ 1 สำหรับวิธีการคำนวณให้ดูหนังสือ

ของ J.D. Roberts, Notes on Molecular Orbital Calculations, Benjamin, New York, 1962.

การใช้วิธีการโดยประมาณ (approximate treatment) เช่นนี้ ผู้ริเริ่มเป็นคนแรกคือ E. Hückel (ค.ศ. 1931) ทำให้ได้ค่าพลังงานของออร์บิทัลอิเล็กตรอน (1 ตัว) ในแต่ละออร์บิทัลโมเลกุล และได้ค่าสัมประสิทธิ์ของออร์บิทัลอะตอมและ wave functions ค่าพลังงานจะไม่ใช้ค่าหน่วยสัมบูรณ์ (absolute units) แต่จะอยู่ในรูป (term) ของค่าคงที่ 2 ตัว คือ  $\alpha$  และ  $\beta$

$$E = \alpha + m\beta$$

ในที่นี้  $\alpha$  เป็นพลังงานของออร์บิทัลอิเล็กตรอน 1 ตัว ซึ่งอยู่ประจำ (localized) ในออร์บิทัลอะตอม 2p ของคาร์บอน (เรียกว่า Coulomb integral)

$\beta$  เป็นพลังงานของ interaction ของ  $\pi$ -type ระหว่างออร์บิทัล 2p ที่อยู่ติดกัน (เรียกว่า Resonance integral)

ทั้ง  $\alpha$  และ  $\beta$  เป็น negative energy quantities (เทียบกับออร์บิทัลที่อนันต์ (infinity)) ฉะนั้น  $E = \alpha + \beta$  จะมีพลังงานต่ำกว่า  $E = \alpha - \beta$

สำหรับ linear polyene ซึ่งมีอยู่ n อะตอม

$$m(\text{สำหรับออร์บิทัลโมเลกุลที่ } j) = 2 \cos \frac{j\pi}{(n+1)}$$

ในที่นี้  $j = 1, 2, 3, \dots, n$

$$\text{ฉะนั้นจะได้ } E_j = \alpha + (2 \cos \frac{j\pi}{n+1})\beta \quad \dots\dots\dots(1)$$

สัมประสิทธิ์ซึ่งเป็นของออร์บิทัลอะตอมในออร์บิทัลโมเลกุลที่ j เราคำนวณได้ดังนี้

$$c_{rj} = \left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \frac{rj\pi}{n+1} \quad \dots\dots\dots(2)$$

ในที่นี้  $c_{rj}$  เป็นสัมประสิทธิ์ของออร์บิทัลอะตอมที่ r ในออร์บิทัลโมเลกุลที่ j

ตัวอย่างการหาพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุล  $\pi$  และ wave functions

(1) เอธิลีน

จากสมการที่ (1) และ (2) เราสามารถคำนวณหาพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุล  $\pi$  ( $\pi$ -molecular orbitals) ทั้งสองของเอธิลีน และ wave functions ได้ดังนี้

$$\text{จาก } E_j = \alpha + (2 \cos \frac{j\pi}{n+1})\beta$$



จะได้ว่า  $E_1 = \alpha + (2 \cos \frac{\pi}{3})\beta$   
 $= \alpha + (2 \times \frac{1}{2})\beta$   
 $= \alpha + \beta$  (bonding)

และ  $E_2 = \alpha + (2 \cos \frac{2\pi}{3})\beta$   
 $= \alpha + \{ 2 (-\cos \frac{\pi}{3}) \}\beta$   
 $= \alpha + \{ 2 (-\frac{1}{2}) \}\beta$   
 $= \alpha - \beta$  (antibonding)

จาก  $c_{rj} = \left( \frac{2}{n+1} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \frac{rj\pi}{n+1}$

จะได้ว่า  $c_{11} = \left( \frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \frac{\pi}{3}$   
 $= \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.71$

และ  $c_{21} = \left( \frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \frac{2\pi}{3}$   
 $= \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.71$

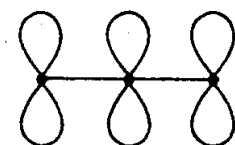
ฉะนั้น  $\psi_1 = 0.71\phi_1 + 0.71\phi_2$  หรือ  $0.71(\phi_1 + \phi_2)$  (bonding)

ทำนองเดียวกัน  $c_{12} = \left( \frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \frac{2\pi}{3}$   
 $= \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.71$

และ  $c_{22} = \left( \frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \frac{4\pi}{3}$   
 $= \frac{-1}{\sqrt{2}} = -0.71$

ฉะนั้น  $\psi_2 = 0.71\phi_1 - 0.71\phi_2$  หรือ  $0.71(\phi_1 - \phi_2)$  (antibonding)

(2) 2-Propenyl system



2-propenyl หรือ allyl system มีออร์บิทัลโมเลกุล  $\pi$  อยู่ 3 ออร์บิทัล เราหาพลังงาน และ wave functions ของระบบนี้ได้ดังนี้

จาก 
$$E_j = \alpha + \left( 2 \cos \frac{j\pi}{n+1} \right) \beta$$

$$E_1 = \alpha + \left( 2 \cos \frac{\pi}{4} \right) \beta$$

$$= \alpha + 1.414 \beta$$

$$E_2 = \alpha + \left( 2 \cos \frac{2\pi}{4} \right) \beta$$

a

$$E_3 = \alpha + \left( 2 \cos \frac{3\pi}{4} \right) \beta$$

$$= \alpha - 1.414 \beta$$

จาก 
$$c_{rj} = \left( \frac{2}{n+1} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \frac{rj\pi}{n+1}$$

$$c_{11} = \left( \frac{2}{4} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{\pi}{4}$$

$$= \frac{1}{2} = 0.50$$

$$c_{21} = \left( \frac{2}{4} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \frac{2\pi}{4}$$

$$= \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}} = 0.71$$

$$c_{31} = \left(\frac{2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \frac{3\pi}{4}$$

$$= \frac{1}{2} = 0.50$$

ฉะนั้น  $\Psi_1 = 0.50\phi_1 + 0.71\phi_2 + 0.50\phi_3$

$$c_{12} = \left(\frac{2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \frac{2\pi}{4}$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{2}} = 0.71$$

$$c_{22} = \left(\frac{2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \frac{4\pi}{4}$$

$$= 0$$

$$c_{32} = \left(\frac{2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \frac{6\pi}{4}$$

$$= -\frac{1}{\frac{1}{2}} = -0.71$$

น A u  $\Psi_2 = 0.7141 - 0.7143$  หรือ  $0.71(\phi_1 - \phi_3)$

$$c_{13} = \left(\frac{2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \frac{3\pi}{4}$$

$$= \frac{1}{2} = 0.50$$

$$c_{23} = \left(\frac{2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \frac{6\pi}{4}$$

$$= -\frac{1}{\frac{1}{2}} = -0.71$$

$$c_{33} = \left(\frac{2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \frac{9\pi}{4}$$

$$= \frac{1}{2} = 0.50$$

ฉะนั้น  $\Psi_3 = 0.50\phi_1 - 0.71\phi_2 + 0.50\phi_3$

### (3) 1, 3-Butadiene

จากตัวอย่างทั้ง 2 ตัวอย่างข้างต้น เราสามารถหาพลังงานและ wave functions ของออร์บิทัลโมเลกุล  $\pi$  ทั้ง 4 ออร์บิทัลของ 1,3-butadiene ได้ดังนี้ (ให้ลองคำนวณโดยใช้ตัวอย่างข้างต้นเป็นแนวทาง)

$$E_1 = \alpha + 1.618 \beta$$

$$E_2 = \alpha + 0.618 \beta$$

$$E_3 = \alpha - 0.618 \beta$$

$$E_4 = \alpha - 1.618 \beta$$

$$\psi_1 = 0.37\phi_1 + 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 + 0.37\phi_4$$

$$\psi_2 = 0.60\phi_1 + 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 - 0.60\phi_4$$

$$\psi_3 = 0.60\phi_1 - 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 + 0.60\phi_4$$

$$\psi_4 = 0.37\phi_1 - 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 - 0.37\phi_4$$

ถ้าพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลมีค่าน้อยกว่า  $\alpha$  ออร์บิทัลโมเลกุลนั้นจะเป็นชนิด bonding เช่น กรณี  $\psi_1$  และ  $\psi_2$  ของ 1,3-butadiene (คือ  $E_1 = \alpha + 1.618$  และ  $E_2 = \alpha + 0.618\beta$ ) แต่ถ้าพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลมีค่ามากกว่า  $\alpha$  ออร์บิทัลโมเลกุลนั้นจะเป็นชนิด antibonding เช่น กรณี  $\psi_3$  และ  $\psi_4$  ของ 1,3-butadiene (คือ  $E_3 = \alpha - 0.618\beta$  และ  $E_4 = \alpha - 1.618\beta$ ) ขอให้ระลึกไว้ด้วยว่า  $\alpha$  และ  $\beta$  เป็นปริมาณพลังงานที่มีค่าเป็นลบ เมื่อเทียบกับอิเล็กตรอนที่อนันต์ สำหรับกรณีของออร์บิทัลโมเลกุลของ 2-propenyl system นั้น เราจึงบอกได้ว่า  $\psi_1$  เป็นออร์บิทัลโมเลกุลชนิด bonding (คือ  $E_1 = \alpha + 1.414\beta$ ,  $E_1$  จึงมีค่าน้อยกว่า  $\alpha$ ) และ  $\psi_3$  เป็นออร์บิทัลโมเลกุลชนิด antibonding (คือ  $E_3 = \alpha - 1.414\beta$ ,  $E_3$  จึงมีค่ามากกว่า  $\alpha$ )

สัมประสิทธิ์ของออร์บิทัลอะตอมต่าง ๆ ใน wave functions ของออร์บิทัลโมเลกุล จะทำให้เราทราบข้อมูลดังต่อไปนี้

(1) ขนาดของการมีบทบาท (contribution) ของออร์บิทัลอะตอมต่าง ๆ ในออร์บิทัลโมเลกุล

(2) การมี bonding หรือ antibonding หรือ nonbonding ระหว่างอะตอม 2 อะตอมที่อยู่ติดกัน

(3) การมีและตำแหน่งของ nodes

เพื่อความเข้าใจจะขอยก  $\psi_2$  ของ 1,3-butadiene มาเป็นตัวอย่าง จากข้อมูลที่คำนวณมาได้ เราจะเห็นว่า  $\psi_2$  ของ 1,3-butadiene มีลักษณะดังต่อไปนี้

(1)  $\phi_1$  และ  $\phi_4$  มีบทบาทในออร์บิทัลโมเลกุล  $\psi_2$  มากกว่า  $\phi_2$  และ  $\phi_3$  เพราะ  $|c_1|$  และ  $|c_4|$  มีค่ามากกว่า  $|c_2|$  และ  $|c_3|$

(2) จะมี bonding ระหว่าง  $C_1$  กับ  $C_2$  และระหว่าง  $C_3$  กับ  $C_4$  เพราะ  $c_1$  และ  $c_2$  ต่างก็เป็นบวกทั้งคู่ และ  $c_3$  และ  $c_4$  ต่างก็เป็นลบทั้งคู่ ส่วนระหว่าง  $C_2$  และ  $C_3$  จะมี antibonding เพราะ  $c_2$  และ  $c_3$  มีเครื่องหมายต่างกัน

(3) มี node (หรือการเปลี่ยนแปลงของ phase ใน wave function) จำนวน 1 node ระหว่าง  $C_2$  และ  $C_3$

สำหรับกรณีของ 2-propenyl system นั้น  $\psi_2$  จะเป็นออร์บิทัลโมเลกุลชนิด non-bonding ออร์บิทัลอะตอม  $\phi_2$  ของออร์บิทัลโมเลกุลนี้จะไม่มีส่วนต่อ wave function เพราะ  $c_2 = 0$  และจะมี node ที่  $C_2$  ระหว่าง  $C_1$  กับ  $C_2$  และ  $C_2$  กับ  $C_3$  จะเป็น nonbonding อิเล็กตรอนที่อยู่ในออร์บิทัลนี้จะมีพลังงานเช่นเดียวกับอิเล็กตรอนที่อยู่ในออร์บิทัลอะตอม 2p ตามปกติ คือ  $\alpha$

จาก wave functions เราพอจะบอกได้ว่า แต่ละออร์บิทัลโมเลกุลจะมี nodes อยู่จำนวนเท่าใด เช่น กรณีของ 1,3-butadiene นั้น จะเป็นดังนี้

$\psi_1$  ไม่มี node

$\psi_2$  มี 1 node ระหว่าง  $C_2$  กับ  $C_3$

$\psi_3$  มี 2 nodes โดย node แรกอยู่ระหว่าง  $C_1$  กับ  $C_2$  และ node ที่สองอยู่ระหว่าง  $C_3$  และ  $C_4$

$\psi_4$  มี 3 nodes โดยแต่ละ node อยู่ระหว่างอะตอมที่อยู่ติดกันแต่ละคู่

ส่วน 2-propenyl system นั้น จะมี nodes ดังนี้

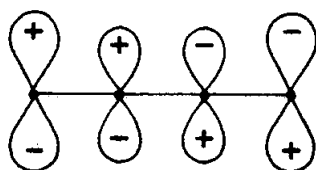
$\psi_1$  ไม่มี node

$\psi_2$  มี 1 node ที่  $C_2$

$\psi_3$  มี 2 nodes โดยแต่ละ node อยู่ระหว่างอะตอมที่อยู่ติดกันแต่ละคู่

ข้อสังเกตประการหนึ่งก็คือ ภายในระบบใดระบบหนึ่ง จะเห็นว่าเมื่อมีจำนวน nodes มากขึ้น พลังงานก็จะสูงขึ้นตามไปด้วย

เราสามารถเขียนออร์บิทัลโมเลกุล  $\pi$  เป็นรูปเพื่อให้สามารถเห็นและเข้าใจได้ง่ายขึ้น จะขอยกตัวอย่างกรณี  $\psi_2$  ของ 1,3-butadiene เราเขียนได้ดังนี้

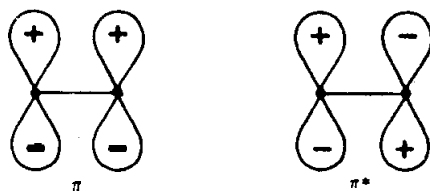


$\psi_2$

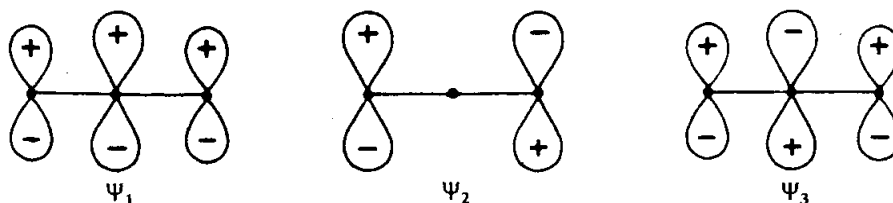
ออร์บิทัลอะตอมที่  $C_1$  และ  $C_4$  (คือ  $\phi_1$  และ  $\phi_4$ ) จะมีขนาดใหญ่กว่าออร์บิทัลอะตอมที่  $C_2$  และ  $C_3$  (คือ  $\phi_2$  และ  $\phi_3$ ) เพราะสัมประสิทธิ์ของ  $\phi_1$  และ  $\phi_4$  มีค่ามากกว่าสัมประสิทธิ์ของ  $\phi_2$  และ  $\phi_3$  (โดยไม่ต้องคำนึงถึงเครื่องหมายหน้าตัวเลขของสัมประสิทธิ์) สำหรับเครื่องหมายที่เขียนกำกับออร์บิทัลอะตอมทั้ง 4 นั้น เป็นไปตามเครื่องหมายของ wave function

จากตัวอย่างข้างต้น เราสามารถเขียนรูปของออร์บิทัลโมเลกุล  $\pi$  ของเอทิลีน 2-propenyl system และ 1,3-butadiene (ที่เหนือ) ได้ดังนี้

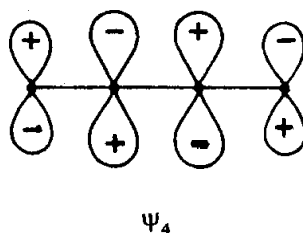
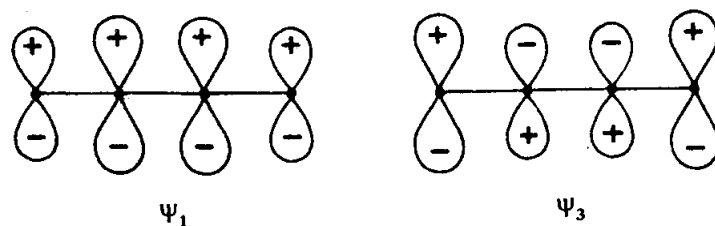
เอทิลีน



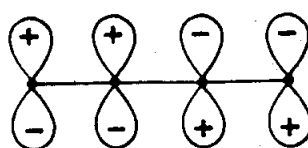
2-Propenyl system



1,3-Butadiene



สำหรับการวิเคราะห์การอนุรักษ์สมมาตรของออร์บิทัล (conservation of orbital symmetry จะกล่าวต่อไปภายหลัง) ในปฏิกิริยาเคมี เรามักไม่สนใจว่าออร์บิทัลอะตอมแต่ละออร์บิทัลจะมีบทบาทต่อ wave function มากน้อยไปกว่ากันเพียงใด หรือกล่าวอีกอย่างหนึ่งว่า เรามักไม่สนใจว่าขนาดของสัมประสิทธิ์ของออร์บิทัลอะตอมต่าง ๆ จะมีค่าต่างกันอย่างไร หรือไม่ แต่สิ่งที่เราสนใจก็คือความสัมพันธ์ระหว่าง phase ระหว่างออร์บิทัลอะตอมต่าง ๆ ในแต่ละออร์บิทัลโมเลกุล และสมบัติของ node ของออร์บิทัลโมเลกุล ฉะนั้นตั้งแต่นี้ต่อไป การวาดรูปออร์บิทัลอะตอมต่าง ๆ ของออร์บิทัลโมเลกุลจะวาดให้มีขนาดเท่า ๆ กัน เช่น  $\psi_2$  ของ 1,3-butadiene จะเขียนดังนี้



ในบางครั้ง การเขียนรูปแสดงออร์บิทัลโมเลกุล อาจทำให้เสียเวลา จึงมีวิธีเขียนที่ง่ายขึ้น เช่น เขียนโดยใช้เครื่องหมาย + และ - ตัวอย่างเช่น  $\psi_2$  ของ 1,3-butadiene จะเป็น ++ -- เครื่องหมายนี้จะแสดง phase สัมพัทธ์ของ lobe บนของออร์บิทัลอะตอมของ  $\psi_2$

และยังแสดงให้เห็นว่ามี bonding และ antibonding ที่ได้ รวมทั้งตำแหน่งของ node ทำนองเดียวกัน เราสามารถเขียน  $\psi_2$  ของ 2-propenyl system ได้เป็น  $+0-$  สำหรับ linear polyenes ที่มี  $C_2$  ถึง  $C_8$  จะมีออร์บิทัลโมเลกุล  $\pi$  ดังแสดงในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1  $\pi$ -Molecular orbitals ของ linear polyenes ที่มีจำนวนคาร์บอน 2 ถึง 8 อะตอม

No. of carbon atoms in polyene	Wave function	Energy
$C_2$	$\psi_2$ + -	$\alpha - \beta$
	$\psi_1$ + +	$\alpha + \beta$
$C_3$	$\psi_3$ + - +	$a - 1.414\beta$
	$\psi_2$ + 0 -	$a$
	$\psi_1$ + + t	$a + 1.414\beta$
$C_4$	$\psi_4$ + - + -	$a - 1.618\beta$
	$\psi_3$ + - - +	$\alpha - 0.618\beta$
	$\psi_2$ + + - -	$a + 0.618\beta$
	$\psi_1$ + + + +	$a + 1.618\beta$
$C_5$	$\psi_5$ + - + - +	$a - 1.732\beta$
	$\psi_4$ + - 0 + -	$\alpha - \beta$
	$\psi_3$ + 0 - 0 +	$a$
	$\psi_2$ + + 0 - -	$\alpha + \beta$
	$\psi_1$ + + + + +	$a + 1.732\beta$
$C_6$	$\psi_6$ + - + - + -	$a - 1.802\beta$
	$\psi_5$ t - + + - +	$a - 1.247\beta$
	$\psi_4$ + - - + + -	$a - 0.445\beta$
	$\psi_3$ t t - - t t	$a t 0.445\beta$
	$\psi_2$ + + + - - -	$a + 1.247\beta$
	$\psi_1$ t t t t + t	$a t 1.802\beta$
$C_7$	$\psi_7$ t - t - t - t	$K - 1.848\beta$
	$\psi_6$ + - + 0 - + -	$a - 1.414\beta$
	$\psi_5$ + - - t - - t	$a - 0.765\beta$
	$\psi_4$ + 0 - 0 + 0 -	$a$
	$\psi_3$ + + - - - + +	$a t 0.765\beta$
	$\psi_2$ + + + 0 - - -	$a t 1.414\beta$
	$\psi_1$ + + + t t t t	$a + 1.848\beta$
$C_8$	$\psi_8$ + - + - + - + -	$a - 1.879\beta$
	$\psi_7$ + - t - - + - t	$a - 1.532\beta$
	$\psi_6$ + - 0 + - 0 + -	$a - 4$
	$\psi_5$ t - - t + - - +	$a - 0.347\beta$
	$\psi_4$ + + - - + + - -	$a t 0.347\beta$
	$\psi_3$ + + 0 - - 0 + +	$\alpha + \beta$
	$\psi_2$ + + + + - - - -	$a t 1.532\beta$
	$\psi_1$ t t t t t t t t	$a t 1.879\beta$



ความแตกต่างที่สำคัญระหว่าง bonding และ antibonding orbitals ก็คือ สมมาตร (symmetry) เช่น ออร์บิทัล  $\sigma$  ของ C-C จะเป็น symmetric (S) เมื่อเทียบกับระนาบที่ตั้งฉากกับแกนของพันธะ แต่ออร์บิทัล  $\sigma^*$  จะเป็น antisymmetric (A)

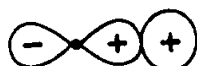


$\sigma$  (C-C)



$\sigma^*$  (C-C)

สำหรับพันธะ  $\sigma$  ของ C-H ก็พิจารณาทำนองเดียวกัน กรณีนี้ p ออร์บิทัลของคาร์บอนเกิดปฏิสัมพันธ์กับ s ออร์บิทัลของไฮโดรเจน



$\sigma$ (C-H)



$\sigma^*$ (C-H)

p ออร์บิทัลของคาร์บอนทั้ง 2 อะตอมอาจเกิดปฏิสัมพันธ์กันได้  $\pi$  bonding และ  $\pi^*$  antibonding orbitals และใช้เครื่องหมายแสดงทำนองเดียวกับที่กล่าวมาข้างต้น



$\pi$ (C=C)

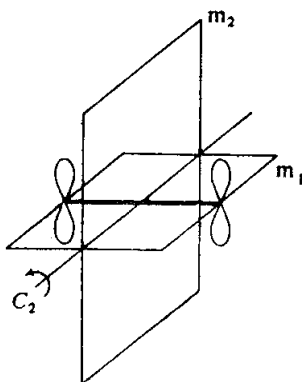


$\pi^*$ (C=C)

กรณีนี้จะมีความแตกต่างกันในแง่ของสมมาตรเช่นเดียวกัน ระบบ  $\pi$  ทุกระบบจะมี plane of symmetry ( $m_1$ )<sup>\*</sup> ตัด p ออร์บิทัลซึ่งจะได้ antisymmetric และมีอีก plane of symmetry

<sup>\*</sup> plane of symmetry ปรกติใช้สัญลักษณ์  $\sigma$  หรือ  $m$  แต่ในกรณีนี้จะใช้สัญลักษณ์เป็น  $m$

( $m_2$ ) ซึ่งตั้งฉากกับพันธะ C-C นอกจากนี้ยังมี two-fold axis of symmetry ( $C_2$ ) ผ่านระหว่างพันธะ C—C และตั้งฉากกับพันธะนี้ด้วย กรณีนี้  $\pi$  ออร์บิทัลจะ symmetric และ  $\pi^*$  ออร์บิทัล



จะ antisymmetric เมื่อเทียบกับ  $m_2$  แต่ถ้าเทียบกับ  $C_2$  แล้ว  $\pi$  ออร์บิทัลจะเป็น antisymmetric และ  $\pi^*$  ออร์บิทัลจะ symmetric ฉะนั้น ในการที่จะกล่าวถึงออร์บิทัลใดเป็น symmetric หรือ antisymmetric นั้น จะต้องระบุว่าเทียบกับ  $m$  หรือ  $C_2$

## 5.2 ลักษณะทั่วไปของปฏิกิริยาเพริไซคลิก

transition state complex ของปฏิกิริยาใดปฏิกิริยาหนึ่งจะมีลักษณะเฉพาะของโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) สำหรับปฏิกิริยานั้น ๆ แต่อย่างไรก็ตาม ในปฏิกิริยาใน series หนึ่ง ๆ จะมีลักษณะของ stereo-electronic ที่คล้ายคลึงกับแต่ละ transition state ที่แสดงลักษณะเฉพาะของแต่ละกระบวนการใน series ของปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาประเภท  $S_N2$  ทั้งหมดของอัลคิลเฮไลด์ (alkyl halides) มีความคล้ายคลึงกันในเรื่องการจัดวางทางเรขาคณิต (geometrical disposition) ของนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile), ศูนย์กลางที่ขาดอิเล็กตรอน (electron deficient center) และหมู่ที่หลุดออกไป (leaving group) รวมทั้งการกระจายของประจุในระหว่างหมู่ต่าง ๆ นี้ใน activated complex ในปฏิกิริยาใน series อื่น จะไม่มีสิ่งต่าง ๆ ที่คล้ายคลึงกันเช่นนี้ และสิ่งที่จะเชื่อมโยงระหว่าง 2 กระบวนการจึงมีเพียงลักษณะใหญ่ ๆ บางประการเท่านั้น เช่น การแยกกันของประจุ หรือการกระจายของประจุ

เราอาจแบ่งประเภทของ transition state ในปฏิกิริยาเคมีอย่างกว้าง ๆ ได้ 3 ประเภท คือ

- (1) ประเภทมีขั้ว (polar) transition state จะมีการแยกหรือการกระจายของประจุ
- (2) ประเภทฟรีเรดิคัล (free radical) กรณีนี้จะมีการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ไม่เข้าคู่กัน (unpaired electrons)
- (3) ประเภท isopolar กรณีนี้ transition state จะไม่เป็นทั้งประเภทมีขั้วและฟรีเรดิคัล

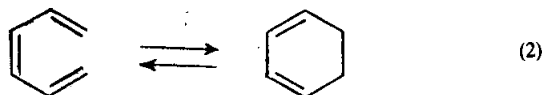
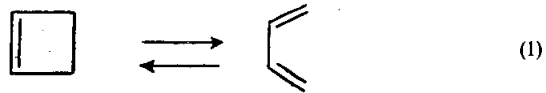
ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ที่สำคัญประเภทหนึ่งซึ่งต่างไปจากปฏิกิริยาประเภทไอออนิกหรือฟรีเรดิคัล คือ ไม่ค่อยจะเกิดการแปรเปลี่ยนไป (เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาทั้ง 2 ประเภท) เมื่อเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลาย เมื่อมีสารทำให้เกิดเรดิคัล หรือเมื่อมีสารที่จับเรดิคัลอยู่ หรือเมื่อมีอะตอมอิเล็กโตรฟิลิก (electrophilic) หรือนิวคลีโอฟิลิก (nucleophilic) อยู่ด้วย ปฏิกิริยาประเภทนี้จะไม่มกลไกที่มีอินเทอร์มีเดียตชนิดไอออนิกหรือฟรีเรดิคัลที่เห็นได้อย่างแน่ชัด แต่การเกิดปฏิกิริยาที่การแตกหักหรือการเกิดพันธะโคเวเลนต์ตั้งแต่ 2 พันธะขึ้นไปเกิดขึ้นอย่างทันทีพร้อม ๆ กัน หรือเรียกว่าแบบ concerted และมักจะได้สารผลิตภัณฑ์ที่ stereospecific ปฏิกิริยาประเภทนี้โดยทั่วไป จะมี transition state เป็นแบบ isopolar ตัวอย่างได้แก่ ปฏิกิริยา Diels-Alder, Cope และ Claisen rearrangements ปฏิกิริยาที่ยกตัวอย่างมานี้ความจริงเป็นส่วนหนึ่งของปฏิกิริยาประเภทที่เรียกว่าปฏิกิริยาเพริไซคลิก ซึ่งปฏิกิริยานี้จะมีลักษณะอื่นเพิ่มเติมอีกดังนี้

- (1) จะต้องมีความไม่อิ่มตัว (unsaturation) ในโมเลกุลของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์อย่างใดอย่างหนึ่งเป็นอย่างน้อย
- (2) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะมีการเกิดหรือการขาดของพันธะซิกมา และมีการใช้หรือการเกิดพันธะไพ
- (3) การจัดระบบใหม่ของอิเล็กตรอน (electronic reorganization) เกิดขึ้นบริเวณรอบ ๆ (cyclic array) ของศูนย์กลางของอะตอมที่มีบทบาทในการเปลี่ยนแปลง

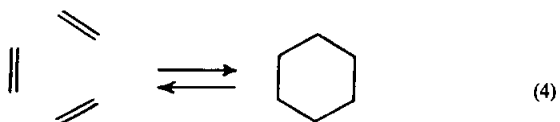
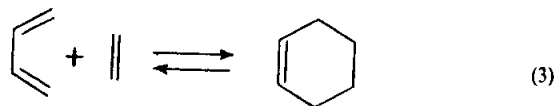
จากลักษณะเฉพาะข้อ (3) เราอาจจะเห็นได้ว่า ปฏิกิริยาเพริไซคลิกทั้งหมดอาจพิจารณาว่าเป็นปฏิกิริยา cycloaddition หรือปฏิกิริยาถอยกลับ (retrogression) ของปฏิกิริยานี้ แต่โดยทั่วไปแล้ว เรามักจะแบ่งปฏิกิริยาเพริไซคลิกออกเป็นปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ คือ electrocyclic reactions (เช่น สมการ 1 และ 2), cycloaddition reactions (เช่น สมการ 3

และ 4), sigmatropic reactions (เช่น สมการ 5 และ 6), chelotropic reactions (เช่น สมการ 7 และ 8), group transfers (เช่น สมการ 9) และ eliminations (เช่น สมการ 10 และ 11) นอกจากนี้ยังอาจแบ่งเป็นชนิดอื่น ๆ อีก แต่จะไม่กล่าวในที่นี้

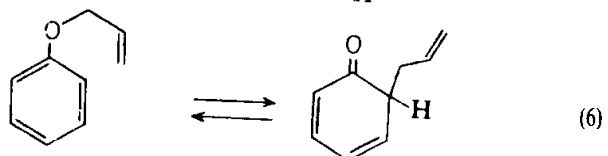
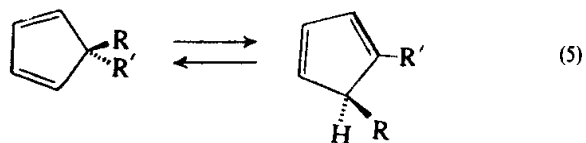
$1 \text{ } \sigma\text{-bond} \rightleftharpoons 1 \text{ } r\text{-bond}$



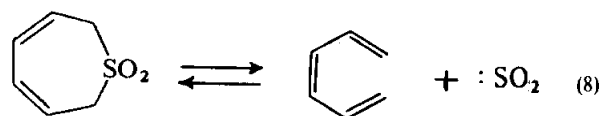
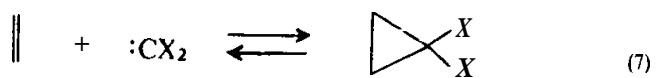
$m \text{ } \sigma\text{-bonds} \rightleftharpoons m \text{ } \pi\text{-bonds}$

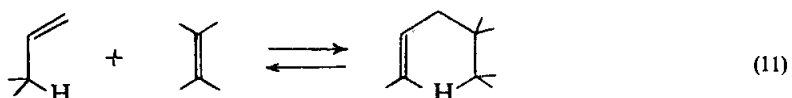
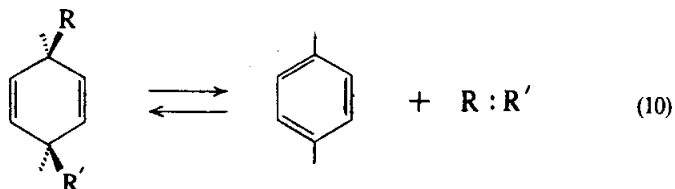
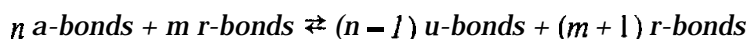
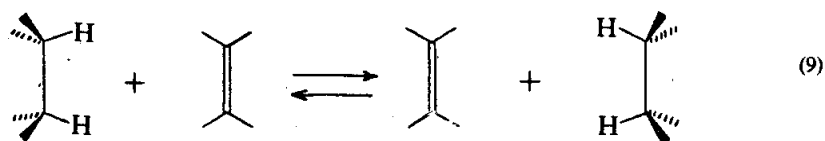
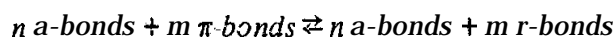


$1 \text{ } \sigma\text{-bond} + m \text{ } \pi\text{-bonds} \rightleftharpoons 1 \text{ } \sigma\text{-bond} + m \text{ } r\text{-bonds}$



$2 \text{ } \sigma\text{-bonds} + m \text{ } \pi\text{-bonds} \rightleftharpoons (m + 1) \text{ } \pi\text{-bonds} + 1 \text{ 'lone pair'}$





ปฏิกิริยาเพริไซคลิกมีความเป็น stereospecific สูง ดังตัวอย่างที่ยกมาข้างต้นนี้ ปฏิกิริยาประเภทนี้เกิดขึ้นโดยใช้ความร้อน หรือใช้แสง หรือบางกรณีอาจจะใช้ความร้อน หรือแสงก็ได้ แต่จะมี stereochemistry ที่แตกต่างกัน

### 5.3 การอนุรักษ์สมมาตรของออร์บิทัล

ในปี ค.ศ. 1965 R.B. Woodward และ R. Hoffmann ได้ศึกษาพบว่า ปัจจัยสำคัญประการหนึ่งที่มีต่อพลังงานกระตุ้น (activation energy) ของปฏิกิริยาเคมี คือ *conservation of orbital symmetry* (หรือการอนุรักษ์สมมาตรของออร์บิทัล) นักเคมีทั้งสองท่านนี้ ได้ทำนายว่าปฏิกิริยาที่มีการอนุรักษ์สมมาตรของออร์บิทัลจะมีพลังงานกระตุ้นต่ำกว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยไม่มี การอนุรักษ์สมมาตรของออร์บิทัล ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยมีการอนุรักษ์ออร์บิทัลจะเกิดขึ้นแบบ concerted และมี stereochemistry เป็นไปตามที่คาดไว้ ส่วนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยไม่มี การอนุรักษ์ออร์บิทัลจะไม่เกิดขึ้นแบบ concerted และการแตกหักและการเกิดพันธะจะไม่เกิดขึ้นพร้อม ๆ กันและติดต่อกันเหมือนในกรณีของกรณีแรก แต่จะเกิดขึ้นในช่วงที่ไม่ติดต่อกัน และอาจเกิดมีอินเทอร์มีเดียต (เช่น แรดิคัล) ได้ ปฏิกิริยาในกรณีหลังนี้จะไม่ stereospecific

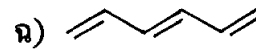
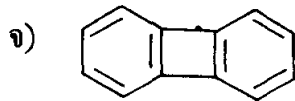
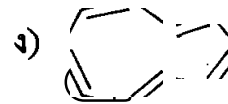
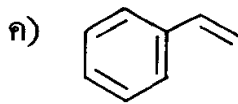
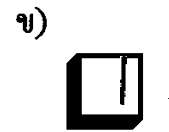
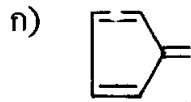
ข้อทำนายข้างต้นนี้ต่อมาเรียกว่า Woodward-Hoffmann rules กฎนี้ได้มาจากผลการทดลอง ทำให้สามารถบ่งบอกว่าปฏิกิริยาเป็น symmetry-allowed (เกิดขึ้นโดยมีการอนุรักษ์สมมาตรออร์บิทัล) หรือ symmetry-forbidden (เกิดขึ้นโดยไม่มีมีการอนุรักษ์สมมาตรของออร์บิทัล) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยใช้ความร้อนและใช้แสงที่สามารถใช้กฎนี้วิเคราะห์ได้เป็นอย่างดีได้แก่ปฏิกิริยาเพริไซคลิกชนิดต่าง ๆ

การที่จะทราบได้ว่าปฏิกิริยาใดเกิดขึ้นโดยมีการอนุรักษ์สมมาตรของออร์บิทัลหรือไม่ นั้น สารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ รวมทั้ง species ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาจะต้องมี element of symmetry ที่เหมาะสมเพื่อที่จะใช้วิเคราะห์ได้ สมมาตรในที่นี้คือ plane of symmetry (m) และ two-fold axis of symmetry ( $C_2$ ) โดยที่ element of symmetry ดังกล่าวจะต้องผ่านพันธะที่เกิดการแตกหักหรือเกิดขึ้นใหม่ในปฏิกิริยาอย่างน้อย 1 พันธะ เมื่อตรวจสอบสมมาตรของออร์บิทัลโมเลกุลที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา (ออร์บิทัลโมเลกุลอื่น ๆ ไม่ต้องนำมาพิจารณา) โดยเทียบกับ element of symmetry ที่มีอยู่ในปฏิกิริยา ทำให้สามารถ correlate ระหว่างออร์บิทัลโมเลกุลของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ผลก็คือทำให้สามารถทำนายได้ว่าอิเล็กตรอนที่ก่อพันธะจะไปอยู่ที่ใดต่อไป และสามารถคาดคะเน (ในเชิงคุณภาพ) เกี่ยวกับพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้โดยการอนุรักษ์สมมาตรของออร์บิทัล

แบบฝึกหัดที่ 5

1. จงทำนายว่า สารต่อไปนี้จะเป็นพวก aromatic,

หรือ



2. ปฏิกิริยา  $S_N1$  และ  $S_N2$  โดยทั่วไปเป็น concerted reactions หรือไม่ เพราะเหตุใด  
 3. จงทำนายว่า ปฏิกิริยาต่อไปนี้จะมีปฏิกิริยาใดบ้างที่เป็น concerted reactions

