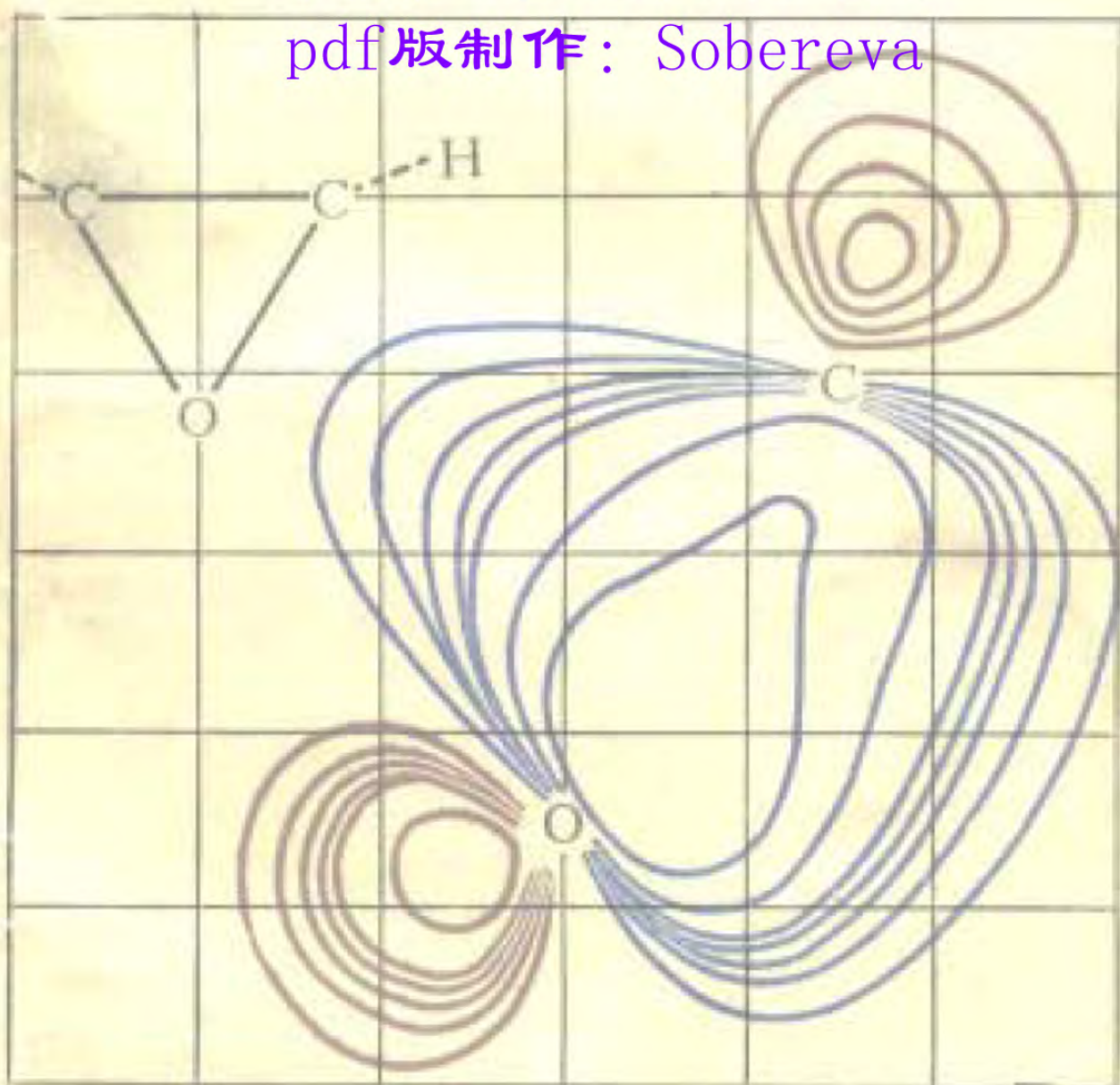


〔日〕福井謙一 著

# 图解量子化学

来源：超星数字图书网

pdf版制作：Sobereva



# 图解量子化学

[日] 福井謙一 著

廖代伟 译

张乾二 廖代正 审校

1000000000



化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书译自连载于日本“化学と工业”杂志第29卷第4期至第12期(1976年),福井謙一编著的《绘で考える量子化学》讲座。

本书是以简明易懂并能结合实际解决应用问题的图解方法,定性的讲解量子化学。全书共分九节,分别讲述了电子轨道、轨道的混合、轨道的相互作用、特别轨道及其作用、取向、立体选择、次级效应、络合物和催化作用以及问题解答。

福井謙一

### 绘で考える量子化学

化学と工业, 29, №4~12, 1976.

### 图解量子化学

廖代伟 译

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $3\frac{1}{2}$ 字数75千字印数7,351—12,050

1981年8月北京第1版1984年1月北京第2次印刷

统一书号15063·3332 定价0.38元

# 目 录

<b>(一) 电子和轨道</b> .....	1
1. 前言 .....	1
2. 原子的轨道 .....	4
3. 从原子到分子 .....	7
4. 碳的键 .....	8
5. 轨道的杂化 .....	9
6. 分子的轨道和节的构型 .....	10
7. 结束语 .....	12
<b>(二) 轨道的混合</b> .....	14
1. 轨道的混合方式 .....	14
2. 键的极化 .....	17
3. 置换基的影响 .....	19
<b>(三) 轨道的相互作用</b> .....	24
1. 电子的渗透 .....	24
2. 杂化的变化 .....	26
3. 分子的形状 .....	27
4. 轨道的对称性 .....	31
<b>(四) 特别轨道及其作用</b> .....	34
1. 特别的轨道 .....	35
2. 分子化合物 .....	35
3. 芳香性 .....	36
4. 类芳香性和螺旋共轭 .....	38
5. 键交换和过渡态 .....	39
6. 电子给予体和接受体 .....	42
<b>(五) 取向</b> .....	44

1. 不饱和化合物的置换 .....	44
2. $\sigma$ 键链上传播的共轭 .....	46
3. $\sigma$ $\pi$ 相互作用 .....	48
4. 变了形的 p 轨道 .....	49
<b>(六) 立体选择 .....</b>	<b>54</b>
1. 电子环 .....	54
2. 环式加成和分子内重排 .....	55
3. 电子环的开闭 .....	57
4. Hückel环和Möbius环 .....	59
5. 激发电子环 .....	60
6. 在氮解脱反应中伴随产生的开环 .....	62
<b>(七) 次级效应 .....</b>	<b>66</b>
1. 环式加成的次级效应 .....	66
2. 非同时加成 .....	66
3. 领域选择 .....	69
4. 周边选择 .....	71
5. 三重态的生成 .....	73
6. 三重态反应 .....	75
<b>(八) 络合物和催化作用 .....</b>	<b>78</b>
1. 过渡金属络合物的轨道 .....	78
2. 络合物的反应 .....	81
3. 轨道催化 .....	86
4. 结束语 .....	89
<b>(九) 问题的解答 .....</b>	<b>90</b>

## 作 者 序

常听人说“量子化学是棘手的”，这句话也不是没有道理的，因为一提起量子化学，往往就联想到困难的数学和计算。不过，现在否认量子化学有用的人大概是没有了。尽管承认量子化学的必要性，但因为不习惯于数学式的使用处理，而不得不敬而远之的人，大概很多。为了使这些人也能掌握量子化学的实质，以使用它进行实验结果的解析和研究的设计，作者下功夫，想完全不用棘手的数学式，而只用大家都易懂的“图”来描述量子化学。

本文由电子“轨道”的概念开始，这是因为此概念对量子化学来说，几乎是不可缺少的。

## 致中国读者

我还是个京都大学学生的1940年左右，量子力学诞生后才过了约15年，大学里的讲义、书籍等还极少涉及量子力学，化学被看作一门如果不进行实验就什么也不清楚的学科的感觉非常之强烈。于是，我希望要设法把这样太过于经验性的化学特征变得稍许理论性些，正是从那时起，我开始了量子力学的学习。

然而，自1915年左右起直至其时，在有机化学方面，已整理累集了复杂且庞大的实验结果，并反复努力欲作出稍许统一的解释。结果，到1935年左右，便集大成而形成了所谓的“电子学说”，也就是应用电子密度分布及其变化的方法来论述分子的构造和性质。因此，仅从其开始给予化学研究以“理论设计”的可能性来看，电子学说的贡献是不可低估的。

在电子学说中起核心作用的电子密度这一概念，当然应跟量子力学相结合，若从原子——分子体系受量子力学原理所支配来考虑，就立刻可以理解这一点的。事实上，在1935年，取代苯的反应性已可应用量子力学所求得的电子密度分布来加以说明了。

但是，电子学说也有其难处。在说明诸如萘那样的不具有取代基的芳香族烃的反应性时遇到了困难。这种化合物，其取代反应，无论对于富电子反应试剂，还是对于缺电子反应试

剂，都是在同样的位置上发生。我想，这个课题对于想要将量子理论引用来说明化学的经验事实的我来说，是再好不过的一个课题。我不象以往那样，把电子密度作为全部电子的和来求得，而是尝试仅取出在跟富电子试剂和缺电子试剂分别反应中，具有特殊意义的特别轨道的密度来计算看看。结果出乎意料，这些轨道的扩展方式跟反应性的对应关系相当好。1952年起陆续发表了这些结果，从此，所谓“轨道”这一概念的性质之一开始跟实验结果结合起来了。

特别轨道的性质，尤其是特别轨道节面构型跟化学反应实验结果的相结合，是其后直至1964年的事。直接的反应示例是Diels—Alder反应。1965年，Woodward和Hoffman将其推广到一般的环式反应。这样就明确了：特别轨道的扩展方式及其节面构型跟化学反应的经验是具有密切关系的。换句话说，藉助于以图表示特别轨道的性质、相位 (Orbital Pattern)，而直观地说明、推定实验事实理应是可能的。

化学，特别是对于具有复杂特性的有机化学，通常是应用基于实验结果的类推这一手段来进行研究。类推时，具有一定理论根据的概念可用作为基础。前述的有机电子学说中的总电子密度，以及后述的特别轨道方法中的轨道相位的想法，可分别作为其基础概念而被应用。这种轨道图形方法的应用范围逐渐扩大，不仅涉及到反应论，而且似乎也波及到构造论和物性论。即使在学术论文中，画特别轨道图的情况也常常出现了。

另一方面，计算机的发展和量子化学计算方法的进步使得进行精确度非常高的能值计算成为可能，几乎大有无止境之势。在有关分子能量的问题上，即使说有时计算的精确度已经超过实验的精确度也不过份。因此，完全非经验性地理解化学的经验事实，至少对于某种问题来说，在原理上，或许可以说



是可能的吧。

但是，使用大型计算机完成这样大规模的计算决不是一件容易的事，需要花费许多的时间和经费。将理论计算引入化学的领域是个很好的想法，但如果为此，而必须一一进行大型计算的话，那么，量子化学的价值或许就减半了。将化学的经验特性变成理论特性的努力应该朝着这样的方向发展，即，使实验工作者也能容易掌握和运用量子化学这一手段。

使用特别轨道的图形方法，正是为了这一目的，这从迄今已述的即可看出。轨道图形所具有的本质的特征是，即使不进行那么精密的计算，也大多可以给出接近真实情况的信息。有时，即使不进行象样的计算，甚至也可以得到关于轨道的重要特性的知识。余40年前的心愿，即，欲将具有难以推测之特性的“化学”这一学科对于经验的依赖性，哪怕是减少一些些也好的希望，看来藉助于普及运用轨道图形这种简便的方法而达到了。

在这个意义上，日本化学会所计划的“图解量子化学”讲座，对于我来说，是亲切而愉快的事。现在，看到由于厦门大学学者们的努力而被翻译成中文，我更是感到高兴。本书若能有益于亲爱的中国读者们的话，我将感到非常的荣幸。

福井谦一

1981年5月15日

于日本国京都

# (一) 电子和轨道

## (Electron and Orbital)

### 1. 前言

化学被认为是一门“不实验看看就不明白”的学科。而量子化学则以其尽可能确切的道理弥补了这个欠缺，而在使化学成为一门更透彻的、可预见的学科中起了作用。现在，使用大型电子计算机，一点也不必依赖于经验数据，专靠计算就可求得分子的形状和性质的工作业已问世。但对于一般的化学工作者或

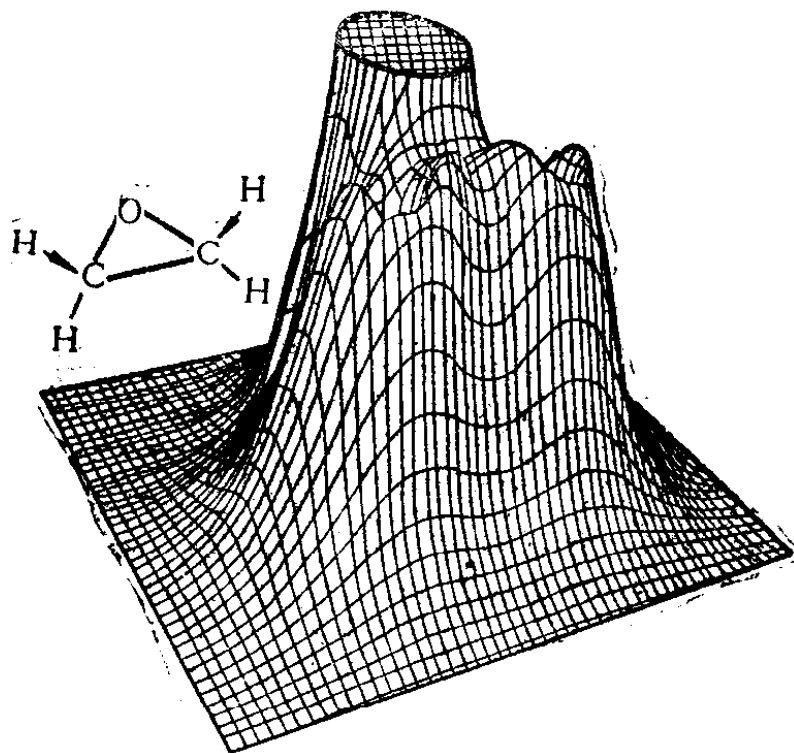


图 1

该图为笔者研究室计算的环氧乙烷分子平面上的电子密度

1111241



用下图括号内所画的轨道的重叠来解释。

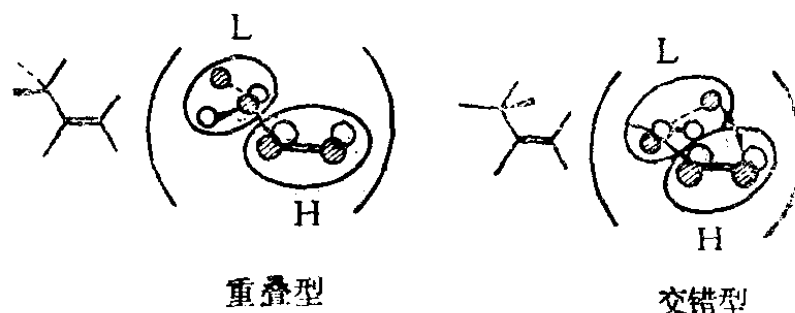


图 2

把分子分成乙烯部分和甲基部分考虑。H表示最高被占轨道，L表示最低空轨道。其说明后述（参照本讲座第（二）~（四）回）。 $\leftarrow\rightarrow$ 部分应指负重叠（其说明亦见后述）

同样，亦可用轨道重叠解释S-反丁二烯比S-顺丁二烯稳定，还可说明异丁烯的保形稳定性，或顺-2-丁烯的甲基回转势垒小等许多事实。

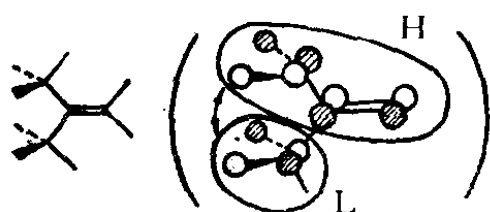
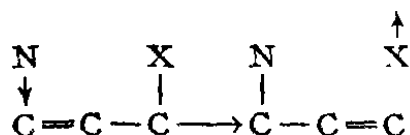


图 3

H, L的意义同上。这时， $\leftarrow\rightarrow$ 部分表示正重叠

再举一例。同卷23期6615页上刊有Epiotis等记述 $S_N2'$ （伴有烯丙基重排的双分子亲核置换）反应的同型立体途径的说明。



N表示亲核试剂，X表示脱出去的阴性基团。实验表明所谓同型（N从X同侧进攻）的反应途径有利

这时也试做了种种困难的解释。结果，同型途径比对型途径（N从X异侧进攻）优先，这是因为同型途径更利于符合如

下图那样过渡态中的轨道重叠样式（但亦应同时考虑在本讲座第（五）回“ $\sigma\pi$ 相互作用”一节中所述的原因）。

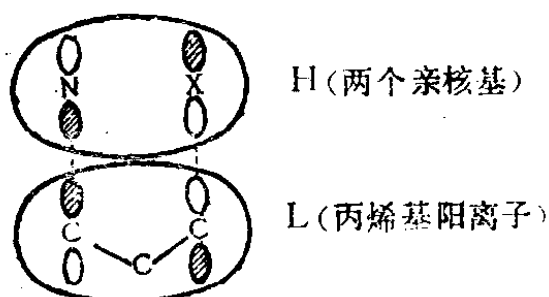


图 4

此外，若再翻阅同一杂志，读者大概还会看到许多画有这种轨道图来说明复杂的有机合成或光化学反应途径的论文。

这儿，突然将上面那样的轨道图展示于读者面前，一定使读者吃惊。实际上因为还是什么也没说明，所以读者不理解，那也是很自然的。为了不用大型的电子计算机，甚至连1000元左右的袖珍计算器也不用，就能用图来说明诸如上例那样有趣的问题，有必要再耐心地学一学有关轨道的概念。因此，这儿不厌其烦地在进入实际问题前，想再继续谈谈轨道的概念。

## 2. 原子的轨道

众所周知，1926年Schrödinger的论文指出：氢原子的能量具有不连续值。这一结论是建立量子力学的重要材料之一。这些不连续的能量数值叫做能级。各能级有确定数目的互不相同的轨道。例如，第一能级只具有一个轨道，叫做1s轨道。第二能级有一个s轨道和三个不同的P轨道，各叫2s、2p轨道。第三能级除了3s、3p轨道外，还有五个叫做d轨道的轨道。处于基态的氢原子，电子进入1s轨道，但遇到光照给其能量时，电子会跃迁到更高的轨道，这种过程叫做激发。

s轨道是球形对称的。即从中心（核的位置）向所有方向都一样扩展。反之，P轨道在某一平面上的密度（在空间一点的轨道函数的平方）变为零。这种面叫做节面。以节面为界，

轨道具有相反的符号。这叫做P轨道，是关于节平面反对称的。因为在节平面上，轨道没有密度，所以由中心沿着节面上的方向，轨道的扩展为零。换言之，P轨道在垂直于节平面方向上有大的扩展。如果取  $x$ 、 $y$ 、 $z$  三个方向作为这样扩展的独立方向，则对应的P轨道称为  $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$ 。刚才所说的三个不同P轨道，其实就是指这三个。

若为d轨道，则节面数还要增加。其详况容后再谈。

一般说来，轨道是广延于整个空间的，但其密度随着离核距离的增大而急剧地减少。整个

轨道的分布，即空间各点密度关于整个空间求和所得的数值恰



图 5

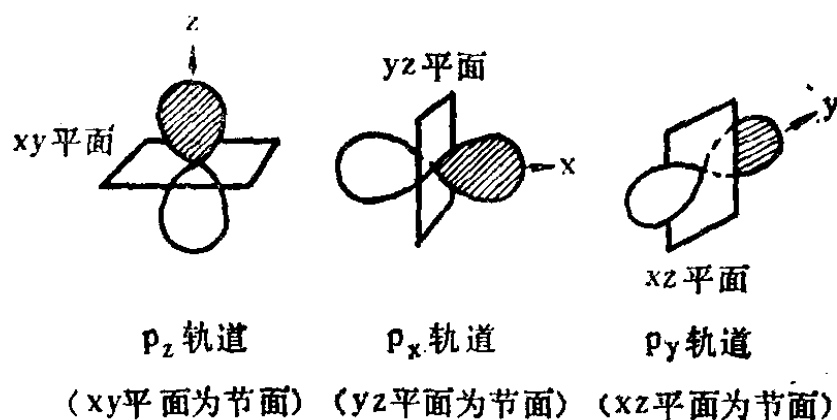


图 6

等于1。换言之，轨道的密度等于该轨道上有一个电子时的电子密度。

两个轨道在空间各点函数值的乘积对于整个空间的求和叫做轨道的重叠。特别，重叠为零的两个轨道叫做相互正交。一个原子的s轨道和P轨道，或者同一原子的不同P轨道各互相正交。这只要看看至今已得到的轨道图形，就立该可以明了。

$$\left[ \text{球} \times \text{哑铃} \right] = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{同一原子的s轨道和} \\ \text{p轨道正交} \end{array} \right.$$

$$\left[ \text{哑铃} \times \text{哑铃} \right] = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{同一原子的} p_x \text{轨道和} \\ p_y \text{轨道正交} \end{array} \right.$$

图 7

这样，一个氢原子的轨道都可以彼此相互正交。但 s 轨道都具有球对称性。能量最低的 1s 轨道没有节面，2s 轨道为了跟 1s 轨道正交，就一定具有节面，因为都没有节面的两个轨道的重叠决不能等于零。此外，容易理解 2s 的节面是球面的。即 2s 轨道具有一个球面状的节面。通常，第 n 级的 s 轨道 (ns 轨道) 具有 (n - 1) 个节面。

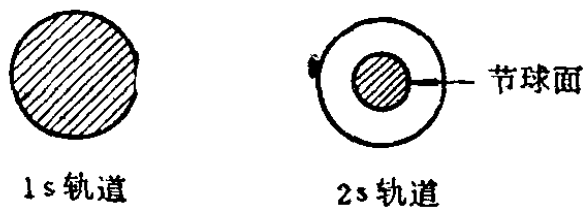


图 8

对于其它原子，可认为大致相同的关系也成立。但仅氢原子中的 2s 轨道和 2p 轨道具有相同的能值。反之，在电子数 2 以上的其它原子中这两轨道具有不同的能值。又因为在轨道中可以成对地容纳自旋 (spin) 方向相反的两个电子，结果 1s 轨道可容纳 2 个，2s 轨道可容纳 2 个，2p 轨道可容纳  $3 \times 2 = 6$  个……的电子。

再有，以节面为界，轨道的函数值符号改变。因为核具有正电荷，电子具有负电荷，所以在核附近，密度愈大的轨道能量当然愈低。由于在节面上电子密度为零，所以进入有节轨道

的电子，不得不尽量远离核，因而其能量变高。

### 3. 从原子到分子

随着离核渐远，原子轨道的数值急剧变小。因此当两个原子远离时，它们轨道间的重叠实际上为零。若两个原子靠近，就变成它们的轨道间有重叠。这时重叠的定义与已述的相同。

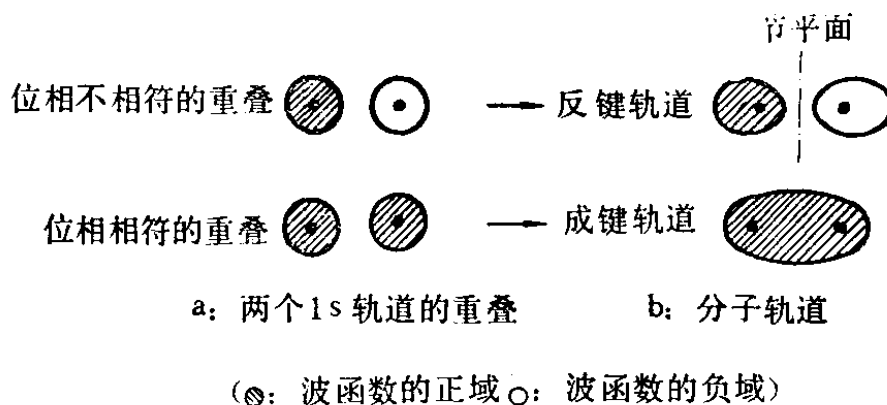


图 9 氢分子的轨道 (两个氢原子1s轨道，位相相符重叠时，形成稳定的氢分子)

首先将两个氢原子接近时的轨道重叠情形示于图9。图9a表示两个1s轨道的重叠方式有两种情形。图下方，两个1s轨道以同号重叠，即重叠为正值。这叫做位相相符的重叠。反之，图上方，重叠为负。这叫做位相不相符的重叠。两个氢原子的1s轨道作位相相符的重叠而形成的轨道，正如图9b所示，原子和原子中间的密度大，当电子进入该轨道时起了把两个质子粘上的“浆糊”似的作用<sup>①</sup>。这样的轨道叫做成键轨道。而两个氢的1s轨道作位相不相符的重叠所形成的轨道，同样如b所示，原子和原子中间具有节平面，在电子进入时，具有使两个氢原子相互远避的性质。这种轨道叫做反键轨道。

于是，跟原子的情况一样，分子也具有由其形状或原子数，

① 指联接两质子的键合作用。——译者



种类所确定的一定轨道。这种轨道叫做分子轨道。如上所述，通常，分子轨道可由各原子轨道按某种比例叠加而成。

#### 4. 碳的键

其次，作为比氢稍复杂些的原子间键的例子，我们来看看碳原子形成的键。碳原子毕竟具有六个电子。根据上述的规则，1s轨道排入两个电子，2s轨道排入两个电子，余下的两个电子排入2p轨道。这时， $2p_x$ ， $2p_y$ ， $2p_z$ ，三个轨道中的两个轨道，各排入一个电子，这种排法符合所谓洪特(Hund)法则。而且，假如不同轨道各进入一个电子，则其自旋平行的( $\uparrow\uparrow$ )比反平行( $\uparrow\downarrow$ )的能量低。自旋反平行的状态叫做一重态，自旋平行的状态叫做三重态。



图 10

即碳原子的基态是三重态。这样的碳原子可用于跟其它原子组成共价键（各出一个电子形成的键）的电子只能有两个，即原子价为2。

但在普通分子中的碳原子价是4。这是因为处在2s轨道的一个电子可以跃迁到2p轨道。这种过程叫做激发。电子在各轨道的分布情况叫做电子的构型。基态和激发态的电子构型如下图所示。

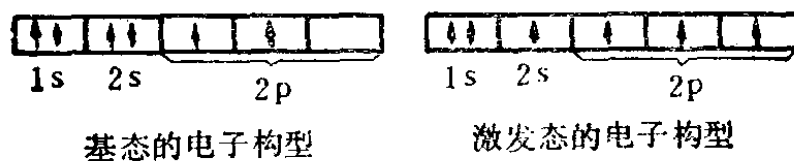
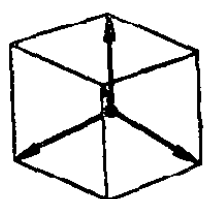


图 11

激发需要能量，而这可由跟其它原子键合时得到的能量来充分补给。

### 5. 轨道的杂化

碳的 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道显然不是等同的，但是，例如在甲烷的碳中，却必须形成延伸于四面体方向的四个等价的键。根据这一事实，我们将 $s$ 和 $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$ 四个轨道组合以形成如下图所示的朝着箭头方向的轨道。这四个轨道朝向四面体的顶点，变成完全等价。从组合成该轨道的 $s$ 和 $P$ 的比例（1:3）来看，这种轨道叫做 $sp^3$ 杂化轨道。



$sp^3$  杂化轨道

图 12



$sp^2$  杂化轨道

图 13



$sp$  杂化轨道

乙烯的碳，具有朝向正三角形顶点方向的三个等价的键。为了与之对应，我们将 $s$ 轨道和两个 $P$ 轨道组合以形成三个等价的轨道。这叫做 $sp^2$ 杂化轨道。再者，还有象乙炔的碳那样形成向着一直线正反方向的二个等价键的情况。这轨道是由 $s$ 轨道和一个 $P$ 轨道以等比例组合而成。这叫做 $sp$ 杂化轨道。

这样一来，在许多有机化合物中碳的键合状态可以用 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道以种种比例组合成的杂化轨道来表示。 $s$ 轨道的比例愈增加，轨道的形状就愈接近于球对称； $P$ 轨道的比例愈增加，就愈接近于反对称。

在乙烯分子的碳 $P$ 轨道中，未用于形成 $sp^2$ 杂化的一个 $P$ 轨道，跟相邻碳的同种 $P$ 轨道平行重叠。这样向垂直于分子平面

方向扩展的轨道叫做 $\pi$ 轨道，处于 $\pi$ 轨道的电子叫做 $\pi$ 电子。

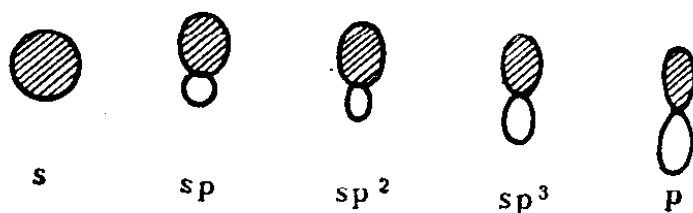


图 14

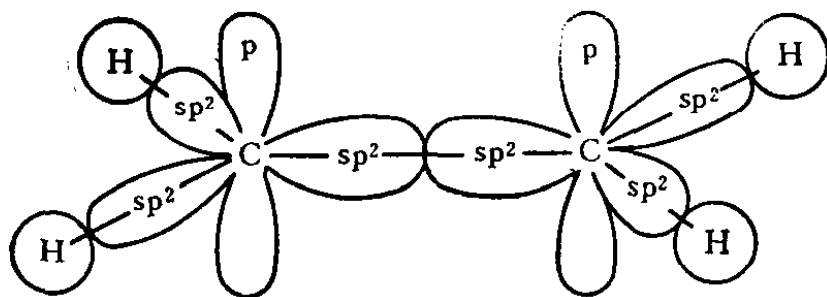


图 15

在乙炔中，分子成直线状。未用于形成sp杂化轨道的两个p轨道，被用于形成垂直于分子轴方向扩展的两组 $\pi$ 轨道。

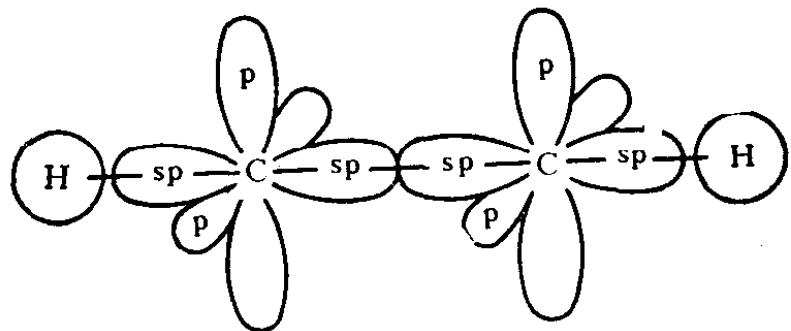


图 16

## 6. 分子的轨道和节的构型

图17表示由两个碳原子的2p轨道形成一个 $\pi$ 轨道的情况。有时为方便起见，以图17 b那样来略记图17 a所示的轨道。在此表示法中，圆的半径约比例于形成分子轨道的各p轨道的系

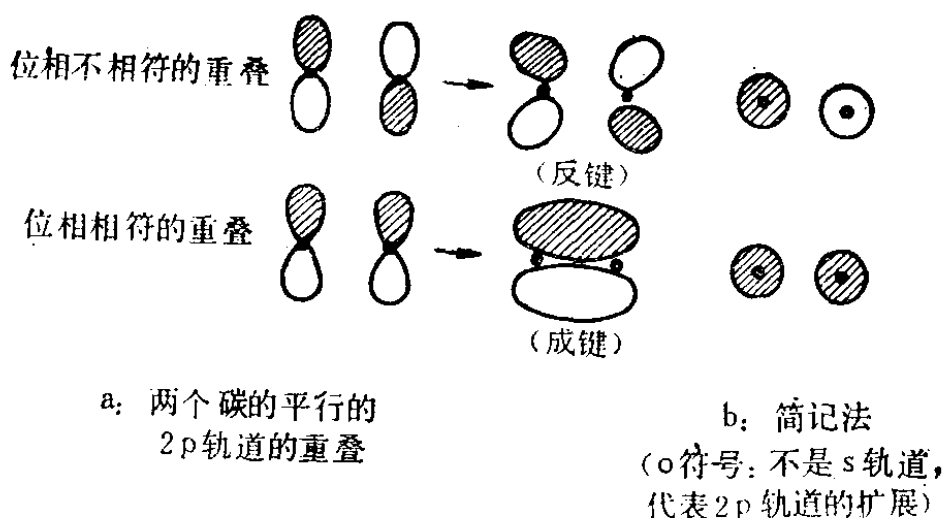


图 17 乙烯的  $\pi$  轨道 (两个碳的p 轨道平行并列, 在电子进入了位相相符地重叠了的轨道时, 形成稳定的  $\pi$  键)

数大小, 且代表此时分子轨道扩展的大小。

但正如在“原子轨道”一节中所述, 能量最低的分子轨道不具有节面, 节的数目愈多, 其轨道的能量愈高, 这对分子也同样适用。

画轨道图时, 这个原理作为参考。例如, 考虑己三烯的  $\pi$  电子情况并以图17 b的略记法表示其  $\pi$  轨道于图18。图18 a 表示能级被占的情形。正如氢分子轨道可用两个氢的1s轨道重叠来表示一样, 己三烯的  $\pi$  轨道也可用六个碳原子的2p轨道的重叠来表示。图18 b 表示其各轨道的节构型和振幅的大小。由此看来, 可以明白, 随相邻叠合的2p轨道位相不一致部分的增加, 能量变高。

同样地, 图 19 表示了苯的  $\pi$  轨道。如图 19a 所示, 这时第 2、3 号及第 4、5 号轨道具有相等的能量。这种情况叫做简并化。同一能级上独立的轨道若有两个, 就叫做二重简并; 若有  $n$  个, 则叫做  $n$  重简并。其节面构型业已表示在图 19 b, 若以图 17 b 的略记法表示, 则如图19 c 所示。

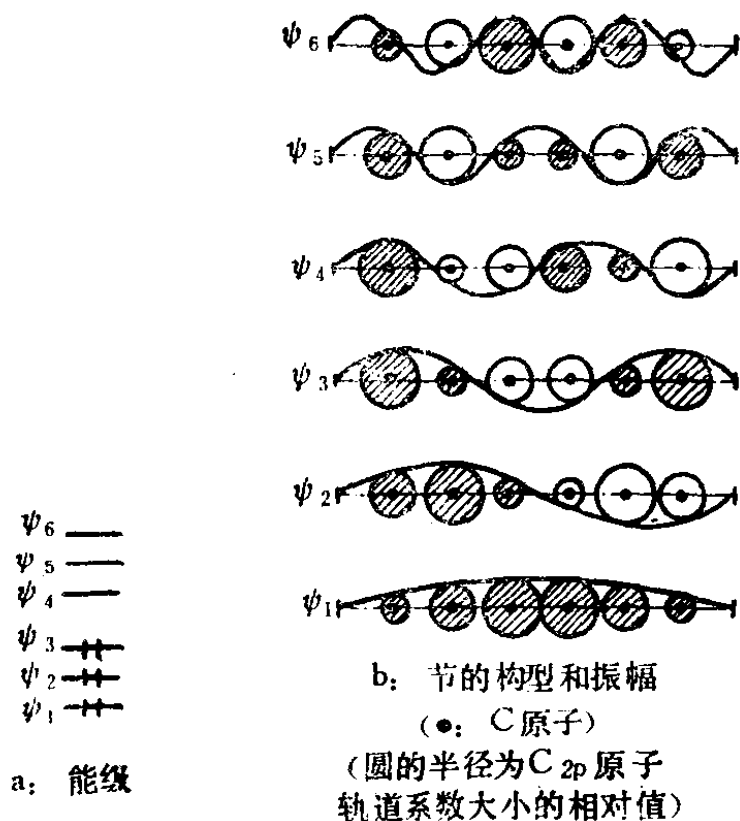


图 18 己三烯的 $\pi$ 分子轨道 (不计算地画 $\pi$ 轨道图)

这样一来，在合适的时候，从轨道节的模样，可以在某种程度上推测其能量的高低。反之，从轨道的能量高低，也可以画出轨道的节构型图。

〔问题 1〕 设萘是如图 20 由 10 个 p 轨道并列形成的体系。请画出相当于图 19 c 的图。〔提示：仿照图 19 想想。若对图形的对称性和轨道形状的关系不大清楚，请阅读下一章后再解。在节数相同的轨道之间，将 9、10 位置上位相不符的能级放在上边。〕

## 7. 结束语

为了逐一进行量子化学的解说，就本讲座许可的页数，毕竟是不够的，打算尽可能写得浅明易懂，尚不足的地方请读下列参考书。

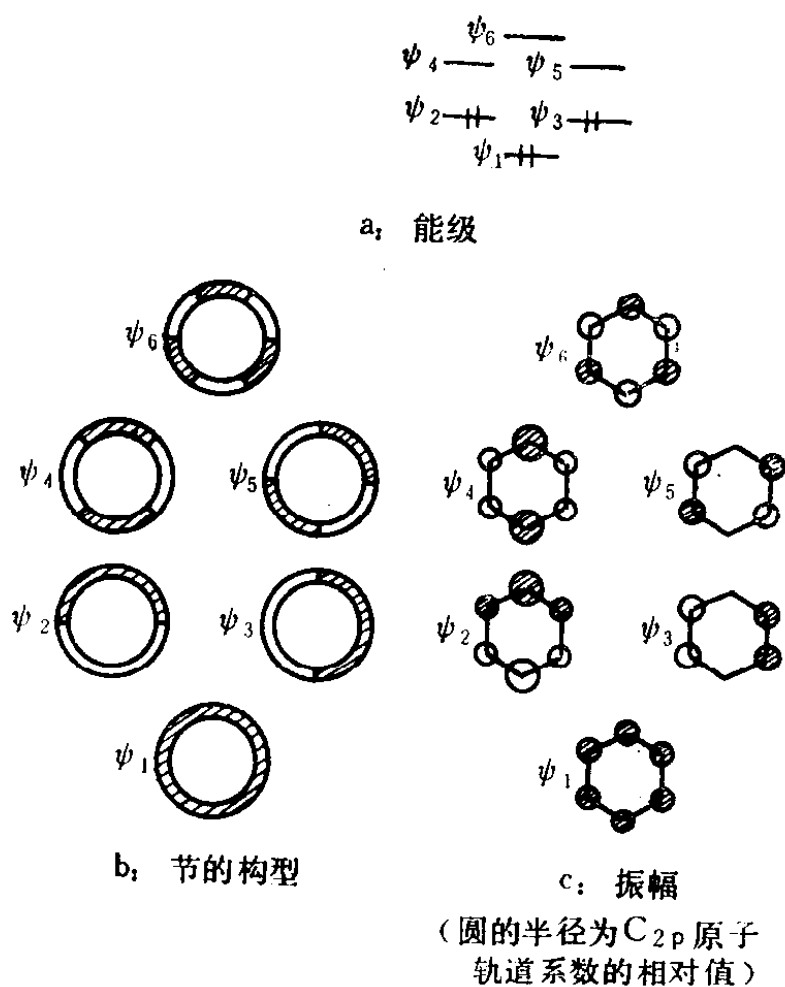


图 19 苯的分子轨道 (在圆周上运动的  $\pi$  电子)

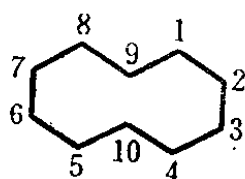


图 20

米泽贞次郎 永田亲义 加藤博史 今村谄 诸熊奎治,  
“量子化学入门 (上·下)”, 化学同人 (1963, 1964)。

同时, 为引导读者稍微思考, 设了“问题”一栏, 其解答搜集于最后一节。

## (二) 轨道的混合 (Mixing of Orbitals)

直接观察电子轨道本身是困难的。但从轨道性质导出的现象，有的是能观察的。至少，我们可以清楚地定义所谓“轨道”这个概念，将其作为翻译实验结果的语言，而方便地使用。太难的估且不算，假如轨道概念有利于整理和理解不是极其复杂的化学关系，就可以说它是个有用的概念。本节将论述下列诸问题：

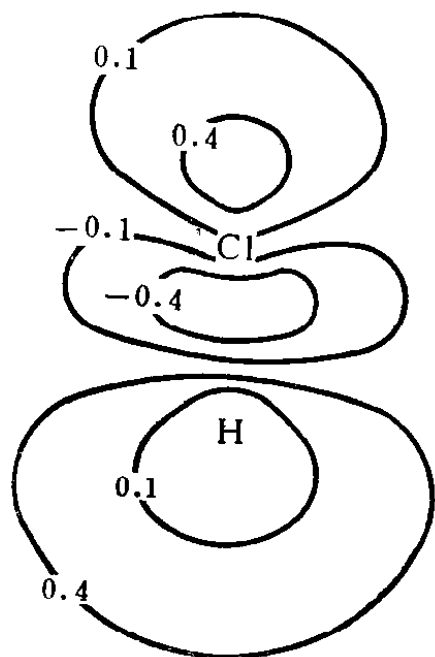


图 21

HCl 分子的最低空轨道 (LUMO) 之图——在氢部分，轨道向着跟氯相反的一侧扩展

轨道重叠时，在最大重叠处二者的位相相符时，它们是稳定化的，位相不符时，是不稳定化的。它们的关系示于图22。即两个轨道 $\psi_A$ 、 $\psi_B$ 的能级大致相等时，

问题：

轨道相互作用时怎样混合？

它给予化学键或轨道的形状以怎样影响？

还有，在取代基的效应上具有怎样的关系？

### 1. 轨道的混合方式

如上节所述，一般说来，原子轨道若发生位相相符的重叠，则形成稳定的轨道；若作位相不符的重叠，则形成不稳定的轨道。两个分子轨道重叠时也是如此：当两个分子A、B的两个轨道重叠时，在最大重叠处二者的

如 a 所示，分裂成两个轨道，重新生成的轨道的能级间隔随着  $\psi_A$ 、 $\psi_B$  的重叠而增大。如 b 所示，当  $\psi_A$  和  $\psi_B$  的能级差大时，在低能级的轨道（下称低轨道）上，稍混合有位相相符的高能级轨道（下称高轨道）；在 高能级的轨道上，稍混合有位相不符的低能级轨道。混合的比例以及能级的升量或降量，随着  $\psi_A$ 、 $\psi_B$  的重叠愈大而愈大，随着能级间隔的愈大而愈小。因为轨道的相互混合是基于它们的重叠，所以不重叠的轨道，例如正交的轨道决不能互相混合。

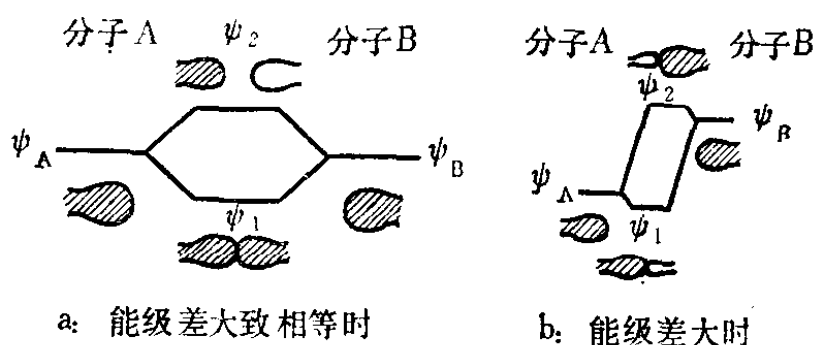


图 22 两个分子轨道的重叠——轨道混合方法的一般规则（高的轨道关于低的轨道位相相符地稍混合，低的轨道关于高的轨道位相不符地稍混合）

两个乙烯的  $\pi$  轨道，若在末端持有  $\pi$  型的重叠（末端的 P 轨道相互间平行重叠），则可以得到如图 23 所示类似丁二烯的轨道。现设两个乙烯 A、B 的被占轨道为  $\phi_{A1}$ 、 $\phi_{B1}$ ，空轨道为  $\phi_{A2}$ 、 $\phi_{B2}$ ，则  $\phi_{A1}$  和  $\phi_{B1}$ ，以及  $\phi_{A2}$  和  $\phi_{B2}$  分别具有相等的能量。因此，它们的分裂规则可由图 22 a 给出。例如，由  $\phi_{A1}$  和  $\phi_{B1}$  形成如图 23 a 所示的两个轨道  $\psi_1$  和  $\psi_2$  时，在低能级的  $\psi_1$  轨道上， $\phi_{A1}$  和  $\phi_{B1}$  发生位相相符的重叠，而在高能级的  $\psi_2$  上则作位相不符的重叠（其理由见图 22 就明白了）。同样，由  $\phi_{A2}$  和  $\phi_{B2}$  可形成  $\psi_3$  和  $\psi_4$ 。因为比较乙烯的被占轨道和空轨道的能级间隔，可认为由两个乙烯轨道的重叠所引起的能级分裂较小，所以  $\psi_2$  比  $\psi_3$  较迟



被占。于是， $\psi_2$ 具有被占轨道中最高的能量，叫做最高被占轨道[highest occupied (HO) molecular orbital(MO)；简称HOMO]。由图可见，该轨道是关于两个乙烯的中点反对称的参照(一)的“原子、轨道及节面”部分。又称 $\psi_3$ 为最低空轨道[lowest unoccupied(LU)MO；简称LUMO]。从其构成就知道，这时的LUMO是关于两个乙烯成对称的。后文将看到这种轨道的对称性与反应性有重要的关系。

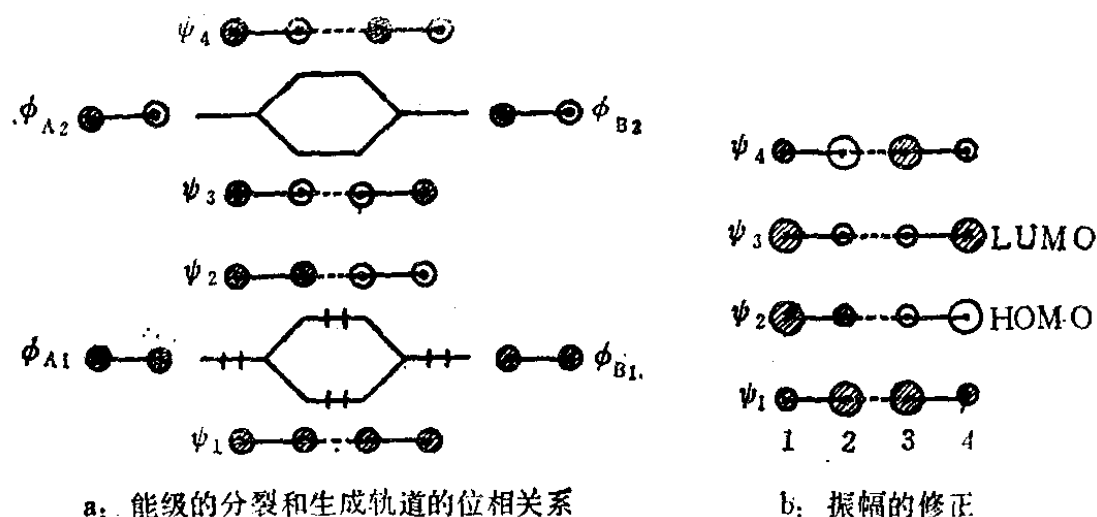


图 23 两个乙烯 $\pi$ 轨道的重叠(意味着二重被占能级)——从乙烯的 $\pi$ 轨道形成丁二烯的 $\pi$ 轨道

然而，混合于 $\phi_{A1}$ 的不仅仅是 $\phi_{B1}$ ，高能级的轨道 $\phi_{B2}$ 既然跟 $\phi_{A1}$ 也有重叠，虽说只是稍微一点，就也应跟 $\phi_{A1}$ 混合起来。其规则如图 22 所示。对于 $\phi_{A1}$ ，高能级轨道 $\phi_{B2}$ 位相相符地稍混合；同样对于 $\phi_{B1}$ ， $\phi_{A2}$ 也位相相符地稍混合。其理由，见图 22 b 的说明就可明白。结果，如 b 表示， $\psi_1$ 、 $\psi_2$ 的振幅被修正。例如，若用图表示HOMO( $\psi_2$ )的这一情况，则如图 24。

同样， $\phi_{B1}$ 对于 $\phi_{A2}$ ，以及 $\phi_{A1}$ 对于 $\phi_{B2}$ ，各自位相不符地混合。结果， $\psi_3$ 、 $\psi_4$ 也可得到如图 23 b 所示的修正。关于丁二烯实际计算得到的HOMO和LUMO，在分子的两端扩展大，而上图正

定性地说明了这一结果。

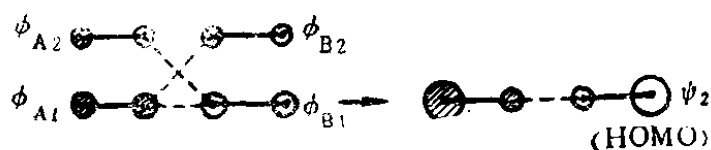


图 24

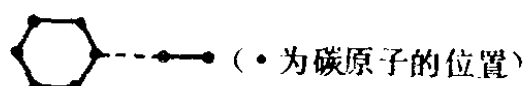


图 25

〔问题 2〕设在同一平面内，乙烯置于苯的附近，根据轨道混合的想法，作出苯乙烯型的分子轨道。并说明苯乙烯的 HOMO, LUMO 在  $\omega$  位扩展大的理由。(提示：苯乙烯的 HOMO 主要由乙烯的 HOMO 和苯的 HOMO 以位相不符的方式重叠而产生（仔细阅读丁二烯的情况的说明就清楚）相应地，试想想看乙烯的哪一个轨道如何混合可使  $\omega$  位的扩展变大？其理由是什么？对 LUMO 也作同样考虑）。

## 2. 键的极化

可以大致认为：C—H 键的产生主要是在碳的一个  $sp^3$  杂化轨道和氢的  $1s$  轨道以位相相符的方式重叠而形成的轨道上进入了两个电子。而它们位相不符的重叠形成的轨道成为反键性

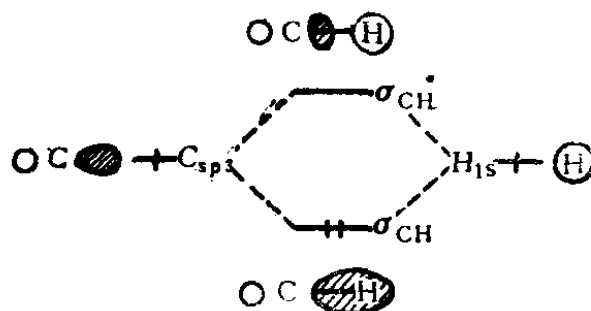


图 26

的空轨道。

同样，C—C键由在一直线上重叠了的两个碳的 $sp^3$ 轨道构成。由于在C—H，C—C等的键方向延伸的所谓 $\sigma$ 轨道中混有s轨道，所以通常较由纯粹的P轨道形成的C—C $\pi$ 轨道能量要低。

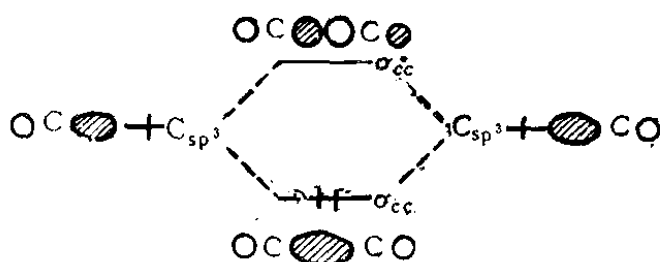


图 27

如果，成键的两个原子轨道（其上各排入一个电子）的能差大时，那么，上述的关系变成什么样呢？这时，如图22b所示，高能轨道以位相相符的方式、按比例地与低能轨道稍混合，而形成被两个电子占据的成键轨道。于是，根据图22b及上图所示的理由，在这个成键轨道 $\sigma$ 上，电子应该偏向具有低能量轨道的原子方面。同时，反键 $\sigma^*$ 轨道，应该具有偏向高能轨道的原子方面的密度分布。

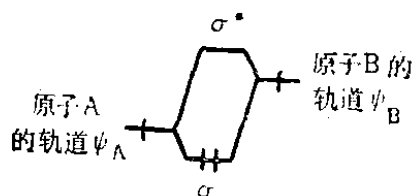


图 28

[ $\psi_B$  位相相符地稍混合于 $\psi_A$ 而形成。]

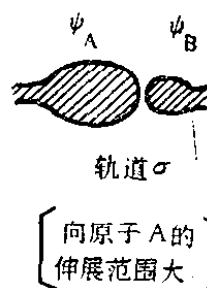
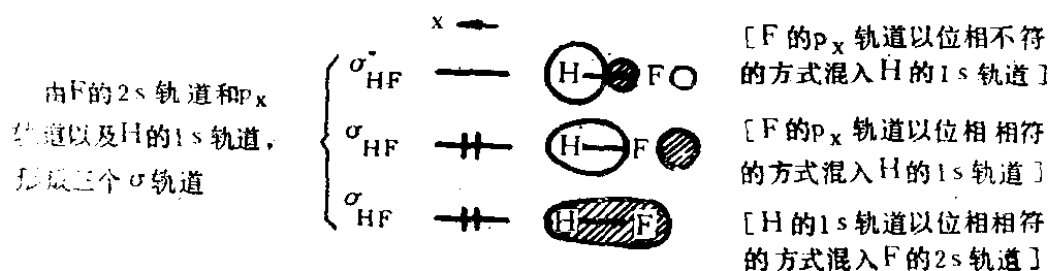


图 29

例如，在H—F键中， $\sigma_{HF}$ 较偏向F原子， $\sigma_{HF}^*$ 较偏向H

原子。这关系也适用于HCl分子。



HF分子的 $\sigma$ 轨道(此外,有两个F的孤电子对轨道( $\pi$ 轨道),容纳4个2p电子)

图 30

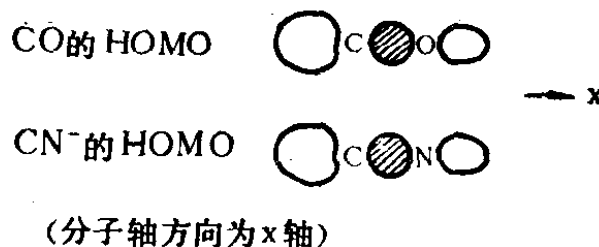


图 31

[问题3]对于一氧化碳CO或氰离子CN<sup>-</sup>,尽管O、N原子的电负性显然较C原子大,但HOMO( $\sigma_{CO}$ 或 $\sigma_{CN^-}$ )较偏向碳这边,试说明其原因。(提示:因O原子的高电负性,所以其2p<sub>y</sub>、2p<sub>z</sub>电子排入较HOMO低的 $\pi$ 轨道后可不予考虑;HOMO由C<sub>2p<sub>x</sub></sub>和O原子的2p<sub>x</sub>混合组成。试考虑:C<sub>2s</sub>怎样与它混合的?O、N的2s又为什么不太混合?)

### 3. 置换基的影响

若考虑上述的C=O或甲亚胺CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>, 甲醛CH<sub>2</sub>=O的 $\pi$ 轨道,则因O或N的2p轨道比C的2p轨道低,故成键 $\pi$ 轨道偏向O或N,反键 $\pi^*$ 轨道偏向C原子。可以认为,这是由于在乙烯分子中的CH<sub>2</sub>基被C、NH<sub>3</sub>或O取代而给予 $\pi$ 轨道的影响。

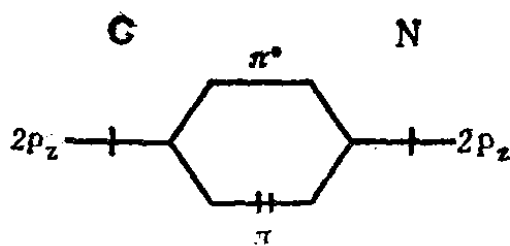


图 32

下面试以图形来表示置换基对分子轨道的影响。我们来看看，由于苯的一个C原子被N原子取代而变成了吡啶后，其分子轨道怎样变化？为此，首先将苯或吡啶的分子分成戊二烯基和C（或N），然后分析它们之间的轨道混合方式。若将戊二烯基的分子轨道从低能级的算起、依次记为 $\phi_1$ 、 $\phi_2$ 、 $\phi_3$ 、 $\phi_4$ 、 $\phi_5$ ，则用图 18 的方法容易作出这些轨道。

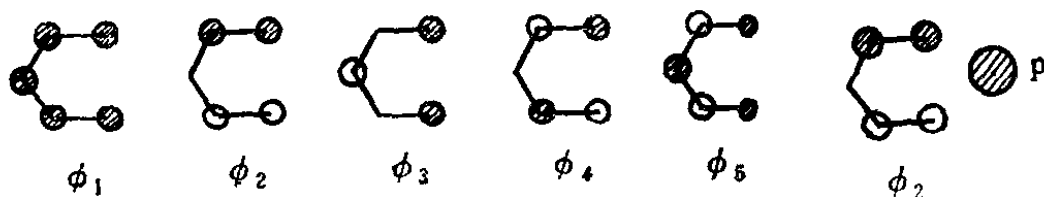


图 33

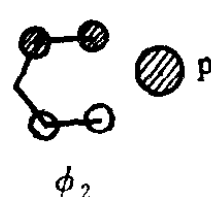


图 34

其中， $\phi_2$ 和 $\phi_4$ 跟C（或N）的P轨道的重叠为零，不混合。因此，P或许是C的轨道或许是N的轨道；而 $\phi_2$ 、 $\phi_4$ 原封不动地变成苯（或吡啶）的轨道，即相当于（一）图 19的 $\psi_3$ 、 $\psi_5$ 。

在图 19 已经作出苯的轨道。但为了跟吡啶的轨道相比较，试由戊二烯基轨道和一个P轨道再重新制作苯的轨道。按上述理由，应考虑的是 $\phi_1$ 、 $\phi_3$ 、 $\phi_5$ 三个轨道。若按图 22 所示规则，则如下图所示。 $\psi_1$ ，大致可认为是P以位相相符的方式混入 $\phi_1$ 而形成。（若更精确地说是，对于这混合形成的轨道， $\phi_3$ 再跟其中的P部分（与 $\phi_1$ 部分正交的）位相相符地稍混合而重新形成）。同样， $\psi_2$ 是由 $\phi_3$ 和P位相相符地混合（参照图 22 a），

再由 $\phi_1$ 跟其中的P位相不符地稍混合而形成。还有， $\psi_4$ 的轨道，是由 $\phi_3$ 和P位相不符地重叠后， $\phi_5$ 再跟其中的P位相相符地稍混合而重新形成。同样， $\psi_6$ 的轨道，是由P以位相不相符的方式混入 $\phi_5$ 而形成的。请读者自己验证这样构成的轨道跟图19的苯的轨道是一致的。

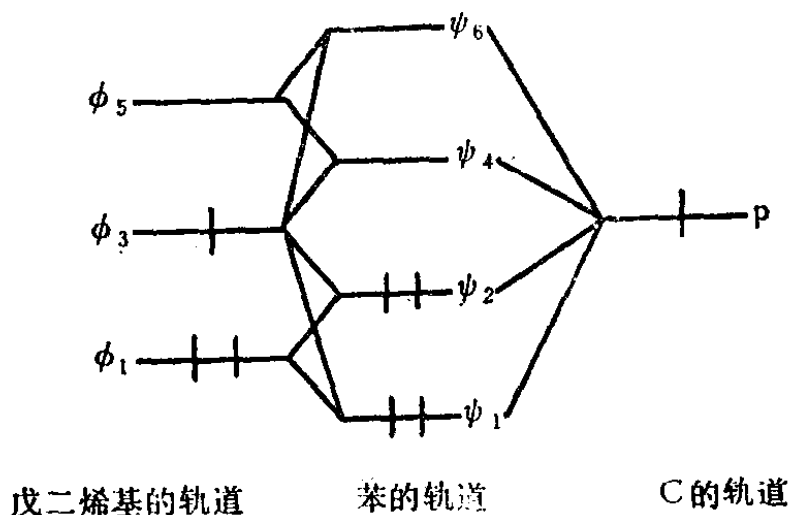


图 35

$\phi_3$ 、p 都被一个电子所占据。这样的轨道叫做半占轨道[singly occupied(SO)MO]。此时，两轨道的能量可认为大致相等

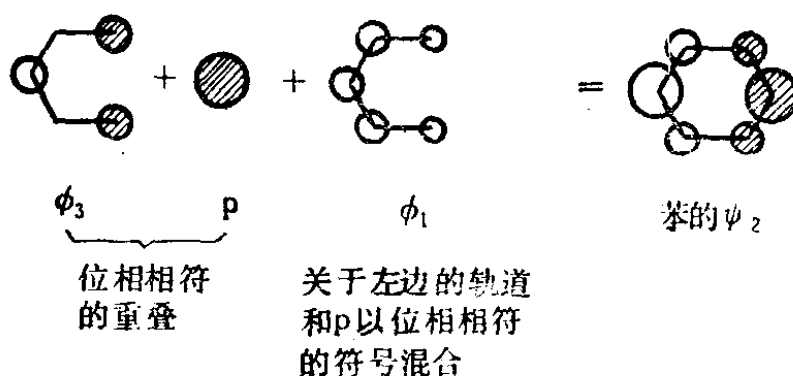


图 36

例： $\psi_2$ 的组合

由图可知，苯的轨道可从戊二烯基轨道和C的P轨道组

合。那么，吡啶的轨道怎样呢？这时，苯的一个 C 原子被 N 原子所替换。因 N 的电负性高于 C，所以 N 原子的 P 轨道亦具有比 C 的 P 轨道低的能量。因此，例如在  $\psi_2$  轨道上，吡啶比起苯来说，其  $\phi_1$  也以较大的比例混合进来。其理由按照下面那样想想大概就会明白的。如下图所示，将  $\phi_3$  和 P 位相相符地重叠形成的轨道设为  $\psi'_2$ ，而吡啶较之苯，P 以较大的比例进入  $\psi'_2$ （参照图 22 b）。但正如图 22 中所述，轨道的混合比例随重叠的愈大、能级差的愈小而愈大。而在吡啶的场合， $\phi_1$  和  $\psi'_2$  的重叠大，能级差小，所以  $\phi_1$  较多地混合进  $\psi_2$  中来。



图 37

结果，在 2-位的碳部分的轨道扩展几乎消失了。

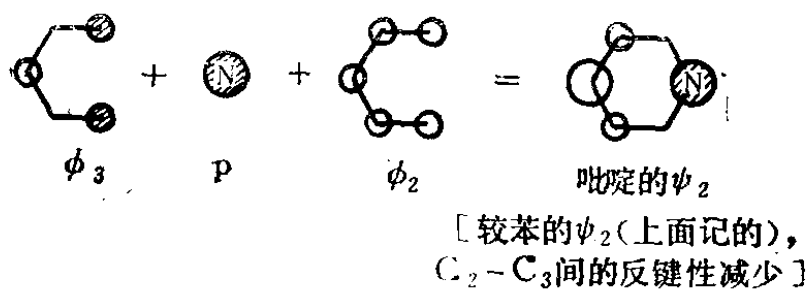


图 38

同理，在吡啶  $\psi_4$  的场合，由  $\phi_3$  和 P 位相不符地重叠形成的轨道，几乎没有混入  $\phi_5$ ，而照原样变成  $\psi_4$ 。

这样一来，可以推测 N 的置换给予轨道形状的影响。能级的升降如何呢？因 N 置换的影响，图 19 的  $\psi_2$  和  $\psi_3$ ， $\psi_4$  和  $\psi_5$  的简

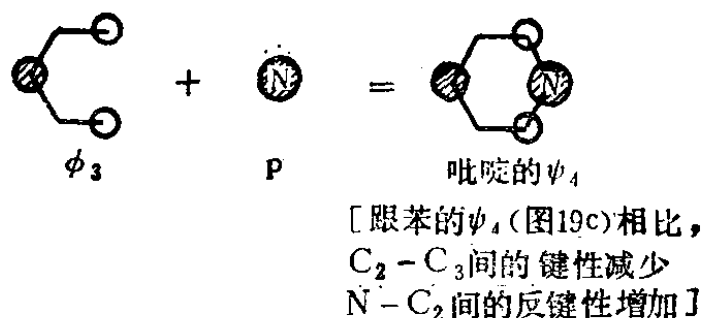


图 39

并被破坏了(能量已变得不相等)。这时,若看看上面画的吡啶的 $\psi_2$ 和 $\psi_4$ 的图,就可以看到,比起苯的场合,对 $\psi_2$ 来说, $C_2 - C_3$ 间的反键性减少而趋稳定化;对 $\psi_4$ 来说, $C_2 - C_3$ 间的成键性减少,同时 $N - C_2$ 间的反键性增大,而趋于不稳定化。由于 $\psi_3$ , $\psi_5$ 的轨道被认为大致不受N置换的影响(实际上,因趋向 $\sigma$ 键的效应或远距离轨道重叠等的存在,而有影响),所以,可以认为吡啶的 $\psi_2$ 比 $\psi_3$ 低, $\psi_4$ 比 $\psi_5$ 高,实际计算的结果亦是如此。因此,吡啶的HOMO和LUMO在N原子上电荷密度均为零。

这种方法,通常被广泛地应用。如果能象上面那样在纸上推测各种置换基的效应,并能在实验的计划或研究中起作用,那将是多么快乐的事啊!

〔问题4〕 丙烯的LUMO( $\pi_{CC}^*$ )偏向中央的碳,丙烯醛或丙烯腈的LUMO偏向乙烯键边缘的碳。为什么?并说明它们HOMO的扩展情况。〔提示:同时应用上述的说明和图23b的讨论。〕



### (三) 轨道的相互作用 (Orbital Interaction)

本讲座以两节的篇幅，勉强结束了准备阶段。以后，就要从量子化学的观点来考虑化学键、分子结构和化学反应等问题。本节打算说明下列几个问题：(1)轨道相互间作用时，重新组成了怎样的轨道？(2)怎样用它说明化学键？(3)轨道的扩展对分子形状或性质具有怎样的关系？此外，亦想趁此机会，对说明上述问题不可缺少的所谓轨道对称性问题作一概述。

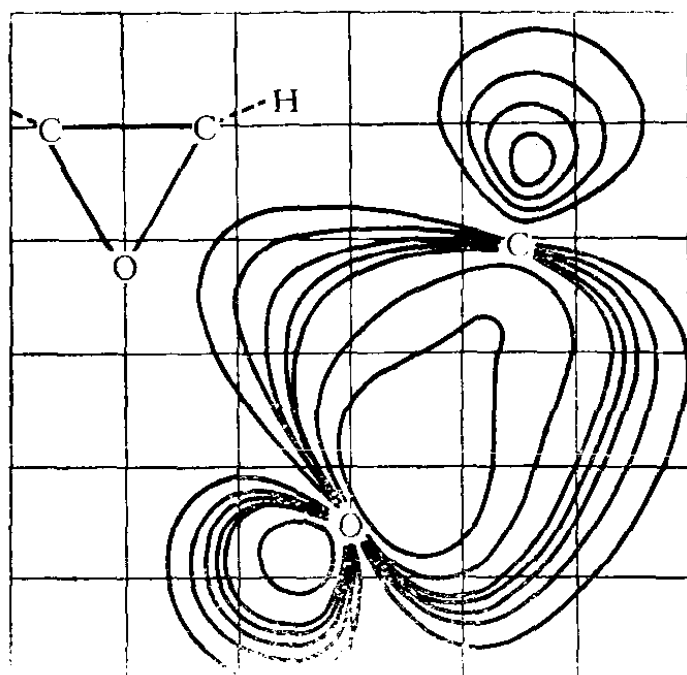


图 40 环氧乙烷的C—O键轨道 (分子平面上的值) ——  
向三元环外弯曲 (弯键)

#### 1. 电子的渗透

如第二节所述，假如两个分子接近，且轨道发生了重叠，

则根据(二)图22所述规则, 轨道一经相互混合, 一个分子的电子就把运动的场所扩展到其它分子的领域中去。

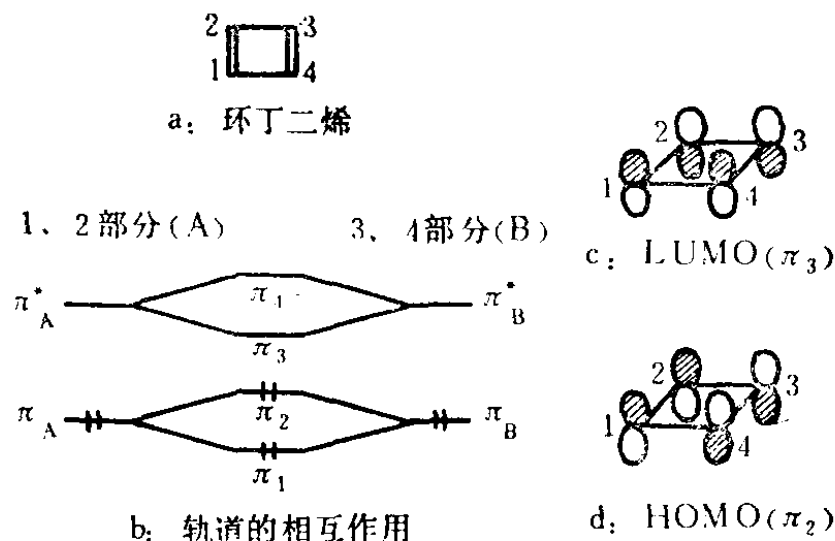


图 41 环丁二烯的轨道 (由两个乙烯的  $\pi$  轨道形成环丁二烯的轨道)

首先, 我们来考虑看看两个  $\pi$  键之间的轨道混合方式。设图41 a 中长方形的环丁二烯的双键部分为 A, B, 试考虑其轨道  $\pi_A$ 、 $\pi_A^*$  和  $\pi_B$ 、 $\pi_B^*$  间的重叠。按规则, 图41 b 的  $\pi_1$  轨道由  $\pi_A$  和  $\pi_B$  以位相相符的方式重叠而成。因此, 对 HOMO, 可得到如图41 d 所示的轨道。同样,  $\pi_A^*$  和  $\pi_B^*$  以位相相符的方式重叠生成  $\pi_3$ , 成为如图41 c 所示的 LUMO。这时要注意,  $\pi_A$  和  $\pi_B^*$ ,  $\pi_B$  和  $\pi_A^*$  重叠为零, 决不互相混合。

其次, 看看分子平面相互平行的两个乙烯分子的  $\pi$  轨道重叠为  $p\sigma$  型的情况。重叠小时, 产生如图42 b 中央所示的轨道能级。但相互作用大时, 因  $3\sigma_{CC}$  的能级变得比  $2\sigma_{CC}$  的能级稳定, 就过渡成图42 b 右边所示的环丁烷型键的  $\sigma_2$  成键轨道。这样, 由于重叠的大小, 能级可能易位, 所以要注意。

〔问题5〕 用图 42b 右边所示轨道, 作图表示环丁烷的

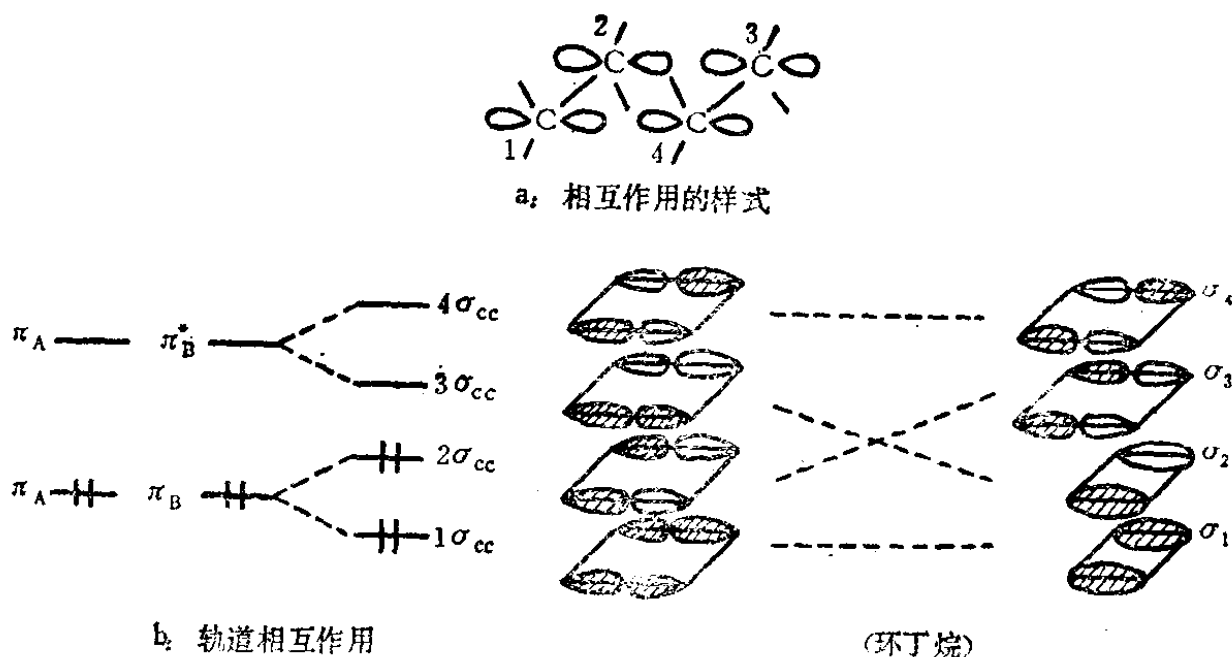


图 42 两个乙烯的相互作用 (两个乙烯的  $\pi$  轨道重叠成  $\sigma$  型时, 形成环丁烷的  $\sigma$  轨道)

C—C $\sigma$ 轨道。〔提示：考虑 $\sigma_1 \sim \sigma_4$ 的轨道跟与其等价且与扩展方向垂直的轨道的重叠。〕

〔问题 6〕 用六个C—C $\sigma$ 轨道作出苯的 $\sigma$ 骨格的六个成键轨道。并跟(一)图19 c 苯的 $\pi$ 轨道图比较 (仿照〔问题 5〕) 的方法。

## 2. 杂化的变化

平面型的甲基轨道, 正象图43 a 所示那样。自下算起的第 5 个轨道上, 只排入一个电子, 这种轨道叫做半占轨道 (SOMO; 参照 (二) “置换基的影响” 一节)。图43 b 表示将甲基从平面型逐渐“折起伞”变化到四面体角的角锥型时的 SOMO 变化。SOMO在平面型时是 P 轨道 (2P), 但随着朝四面体型的变化, 逐渐混进了 s 轨道, 其轨道扩展变得较偏向一边。

现以质子从垂直方向接近乙烯的一个 C 原子为例, 来说明这种轨道杂化的变化情况。根据图44 a 所示的能级关系, 在乙

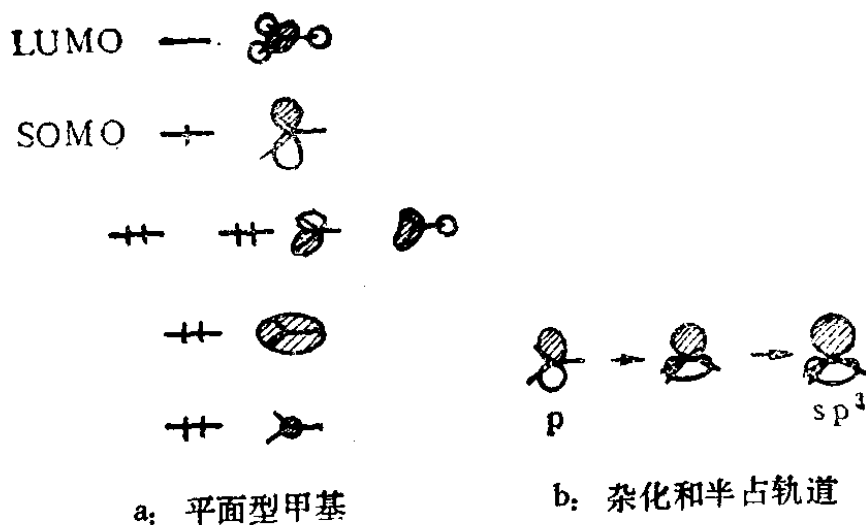
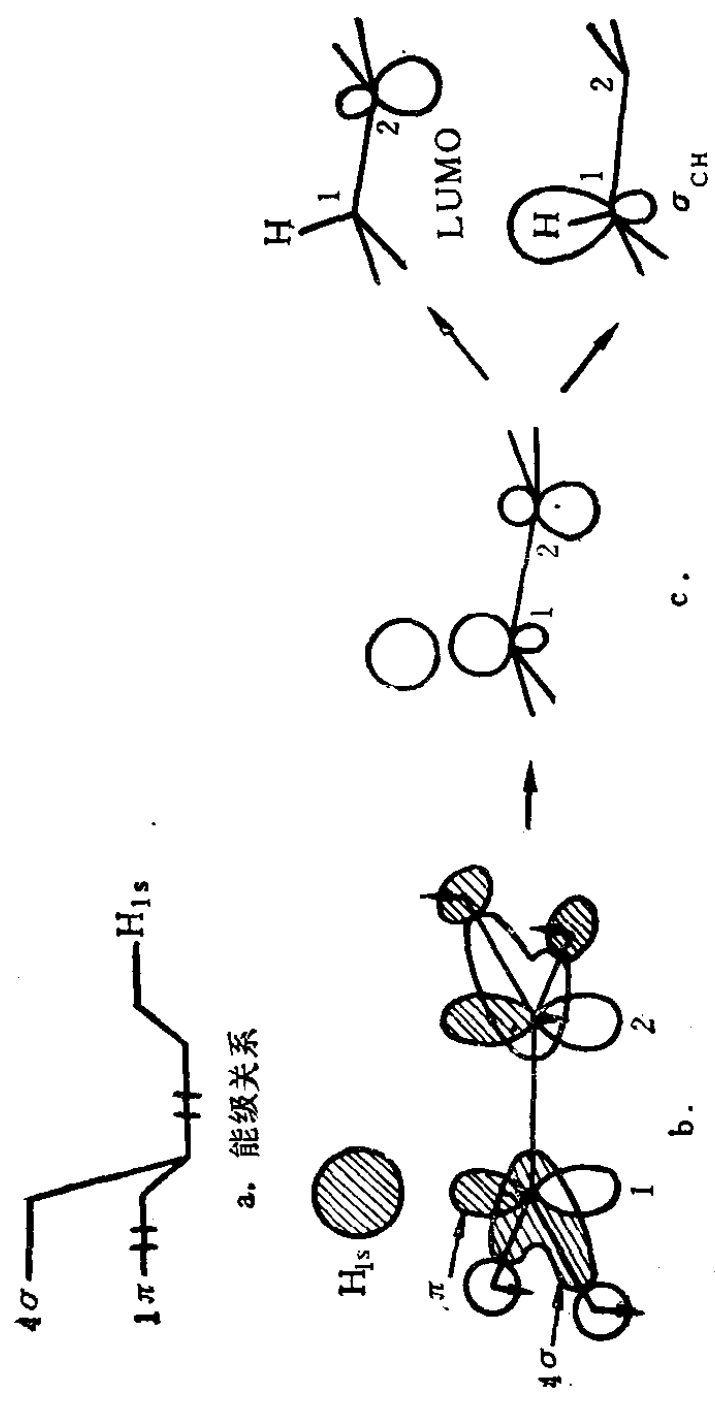


图 43 甲基的轨道及其变化——例如，氢接近甲基形成甲烷时，轨道的变化样式及分子的变形情况

烯的  $\pi$  轨道（意指第一号  $\pi$  轨道，图中记为  $1\pi$ ）和质子的  $1s$  空轨道重叠形成的轨道上，C—H 反键轨道（指在分子平面内扩展的第 4 号轨道，图 44 a 中记为  $4\sigma$ ）和  $H1s$  以位相相符的方式混合（与图 43 时的原理一样），其结果引起如图 44 b 所示的核移动，发生了如图 44 c 所示方向的杂化变化。随着质子向 1-位碳的接近，由  $1\pi$  和  $H1s$  生成的两个轨道中，低的轨道被占据且移行成在 1-位重新生成的 C—H  $\sigma$  轨道；高的轨道变成了 LUMO，该轨道在 2-位主要向反方向扩展（见图 44 中的说明）。可以认为，在向乙烯加成离子时，第一步首先以上面的机理加成阳离子，然后在第二阶段加成阴离子。在阴离子加成时，此 LUMO 起着重要的作用。关于这一点，后面还要再作说明。

〔问题 7〕乙炔的  $\pi$  轨道，由朝向互相正交方向的两组乙烯型  $\pi$  轨道构成。当氯离子垂直于分子轴来接近乙炔的一个碳时，发生了怎样的变化？〔提示：拟跟氯离子重叠的乙炔的 C—C  $\sigma$  轨道（ $4\sigma$ ）具有和图 44 b 的  $4\sigma$  类似的节构型。〕

### 3. 分子的形状



[C-H反键轨道一混合到由质子的空轨道与π轨道形成的成键轨道上,就发生了电子密度的变化,核向箭头方向移动。]

[注意: 杂化的 [杂化形成的成键轨道变成1位置的 方向是反方向。] C-Hσ轨道,空轨道变成在2位置朝反向扩展的轨道。最后为了这样变化,还应考虑2π(反键π轨道的混入。)]

图 44 乙烯的杂化——质子加成于乙烯形成乙基阳离子的机理

如上所述，甲基跟氢一旦相互作用，甲基就变成角锥型。因其 SOMO 的扩展方向是从角锥的顶点向外，所以生成的甲烷分子必然要取四面体型的结构。

BeH 原子团的 SOMO( $3\sigma$ )，如图 45 所示，关于 Be 在 H 反向扩展大。因此，当 H 原子再加成于它形成  $\text{BeH}_2$  分子时，可能形成 H—Be—H 型的直线型分子。

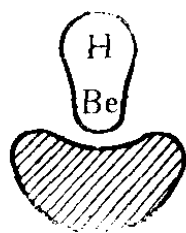


图 45 BeH 的 SOMO (在 H—Be 轴向，与 H 反向扩展大，当跟另一 H 原子结合时，形成 H—Be—H 型直线状分子)

〔问题 8〕试说明 BeH 的 SOMO 在 Be 原子上具有大的电子密度分布及其在 H 的对侧分布大的理由。〔提示：由 Be 的电离势  $9.3\text{eV}$ ，H 的电离势  $13.6\text{eV}$ ，考虑 Be 的  $2s$  轨道和 H 的  $1s$  轨道的相互作用，再考虑 Be 的  $2p$  轨道怎样混合（用图 22，图 23 的原理）。〕

一般说来，当原子 X 具有  $(ns)^2 (np)^0$  的电子构型（即在第  $n$  号  $s$  轨道进入两个电子，在  $p$  轨道进入 0 个电子的排布。参照(一)）时，XH 原子团的奇数电子轨道是  $sp^x$  杂化轨道（不是如(一)所述的  $sp^2$ ， $sp^3$  般的整数比，通常是以  $1=x$  之比杂化成的轨道）。在 X 上、与 H 反向有大的电子密度分布。因而， $\text{XH}_2$  分子成为 HXH 型直线分子。所以价电子数 4 的  $\text{XH}_2$  型分子往往是直线型的。

相应地， $\text{CH}_2$  分子的情况怎样呢？因为 CH 原子团中 C 原子的  $p_y$  或  $p_z$  轨道上进入一个电子，其跟 H $1s$  的轨道相互作用而生成新的 C—H 键，键的伸展方向当然在  $p_y$  或  $p_z$  上，即在垂直于分子轴的方向上形成键，因而  $\text{CH}_2$  分子成为弯曲线型。因为即使在  $p_y$ ， $p_z$  上进入剩下的两个电子，同样的推论也成立，所以

一般价电子数 5~8 的  $\text{XH}_2$  型分子是弯曲型的。(例:  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}_2$ ,  $\text{NH}_2^-$ )。这结果符合所谓 Walsh 法则 (参照(一)所示的参考书)。

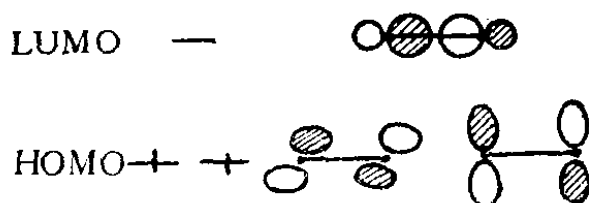
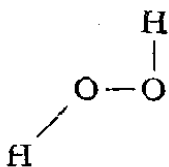


图 46  $\text{O}_2$  分子的 HOMO 和 LUMO

图 46 表示  $\text{O}_2$  分子的 HOMO 和 LUMO。其 HOMO 是二重简并轨道 (有两个具有相同能量的轨道), 其上各排入一个电子, 即由两个 SOMO 构成。据洪特 (Hund) 法则, 通常在不同的轨道上各排入一个电子时, 三重态稳定 (参照(一)所述)。所以  $\text{O}_2$  分子的基态是三重态, 这即是它的双自由基反应性或顺磁性的原因。

〔问题 9〕 $\text{O}_2$  分子具有 16 个电子。从两个 O 原子 (三重态) 的轨道相互作用, 求  $\text{O}_2$  的轨道和电子构型。

因  $\text{O}_2$  分子具有二个 SOMO, 当 H 原子加成时, 首先生成  $\text{HO}_2$  自由基, 其键的方向是图 46 的 “HOMO” 的伸展方向, 即是垂直于  $\text{O}_2$  分子轴的方向。这样产生的  $\text{HO}_2$  自由基的 SOMO 显然是在 O—O 轴和 O—H 两方伸展的  $\pi$  轨道。所以当 H 原子再加成于  $\text{HO}_2$  时, 形成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  大概就变为如下图所示的扭曲型 (实际需用交换力与库仑力稍稍修正)。



〔问题10〕图47表示SO<sub>2</sub>分子的高被占能级及LUMO，请指出它们的成因。另外，SO<sub>2</sub>的最低激发态对应于从图中的HOMO向LUMO转移了一个电子的构型，试说明处于该激发态的SO<sub>2</sub>分子在s处反应性大（如在与O<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>等的反应中）。

#### 4. 轨道的对称性

至今，已出现有几个对称图形。为了让读者首先熟悉轨道的性质，其说明容后再谈。

分子轨道的对称性受到其分子对称性的制约。对于未简并化的轨道（一个能级只有一个独立的轨道时），表示其轨道平方函数分布的图形应具有原来的分子对称性。从（一）图9，图17，图18，图19顺次看下去，可以验证这个规则。其次，对于二重简并轨道，作为互相正交的独立轨道平方和的轨道，应具有其分子的对称性。要想体验这一关系，请仔细看看（一）图19的 $\psi_2$ 和 $\psi_3$ ， $\psi_4$ 和 $\psi_5$ ，图43SOMO的下面轨道，图46的 $\pi$ 轨道等。再有，对于三重简并轨道，三个正交轨道的平方和与分子的对称性相一致。图48举了甲烷的例子。

记住上述规则来画轨道图就非常方便。

〔问题11〕从在〔问题5〕〔问题6〕产生的C—C $\sigma$ 骨格轨道确证上述规则成立并讨论环丙烷的所谓“弯键”的形成原因（参照插图）。

不用说，仅以上述的规则是还不能正确描绘轨道的对称性质的。在具有对称面的分子（ $\sigma_n$ ），具有对称中心的分子（i），

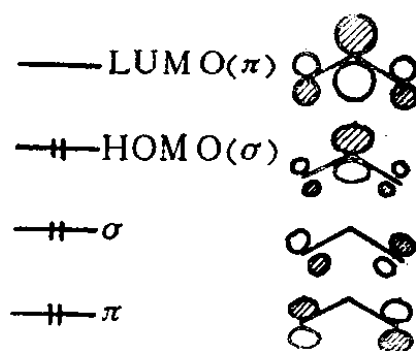


图47 SO<sub>2</sub>分子高的被占轨道和LUMO（ $\sigma$ 为在分子平面内扩展的轨道， $\pi$ 为垂直于分子平面扩展的轨道）



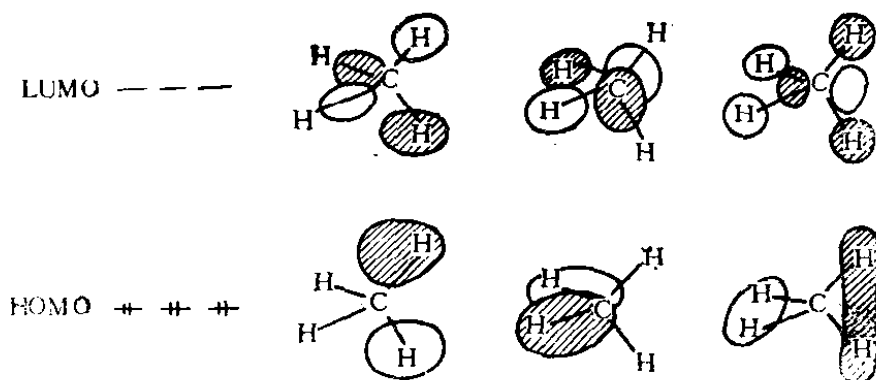


图 48 甲烷的轨道（甲烷因其高的对称性，所以具有三重简并了的HOMO，LUMO）

具有二重对称轴的分子 ( $C_2$ ) (括弧内是该对称性的惯用符号) 中，对于这些对称元素可形成对称的 (s) 轨道和反对称的 (A) 轨道，而不许可形成其它的轨道。为了正确描绘符合对称性的轨道图形，有必要尽量多研究这方面的例子。

象 s 和 A 那样对称性不同的轨道，决不能混合。至于具有其它对称要素的分子轨道，其对称性也受到严格的限制。详细情况请阅在(一)末尾所列的参考书。

[问题12]在平面分子上， $\sigma$  轨道和  $\pi$  轨道为什么不混合？又，在图41，图 8 中为什么不能形成左图那样的轨道？而在图 23 b，为什么  $\phi_{B2}$  能混合于  $\phi_{A1}$  中？

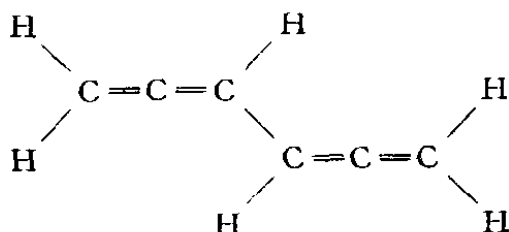


图 49

尽管没有特别的学习，但如能很好地阅读迄今所述的内容，并习惯了考虑节的关系和成键、反键区别等的轨道画法，那

么，大致推测其振幅含有正负关系的对称性质就不难了。

〔问题13〕二丙二烯 (biallenyl) 为：



试推定收容了 8 个  $\pi$  电子的四个轨道能级的高低顺序和各轨道的对称性质，并画出其轨道图。〔提示：分别考察垂直于碳链平面的两组乙烯型  $\pi$  轨道的混合方式（设边缘的亚甲基  $\sigma_{CH}$  轨道的混合小，因而可略去）和在同平面内分布的两组乙烯型  $\pi$  轨道的混合方式（也混合有中央的  $\sigma_{CC}$ ；为什么它只混合到分裂形成的高轨道上，而且是以位相不符的方式混合？从对称性考虑）。〕

## (四) 特别轨道<sup>①</sup>及其作用

### (Particular Orbitals and Their Role)

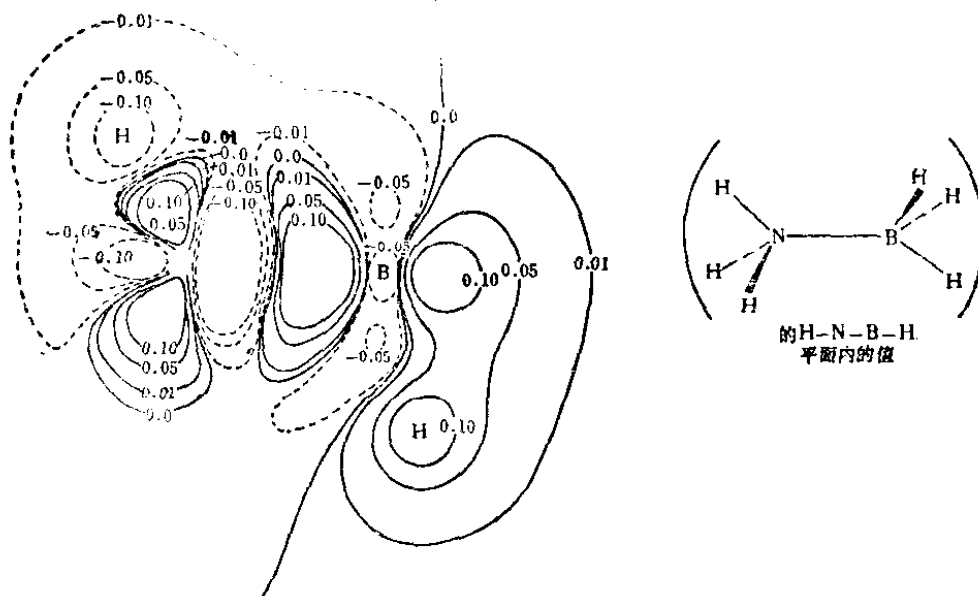


图 50

氮甲硼烷的差电子密度（意指：扣除了 $\text{BH}_3$ 、 $\text{NH}_3$ 各自单独存在时电子密度值后的电子密度分布；因分子化合物的形成，电子密度增加了的部分用实线表示，减少了的部分用虚线表示，从该图可清楚知道从 $\text{NH}_3$ 向 $\text{BH}_3$ 的电子移动情况）

不用说，理论跟实验越相符、越简单，就越方便。由于用轨道方法了解了分子内电子的相互作用，所以一般轨道方法能简便地说明分子光谱、离子化、稳定性等分子的各种性质。自1952年以来，逐渐弄清了所谓特别轨道HOMO、LOMO的性质

① 即前线轨道。——译者

和化学反应性之间的密切关系。1964年又搞清楚了这些特别轨道对称性和反应选择律的关系。到1965年进一步阐明了特别轨道对称性—立体选择方向的关系。即，只要眺望这些特别轨道图形，就可以在某种程度上推测其分子的反应性质。因此，为了能用“画”考虑反应，有必要讲述特别轨道的作用。

### 1. 特别的轨道

其实，前几节已经讲述了当原子团的 SOMO（半占轨道，参照(二)“置换基的影响”一段）这一特别轨道跟其它原子团反应时的特别作用（参照(三)“轨道的相互作用”）。这时，键在 SOMO 扩展上的地方生成。SOMO 的能级既可以把一个电子给予别的能级，又可从别的能级那儿得到一个电子。如果，电子的自旋不同也加以考虑，则 SOMO 可被看作既是 HOMO，同时又是 LUMO。在此，HOMO、SOMO、LUMO 等统称为特别轨道。本节首先从几个角度来研究这些轨道的性质。

### 2. 分子化合物

在苯和银阳离子的络合物中，银阳离子位于苯分子一边的正中上方。图 51 a 表示络合物的形状，图 51 b 表示苯的 HOMO 跟银阳离子的 5s（LUMO）的对称性关系。又，图 52 表示醌与氢醌分子化合物中 HOMO 跟 LUMO 的对称性。

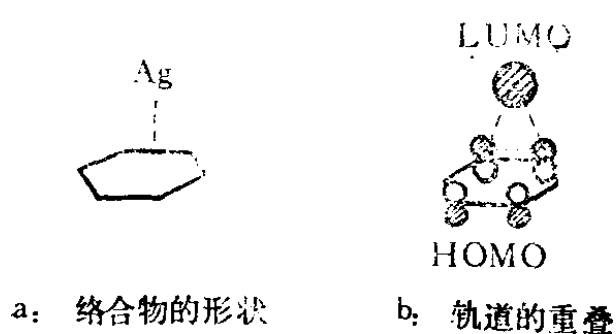


图 51 苯和银阳离子的络合物

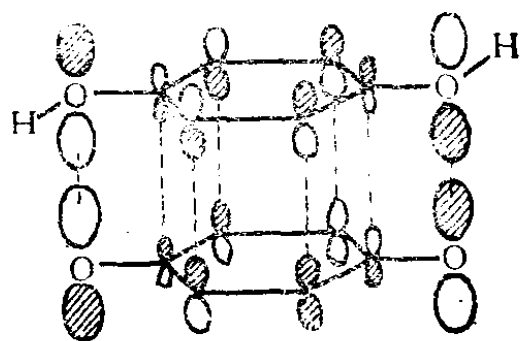


图 52 醌氢醌轨道的重叠  
(自坪村宏教授的论文)

通常，在分子化合物中，其组分分子的 HOMO 与 LUMO 发生位相相符的重叠，由于它们之间电子的渗透而使分子化合物稳定化。如上例，在电子给予体（在上例是苯、氢醌）和电子接受体（银阳离子、醌）之间的分子化合物中，给予体的 HOMO 和接受体的 LUMO 作位相相符的重叠是分子化合物稳定的主要因素。

$\text{BH}_3$  的二聚物 ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) 分子具有如图 53 a 所示的桥型结构，如果考虑到图 18 b 所示单体的 HOMO 和 LUMO 易朝重叠方向变形，那么其形成原因或许就容易理解了。至于平面分子的激发二聚物，容易形成顺式（头对头）结构（有相互镜映的关系）的原因，由图 54 所示等价轨道相互的重叠，也就容易理解。

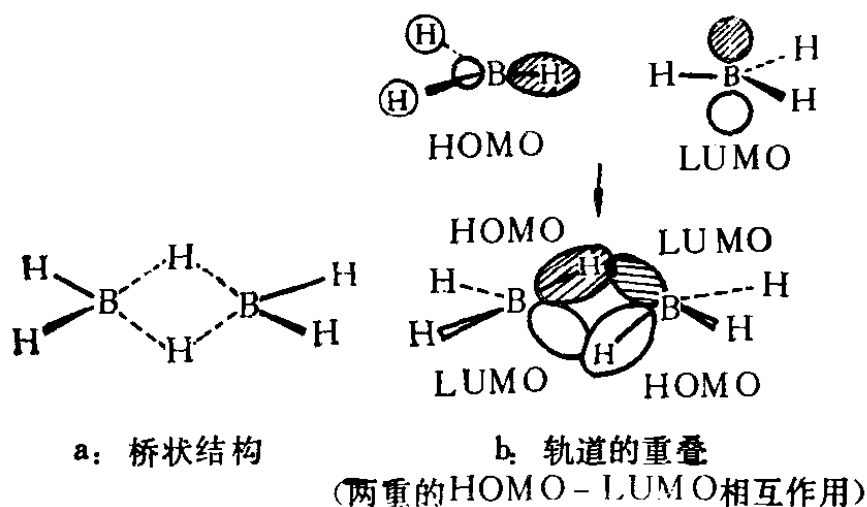


图 53 乙硼烷的结构和轨道

〔问题 14〕用 HOMO-LUMO 重叠法推测甲硼基碳酰 ( $\text{BH}_3\text{CO}$ ) 以及氨甲硼烷 ( $\text{BH}_3\cdot\text{NH}_3$ ) 的结构。〔提示：参照问题 3；又， $\text{NH}_3$  的 HOMO 是孤电子对轨道。并参照图 31。〕

### 3. 芳香性

很早以前，Hückel 就提出了所谓由  $(4n + 2)$  个  $\pi$  电子组

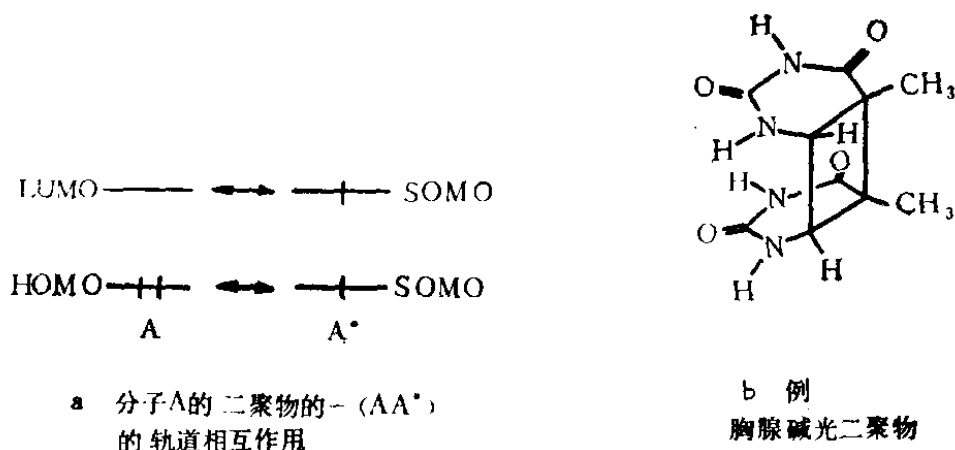
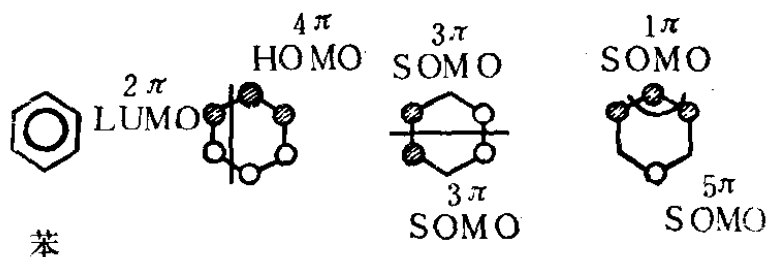


图 54 平面分子的光二聚化中的轨道重叠

成的环是稳定的，而  $(4n)$ -电子环是不稳定的 Hückel 法则。该法则在讨论芳香族化合物的稳定性时是极其重要的。

i)  $(4n+2)$ -电子环的例子



ii)  $(4n)$ -电子环的例子

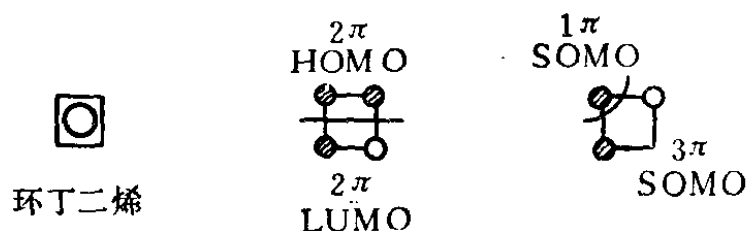


图 55 芳香(族)环的特性 (实际上, 环丁二烯, 四个键的平等性被破坏, 变成□型分子, 各烯的轨道仿图18的制作方法)

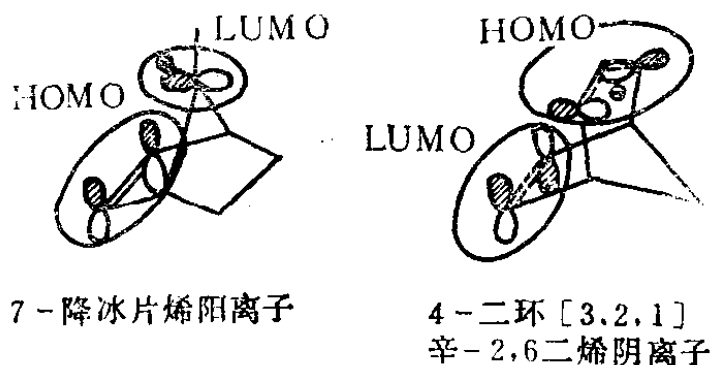
$(4n+2)$ -电子环的特征是, 不管怎样把它分成两半, 在其接合部分的HOMO和LUMO的对称性都相符。反之,  $(4n)$ -

电子环，无论怎样划分，HOMO和LUMO的对称性也不相符。图55表示这一关系。所谓HOMO和LUMO的对称性相符，即意味着在两部分间，电子圆滑地移动回转，因而有利于分子的稳定。

〔问题15〕照图55那样，对环戊二烯阴离子和环庚三烯阳离子进行考察。验证它们具有 $(4n+2)$ -电子环的特性。

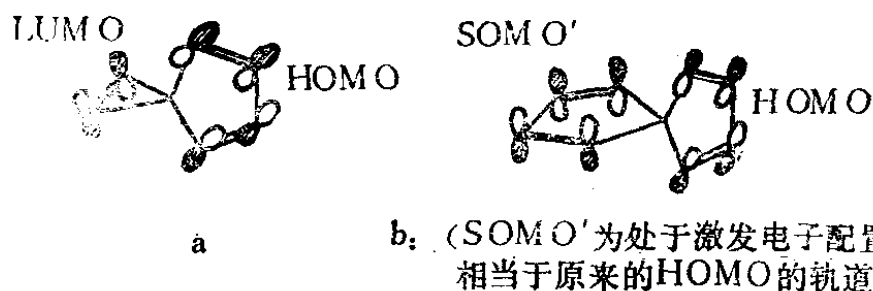
#### 4. 类芳香性和螺旋共轭

经由 $sp^3$ 型碳原子的 $\pi$ 共轭叫做类共轭(homo-共轭)。图56所示是类共轭结果产生 $(4n+2)$ -电子环的例子，可看到若干类似芳香族的稳定性。这叫做类芳香性(homo-芳香性)。



(要注意各HOMO和LUMO的两端相互间，发生位相相符的重叠。)

图 56 类芳香(族)环的例子



(要注意: 各HOMO和LUMO, 在各自的两端发生位相相符的重叠)

图 57 自转共轭化合物

图57示例螺旋共轭化合物。此即上述的  $sp^3$  型碳，特别是螺旋碳的场合。图57 a 示例在基态可期待由 HOMO-LUMO 重叠而使分子化合物稳定化的情形；图57 b 示例在激发态(最低)轨道位相很好一致的情形。

〔问题16〕一般认为环丁烯阳离子  $\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}$  有下列结构，

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H} \\ | \quad | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$$

试说明其理由。

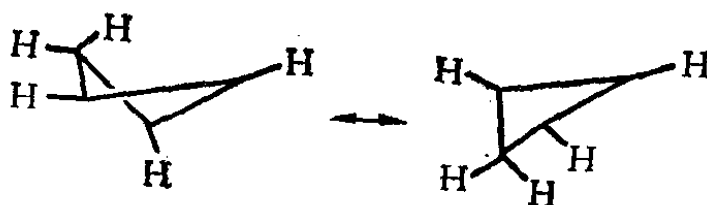


图 58

〔问题17〕想想看下列化合物中， $X = \text{O}$  时的  $\lambda_{\text{max}}$  较之  $X = \text{CH}_2$  时的  $\lambda_{\text{max}}$  产生了怎样的位移？

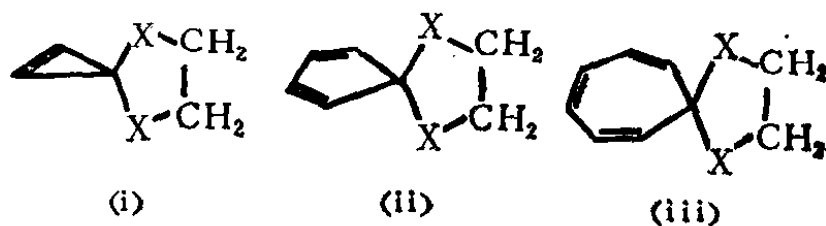


图 59

〔提示：考虑处于基态和激发态的螺旋共轭稳定化。假设根据基态的稳定化为主或激发态的稳定化为主、来决定兰线位移 (blue-shift) 或红线位移 (red-shift)〕

### 5. 键交换和过渡态

图60表示，在 Diels-Alder 反应中必须发生的键的形成和



消失的情况是和从 HOMO 往 LUMO 的相互电子流动而使键的强化、弱化的情况密切有关。我们知道，因为二烯烃的 HOMO 在 1、2 以及 3、4 键处是键性的，其 LUMO 在 2、3 键是键性的，在别处是反键性的。所以由二烯烃的 HOMO 向亲双烯物的 LUMO 或者从亲双烯物的 HOMO 向二烯烃的 LUMO 的电子流入（图 60 b 所示），对图 60 a 所示的键交换有贡献。从图 60 b 所示的 HOMO、LUMO 位相相符的情况看来，可知，二烯烃和亲双烯物间新键 4、5 以及 1、6 的生成可能在两个反应中心同时进行。

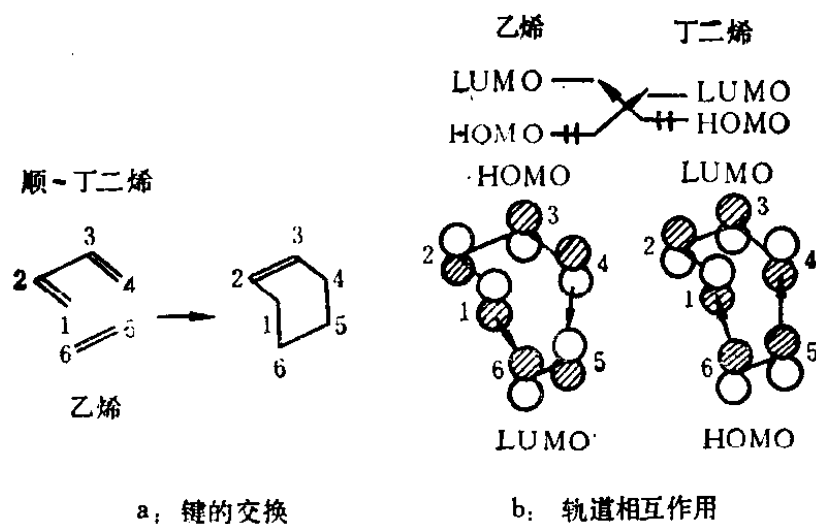


图 60 Diels-Alder反应的键交换和轨道的相互作用

随着新键生成和旧键弱化的同时进行，分子发生了变形，反应接近于过渡状态。这时，2、3键部分的 $\pi$ 轨道和4、5及1、6新键部分发生共轭，使反应体系稳定化。

〔问题18〕为什么在 Diels-Alder 反应中，二烯烃多作为电子给予体，亲双烯物多作为电子接受体？为什么在取代环戊二烯酮和环戊二烯的 Diels-Alder 反应中，当  $R = H$  时，取代环戊二烯酮起亲双烯物的作用，而当  $R = CF_3$  时，其作用如二

烯烃?

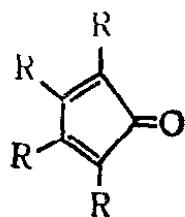


图 61

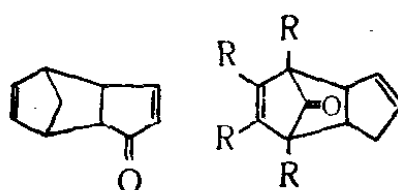
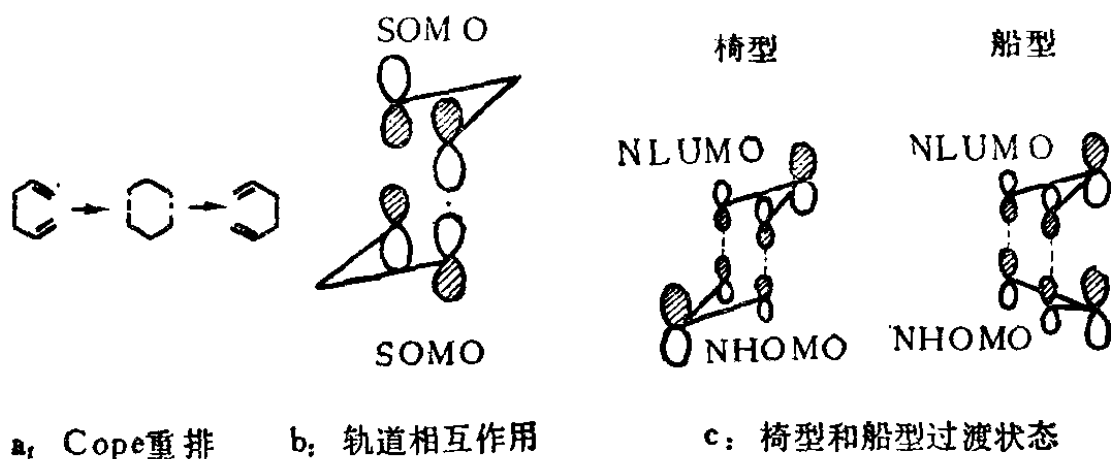


图 62

[提示: 接受电子能力极大的分子, 从对方分子取得一个电子的结构是主要的。]

在图63中, 将Cope重排的过渡态看作是两个烯丙基的  $p\sigma$  型相互作用, 并表示了使体系稳定化的轨道相互作用。因为烯丙基的SOMO在中央的碳上没有分布, 所以, 椅型或船型中哪一种构型有利可能是由一上一下轨道间的被占或空的相互作用情况来决定。由图可知, 椅型比船型有利。



(关于丙烯基的 SOMO, 参照图55)

(NHOMO, NLUMO表示较SOMO一下, 一上的轨道, 丙烯的当中碳间的轨道重叠是船型其位相不相符)

图 63 Cope重排的过渡状态

[问题19]试说明下面 Claisen 重排的过渡状态。

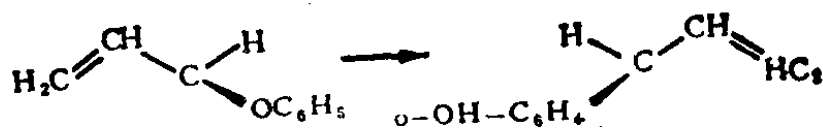


图 64

从上面的例子可知，HOMO、LUMO 特别轨道跟在反应中必需发生的键交换密切相关。但为什么在许多轨道中只是 HOMO 及 LUMO（根据情况，也含有接近其能级的被占轨道或空轨道）特别重要呢？这只有考虑到反应中伴随产生的分子变形，才能得到基本上满意的解释。有兴趣的读者请参阅专著。例如：K. Fukui, "Theory of Orientation and Stereoselection", Springer, Berlin, 1970, 1975；福井谦一，“化学反应と电子の轨道”，丸善，昭51。

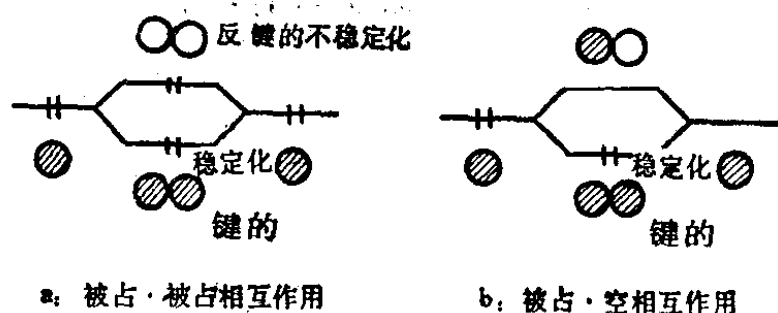


图 65 被占-被占以及被占-空轨道相互作用  
(●符号：象征性表示轨道。不是指球对称轨道的意思)

## 6. 电子给予体和接受体

因为在一个分子中有 HOMO 和 LUMO，所以在双分子间的反应里，可能有两组的 HOMO-LUMO 相互作用。一般说来，电子给予体的 HOMO 能级高，电子接受体的 LUMO 能级低。因此，给予体和接受体间的 HOMO-LUMO 相互作用中，主要是给予体的 HOMO 和接受体的 LUMO 的相互作用。这一事实由图 66 就可说明。

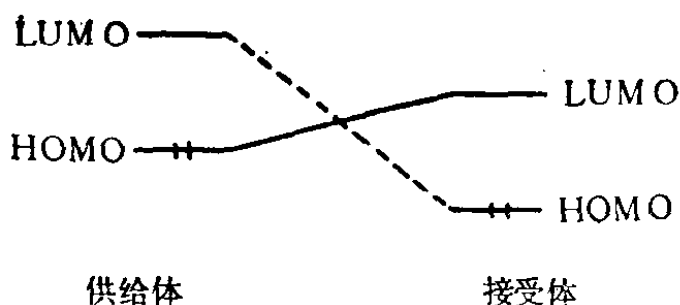


图 66 供给体-接受体间的轨道相互作用

因此，在和其它电子接受体分子反应中，关系较大的是电子给予体的 HOMO，反之，在和其它电子给予体分子反应中关系较大的是电子接受体 LUMO。

〔问题20〕试从(二)所示的 CO 及  $\text{CN}^-$  的 HOMO 的形状，推测它们配位于金属阳离子时的取向。

〔问题21〕氯乙烷的 LUMO 是如图 67 所示的轨道。当亲核试剂从 C—Cl 轴上 Cl 的反侧进攻时，C—Cl 键怎样变化？由此推论一般的  $\text{S}_{\text{N}}2$  型反应的 Walden 反转机理。

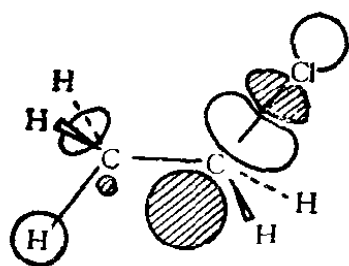


图 67

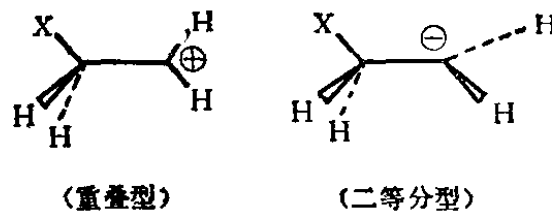


图 68

〔问题22〕设 X 为负电性基，试推测  $\text{XCH}_2\text{CH}_2^+$  及  $\text{XCH}_2\text{CH}_2^-$  的结构。〔提示：设  $\text{XCH}_2$  基的轨道定性上大致类似于(三)图 43 的平面型甲基的轨道。考虑其跟亚甲基部分的 HOMO-LUMO 相互作用，从而推论在阳离子时是重叠型有利，在阴离子时是二等分型有利。〕

## (五) 取向 (Orientation)

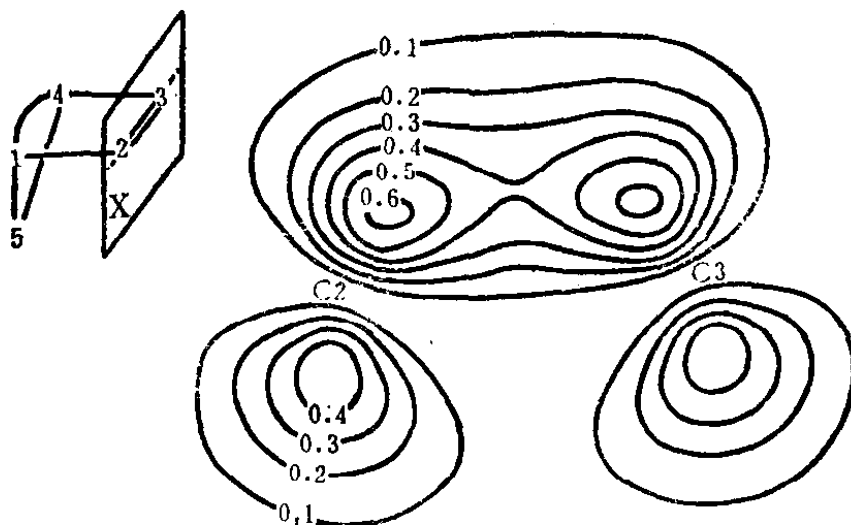


图 69 二环戊烯  $\pi$  电子密度分布的空间不等价性。(图69  $x$  面上的  $\pi$  电子密度在外式方向上有大的伸展。这恰与该双键在外式平方向的选择反应性对应)

1952年Mulliken为解释分子化合物的成因，提出了电荷移动的理论，同年也首次发现了化学反应性和轨道延伸方向间的关系。这些理论与关系都跟从HOMO往LUMO的电子相互渗透过程密切有关。当电子渗透偏向一边时，伴随产生电荷移动，但在形成化学键时，电子渗透本身是重要的，而电子移动未必一定要发生。下面拟举数例说明与化学反应本性有关的特别轨道作用怎样显著地表现在反应的取向上。

### 1. 不饱和化合物的置换

在第(四)节中，已经阐明了在化学反应中所谓HOMO、

LUMO特别轨道的重要意义。本节讲述其具体用例。

首先，已经知道在图23b中丁二烯的HOMO、LUMO在1、4处，以及（二）〔问题2〕中提到的苯乙烯的HOMO、LUMO，在 $\omega$ 处各具有大的扩展。另一方面，从实验结果也已发现：实际上正是这些位置具有大的反应性。

此外，萘的HOMO、LUMO的扩展在 $\alpha$ 位比 $\beta$ 位大（图70a），其理由已在（一）的〔问题1〕中作了讨论。

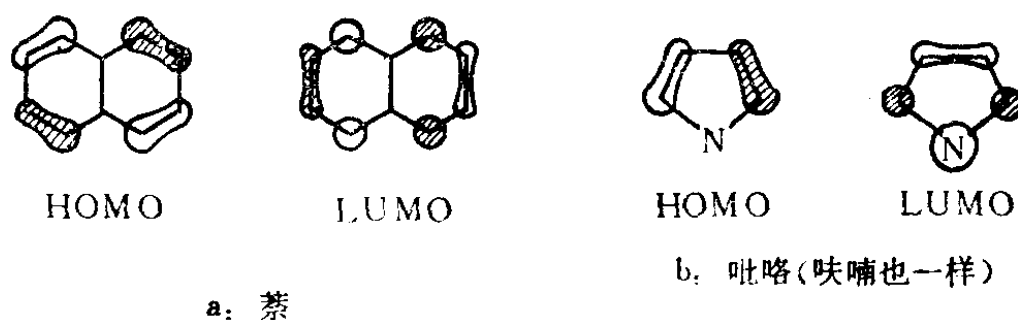


图 70 芳香族化合物的HOMO和LUMO

〔问题23〕试从苯和丁二烯的 $\pi$ 轨道组成萘的HOMO和LUMO定性图。

再有，吡咯和咪喃的HOMO、LUMO的扩展，2-位都比3-位大（图70b），而实验也发现2-位的反应性高。

于是，通常，不饱和化合物的亲电子置换反应发生在HOMO扩展大的地方，亲核置换反应发生在LUMO扩展大的地方。因HOMO和LUMO都与自由基置换有关。所以从其密度和或者平均值可以大体上论述其取向。详情见（一）中所列的参考书。

下面，拟讨论在激发态反应中的取向问题。如图71所示，可以认为在亲电反应时取向主要由处于基态的LUMO所支配；在亲核反应时取向主要由处于基态的HOMO所支配。最近，Havenga对芳香族光化亲核置换反应的实验结果（参照Advances

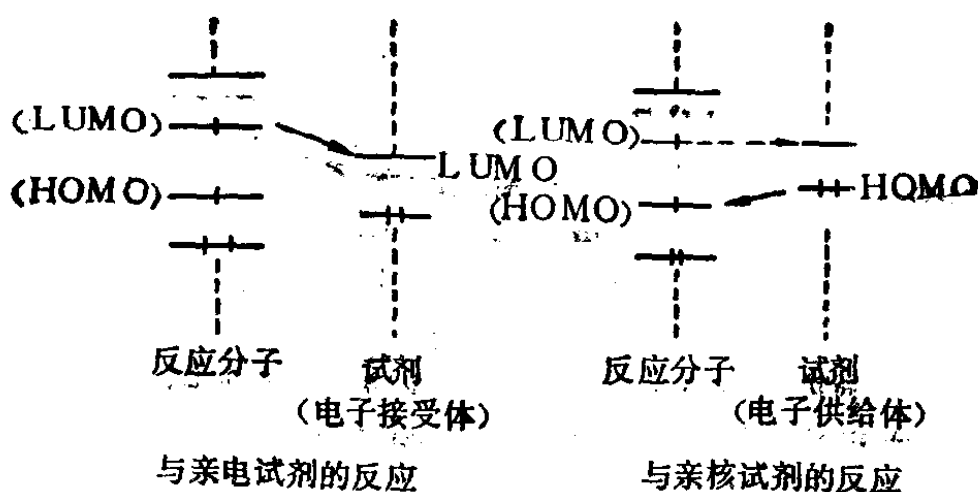


图 71 激发态的反应性

in Phys. Org. Chem., 11, 225, 1975) 符合这一规则。

## 2. $\sigma$ 键链上传播的共轭

假如以卤素般的负电性基X取代链状石蜡烃的一个氢原子，并假定碳骨格为锯齿形结构，则比较各个氢上的LUMO扩展，就可看出：与X $\beta$ -逆共平面的氢具有大得非常多的数值；其次，与上述氢原子 $\beta$ -逆共平面的氢又具有较大的值，该氢原子LUMO扩展沿着逆共平面上的氢原子传播而衰减。其原因何在？

若一个 $\sigma$ 轨道的一端是电负性大的原子X，则该 $\sigma$ 反键轨道的能级当然要低。因此，电子从与其成强共轭的逆共平面C—H $\sigma$ 被占轨道流向这个低的C—X $\sigma^*$ （反键性）轨道就将削弱了这个键。结果，该C—H键松弛了，其 $\sigma^*$ 能级降低了，在整个分子的LUMO中产生了很大的混合。这个反键能级降低的影响，以逆共平面的C—H键为媒介而依次传播，所以，整个分子的LUMO定域在这些键中。

〔问题24〕定性说明（四）〔问题21〕中的氯乙烷的LUMO的形成原因。

再者，若亲核试剂再靠近这些氢，削弱了C—H键，则其

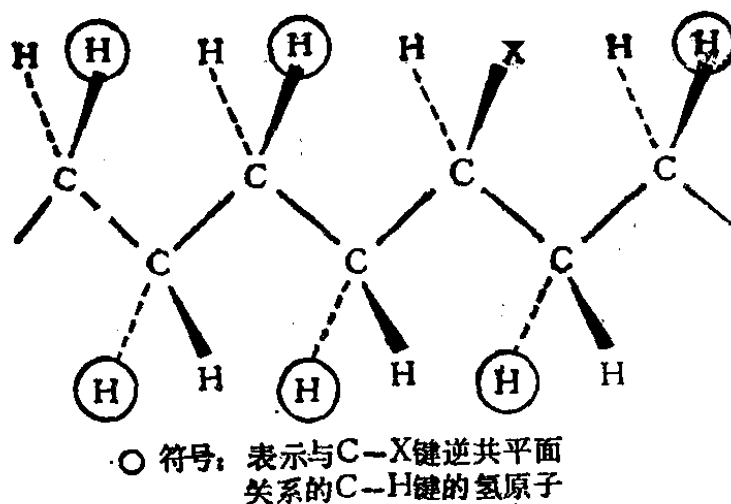


图 72

效应就可能是与它有逆共平面关系的键上传播。这对应于E2型脱离反应的反式取向性，且跟Saytzeff法则及Hofmann法则的说明也有关。

这种电子效应，作为沿着有逆共平面关系的 $\sigma$ 键传播的例子，还有NMR的质子。质子键常数的异常值问题。而且，恐怕跟碳锯齿形键链或环己烷环的格子型结构，乙烷的交错型结构等的稳定性问题也有关。反式共平面型之所以比顺式共平面型稳定，可能是因为保留了避开下面那样四电子环式相互作用的倾向。

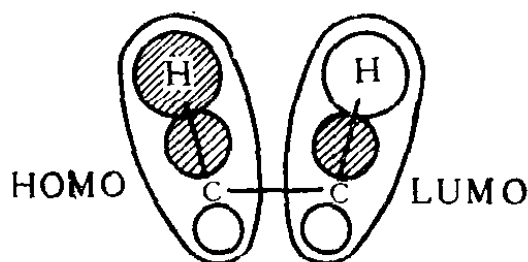


图 73

可知，在上面那样的构型里，不可能期待使 $\sigma$ 键间的交换排斥缓和而使体系稳定化。如(四)“芳香性”一段所述，电子好象是跟日本人一样嫌忌所谓“4”的数字。虽然对于顺式丁二烯比反式不稳定，顺式丁烯-2比反式体不稳定等事实有各种解释，但若以上面那样的看法，忽略不计 $\sigma$ 或 $\pi$ 型四电子环的效



应，大概难以说明问题。若这样考虑，则如

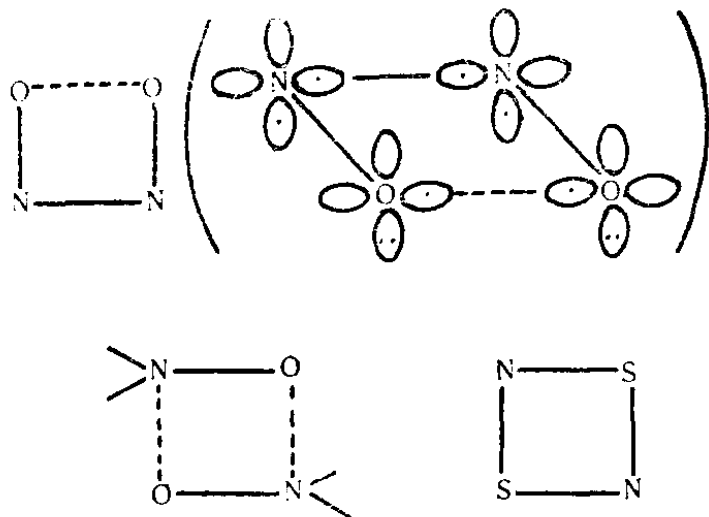


图 74

等那样以两个三电子键并排形成六电子环时，或者如

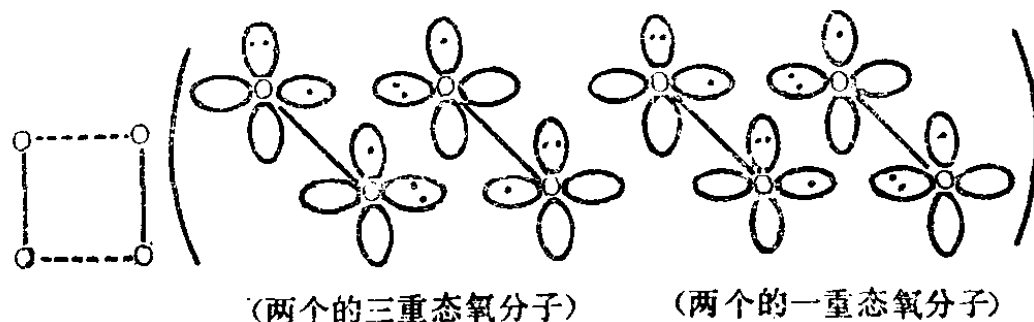


图 75

那样被认为形成两组六电子环时，应该也可能产生顺式型结构。

### 3. $\sigma\pi$ 相互作用

对于平面状的分子，在分子平面上延伸的轨道叫做 $\sigma$ 轨道；在垂直于平面方向上延伸的轨道叫做 $\pi$ 轨道。在此所说的 $\sigma\pi$ 相互作用，即是因杂化变化而产生的核构型变化过程视为各个分子 $\sigma$ 部分和 $\pi$ 部分间的化学反应，并且仿照（四）中所述的Diels-Alder反应的例子说明其变化的方向——取向。现以（三）

图44乙烯的杂化变化作为一例。如图76所示， $\pi$ -HOMO 和  $\sigma$ -LUMO（取跟CC键的  $\sigma^*$  直接有关的轨道）相互作用的结果，引起了核构型向图中箭头的方向变化，形成了向反方向延伸的杂化轨道。实际上，正如在 1、2 加成，1、2 取代等各反应例里所见，1、2 反向的杂化变化显然是优先的。同样，也显示 1、4-顺向杂化变化是有利的。

〔问题25〕试推测在光激发反应里 1,2-杂化变化的有利方向。〔提示：考虑  $\pi^*$  轨道和图76的  $\sigma$ -LUMO 的相互作用。〕

#### 4. 变了形的p轨道

当分子A和分子B接近，其轨道间发生重叠时，本来相互正交的A的轨道，会以B的轨道作为媒介而互相混合。这已经在（二）“轨道的混合方式”一段中以丁二烯和苯乙烯为例作了讨论。同样的机理也出现在（三）的“杂化变化”处的说明里，并扮演了重要的角色。

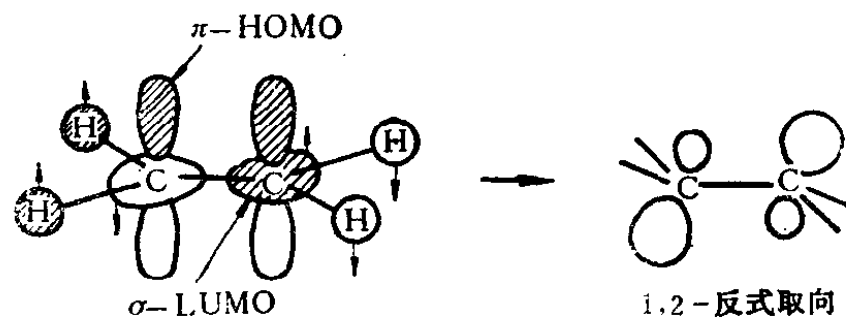


图 76 乙烯杂化中的  $\sigma\pi$  相互作用

现在，对于一个双键的面来说，其上侧和下侧不是等价的，则双键部分的  $\pi$  轨道受其影响就可能发生上下侧不同的分布方式。因此，这时双键的上侧或下侧的反应性显然就不一样了。以二环戊烯为例看看吧。环丙烷环的 C—C $\sigma$  键是所谓的弯键，能量高。给  $\pi$  轨道以影响的 C—C $\sigma$  轨道（1）偏于图的上

侧(参照(三)插图)。受其影响,双键部分的P轨道上混入了s轨道。其混合方式和(二)(三)所述的原理相同。如图78(b)所示,图(a)的P和s是以 $\sigma$ 为媒介用跟 $\sigma$ 位相不符的混合而产生(c)所示的轨道扩展。事实上,我们知道,向这个双键的加成是在外式方向选择地发生的。同样,代替环丁烯,也可以说明含有环戊烯骨格的二环(3、10、0)己烯的外式选择性。

(1)



图 77

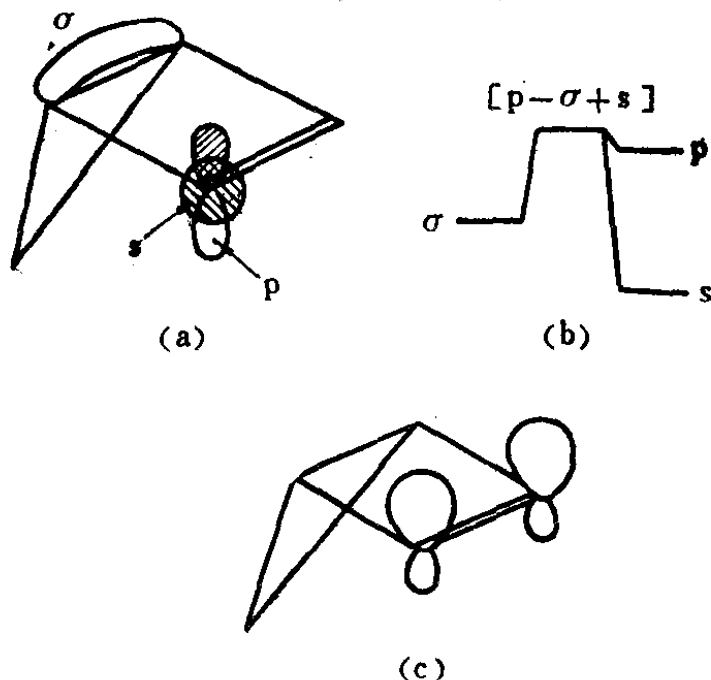


图 78 二环戊烯的非对称 $\pi$ 轨道(关于 $[p-\sigma+s]$ 的表示法,参照(三)图44c①)

[问题26]试以受乙烯桥部的 $\sigma$ 轨道影响的P、s轨道混合机理,说明2-降冰片基或降冰片烯的外式选择性。

而在环戊二烯反应中的孤对效应里也可看到类似的现象。

在图81所示的Diels-Alder加成反应里,当X为Cl,  $\text{OCOCH}_3$

①原文为(二)图9c, 有误。——译者注

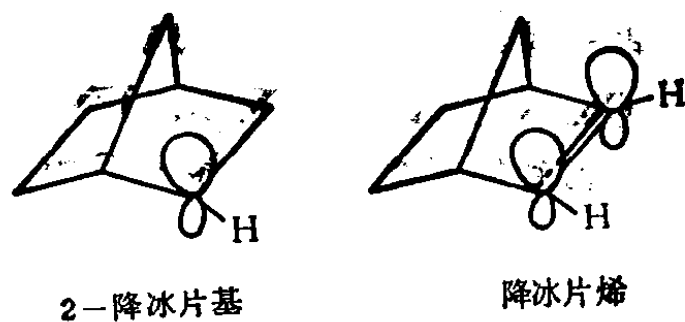


图 79

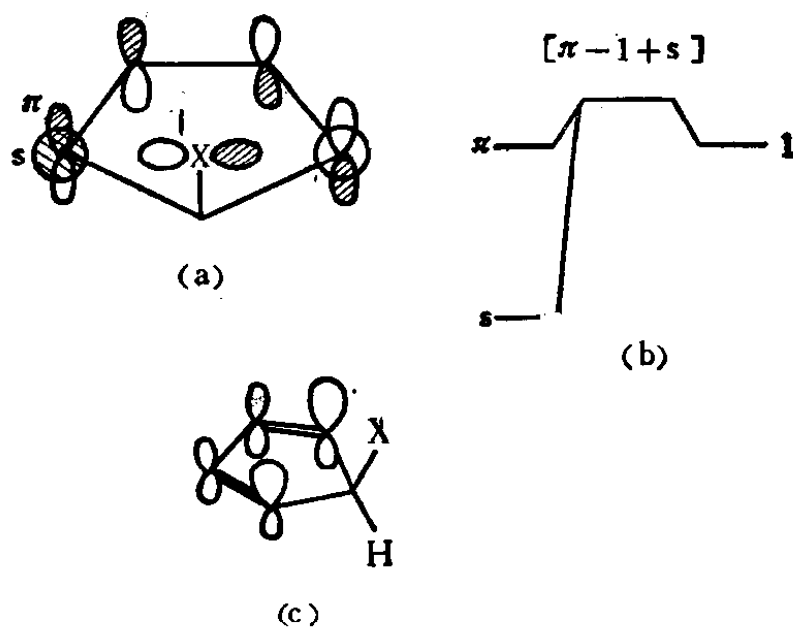


图 80 环戊二烯的孤对效应 (——HOMO的非对称扩展)

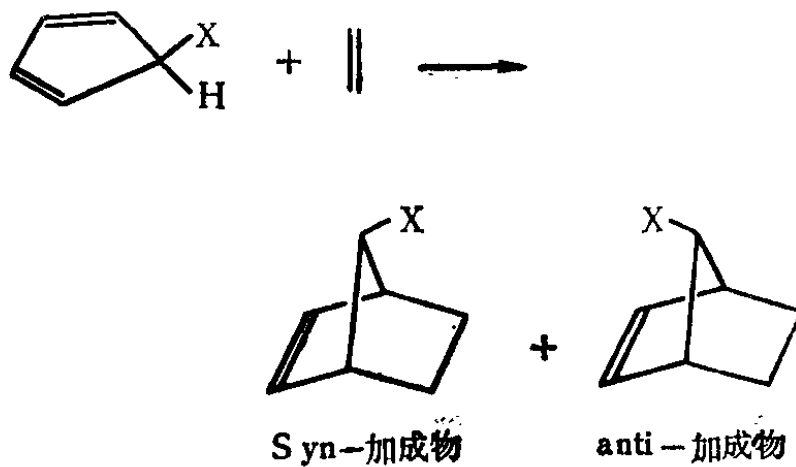


图 81

等具有孤对电子时，多生成 Syn-加成物，反之当 X 为  $\text{CH}_3$  或 H 等没有孤对电子时，Syn-和anti- 加成物等量生成。图 80 可说明其原因。即因 (b) 的轨道相互作用而引起 (a) 那样的轨道混合，结果得到如 (c) 那样具有 Syn 方向分布的 HOMO。

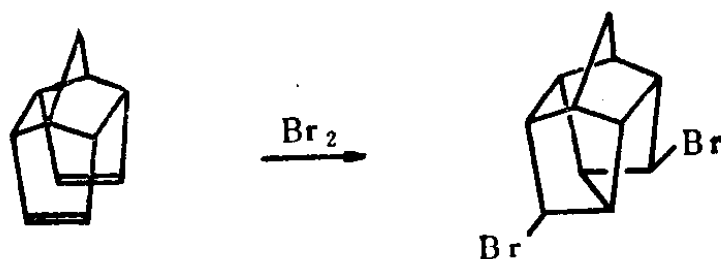


图 82

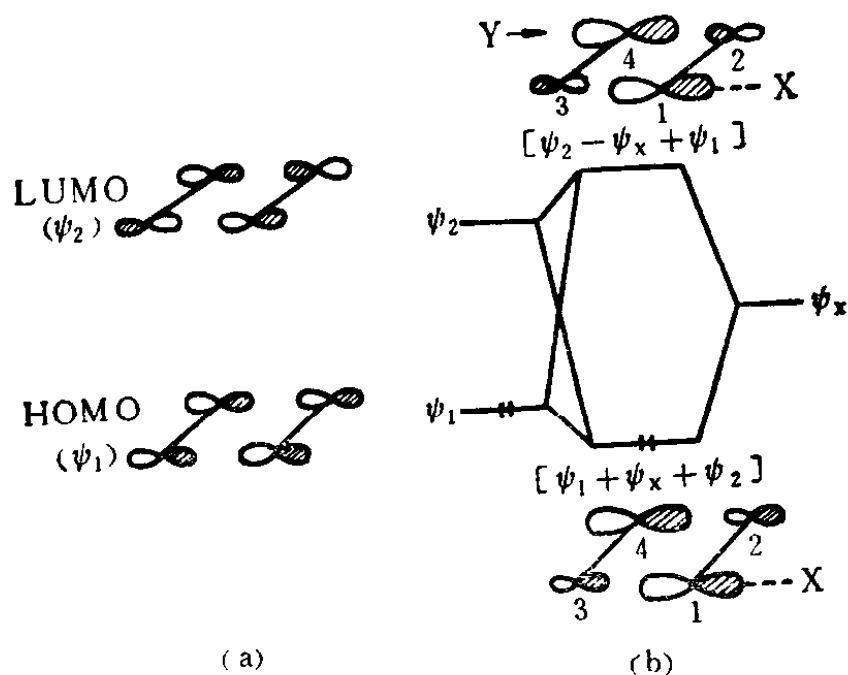


图 83 跨环交联加成中轨道的作用

与此有关且有趣的反应是对于没有直接键合的双重键形成跨环交联键的反应 (transannular cross-bond formation)。

即该反应中一个分子的  $\pi$  轨道仿佛来到同一平面内那样平行地被固定。正如本节开头所述，因构成四电子环那样的相互作用是不理想的，所以容易想象，假如要打开受立体制约体系中的四电子环的“闸门”时，不是下面的 (a)，(b)，而是 (c) 型的反应更为方便。

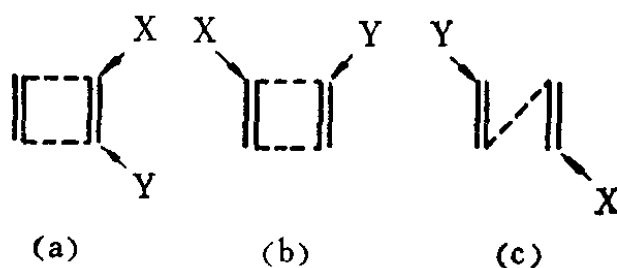


图 84

现考虑加成反应中伴随产生的  $\pi$  轨道间的混合效应，并稍探讨其决定性的原因。由两个  $\pi$  轨道组成的体系的 HOMO 和 LUMO，如图 83(a) 所示，对此，亲电试剂 X 的 LUMO 接近时，它们的变化情况示于图 (b)。显然，跟 X 的进攻位置相对的对角线方向处的 LUMO 扩展大，在该处应接受亲核试剂 Y。在 (b) 的被占轨道中，2~3 间的反键性较 (a) 图里的显著地减弱，藉助于接近 4-位的试剂 Y 所供给的电子对，使得 X 跟与 3-位反式方向的 2-位间的键容易生成。

## (六) 立体选择 (Stereoselection)

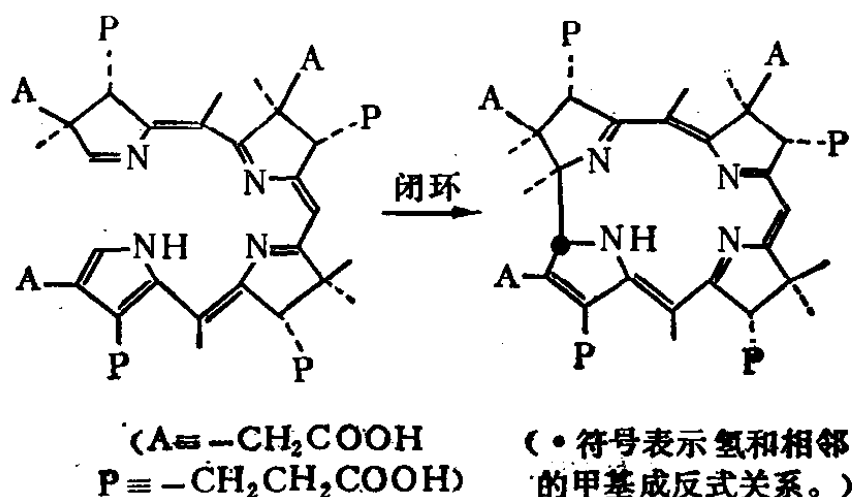


图 85 在维他命 $\text{B}_{12}$ 的生化合成过程中, 由16电子的环化反应形成胆碱环时, 当然也符合Woodward-Hoffmann法则——“细菌也懂得Woodward-Hoffmann法则”(A. I. Scott教授)

对于大多数有机化学者来说, 过去曾以为量子化学等几乎是与有机化学无关或无用处的东西, 但由于电子环式反应的Woodward-Hoffmann法则的发现, 这种旧观念已被彻底打破了。因为正是这个法则, 用以往的有机电子论是完全不可能解释的, 该法则所以成立的本质原因毕竟还是在于电子的轨道作用。由于最近实验技术的进步, 立体选择反应的新类型一个接一个地被发现。为便于理解它们的机理, 本节打算浅易地解说有关的几个代表性例子。

### 1. 电子环

在(四)的“芳香性”一段说过, 当 $(4n+2)$ 个 $\pi$ 电子

进入环状轨道时，该环具有芳香环的稳定性。其稳定性的主要原因在于：电子圆滑地在环上游动，即能均匀地离域在整个环中（相当于(三)的“电子渗透”）。电子的离域化正是稳定性的重要条件。它可被表示为：当环被分成任意两部分时，各自的HOMO和LUMO可作位相相符的重叠（参照(四)图55 (i)）。而 $(4n)$ -电子环的不稳定原因，可认为是：HOMO、LUMO的以位相不符方式重叠，电子在整个环上很难离域化。

## 2. 环式加成和分子内重排

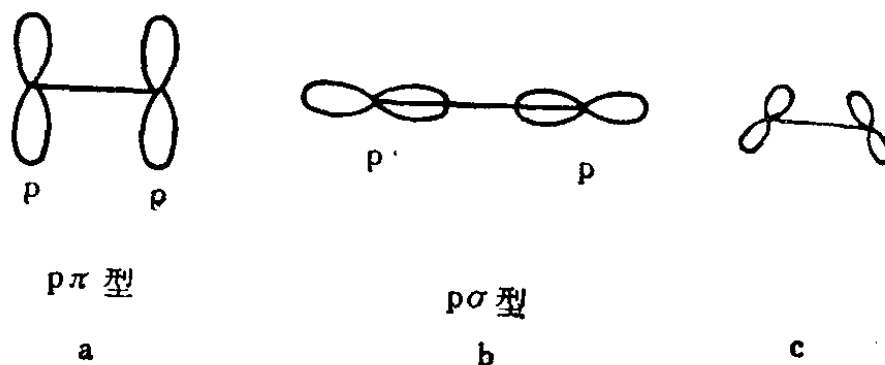


图 86

P轨道的重叠方式有 $p\pi$ 型和 $p\sigma$ 型。不过，这是两个极端的情况。当然也有如图中c那样，相当于中间情况的重叠方式。

例如丁二烯和乙烯，在两端部以 $p\pi$ 型重叠时，会生成苯型的轨道；做 $p\sigma$ 型重叠时，会生成对应于(四)图60所示Diels-Alder反应的过渡态的轨道。在六电子环，两部分的HOMO和LUMO在两端都可以发生位相相符的重叠（关于丁二烯和乙烯的HOMO和LUMO，参照(一)图17，(二)图23）。

此外，如(四)的图63，Cope重排的过渡状态也可看作为由烯丙基和烯丙基构成六电子 $(p\sigma, p\sigma)$ 型环的一例。

〔问题27〕将烷基阳离子的氢1、2易位的过渡状态看作下



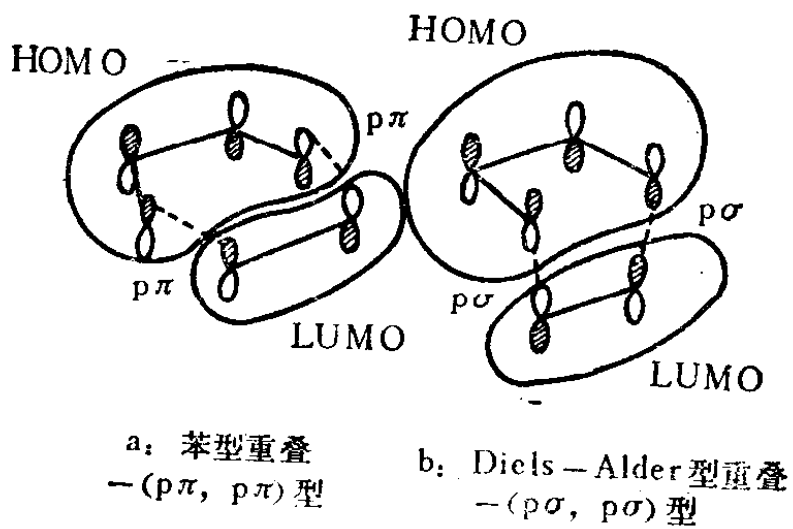
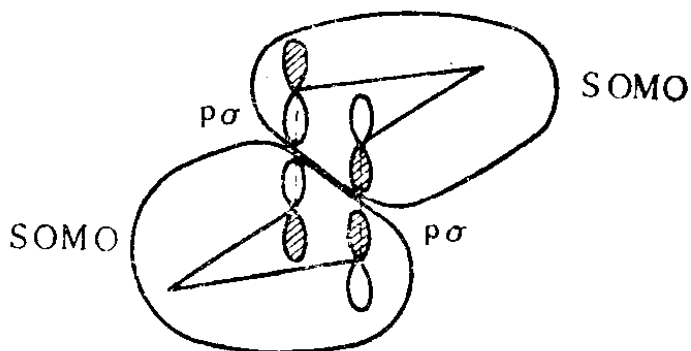


图 87 电子环的种类



(关于烯丙基的SOMO, 参照(四)图55)

图 88

面那样的二电子环, 试讨论其稳定性。(提示: 考虑H的1s轨道和乙烯的两个P轨道。)

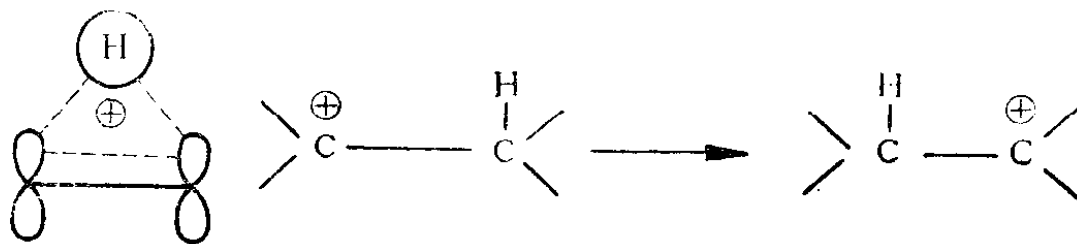


图 89

〔问题 28〕将 1、3 两极加成的过渡状态看作由烯丙基阴离子型四电子体系和乙烯型二电子体系组成的六电子环，试讨论其稳定性（关于烯丙基阴离子的 HOMO，请看（四）图 55）

### 3. 电子环的开闭

和  $(p\pi, p\pi)$  型， $(p\sigma, p\sigma)$  型一样，应该也可能有一端  $p\pi$  型、一端  $p\sigma$  型，即  $(p\pi, p\sigma)$  型的情形。这种情形，可在链烯烃的闭环及环状烯烃的开环过渡态附近发生。首先，作为  $(4n+2)$  电子环的例子，我们考虑己三烯的闭环（或，环己二烯的开环）反应情形。



图 90

因为，在此用电子的离域化性质来讨论过渡态的电子环稳定性，所以，一旦打开己三烯的 P 轨道 2 和 P 轨道 3 之间的键之后，不妨可改为考虑其重叠（图 34 a）。于是，该电子环可看作是由上面的丁二烯和乙烯构成的六电子环之一种。

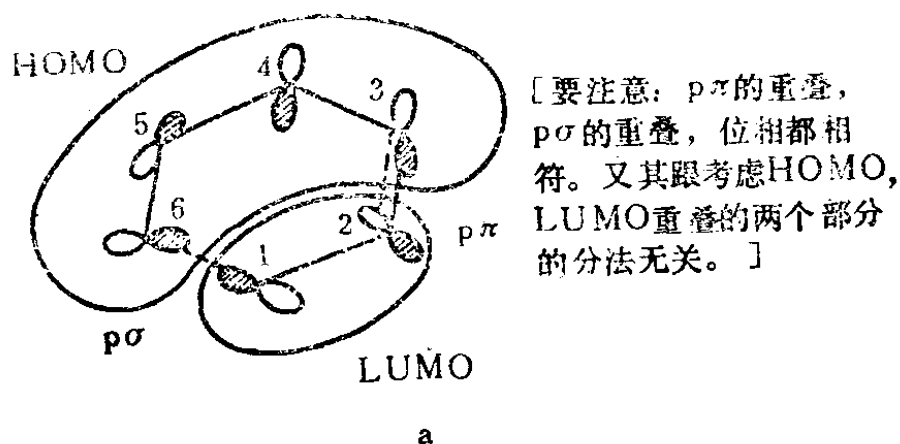


图 91a 稳定的  $(p\pi, p\sigma)$  型  $(4n+2)$  电子环的轨道重叠样式

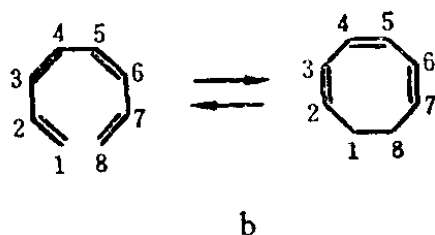
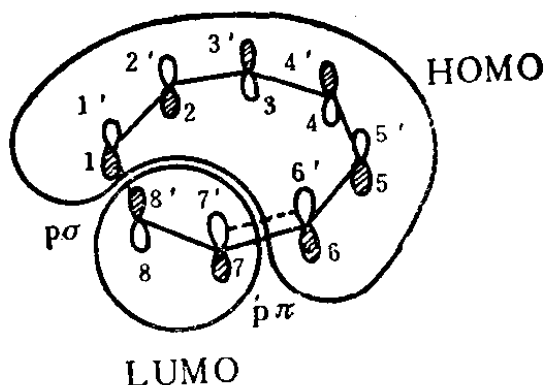


图 91b 稳定的  $(p\pi, p\sigma)$  型  $(4n)$  电子环的轨道重叠方式(关于己三烯的HOMO, 参照 (一) 图18)

这时, 因为在过渡态具有图91 a 所示的位相关系 (丁二烯和乙烯的两端部都发生位相相符的重叠), 所以很明显, 反应一定取下面那样的选择途径。

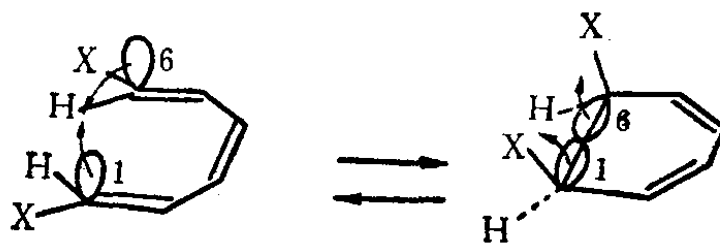


图 92

图示, 在分子平面同侧的 1、6 部分相互靠近而重合的方向上发生闭环, 在 1、6 部分朝分子平面的同侧打开的方向上发生开环

这是该反应的立体选择性的原因。这时, 1、6 的 P 轨道部分应该朝相反的方向回转[反旋(disrotation)]。这儿, 所谓相反的方向, 是图93那样的意思 (其例后面即将给出)。

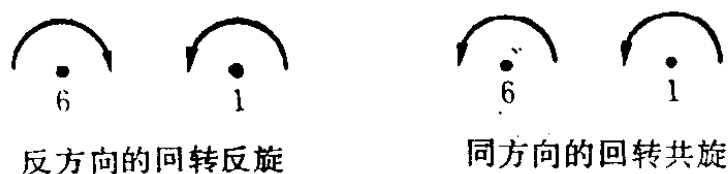


图 93

读者用上图可以验证：这时取代基X必然也跟着回转，生成上式右（左）边那样的生成物。

但如果按照  $(p\pi, p\sigma)$  型的重叠，则在以  $(p\pi, p\pi)$  型重叠只能生成不稳定环的  $(4n)$  电子环时，也可以生成HOMO、LUMO位相相符的稳定环。例如，我们来看看辛四烯的闭环（或环辛三烯的开环）情况。

这时，若仿照  $(4n+2)$  电子环之例来考虑闭环（或开环）的立体选择性，就容易确证如下那样的转变。即P轨道的1和8部分发生同向回转〔共旋（conrotation）〕。

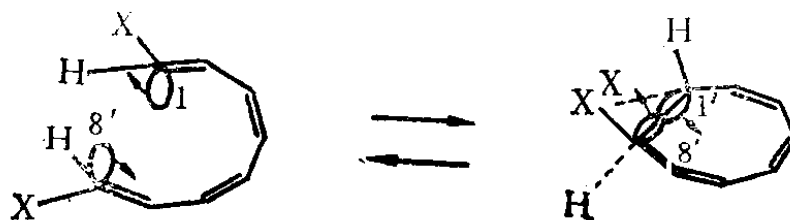


图 94

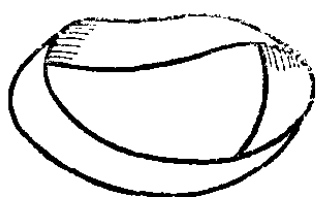
#### 4. Hückel环和Möbius环

请仔细比较图91 a 的  $(4n+2)$  电子环和图 91 b 的  $(4n)$  电子环的情况。可知，虽然二者都发生位相相符的  $(p\pi, p\sigma)$  型重叠，但却有根本不同的地方。什么地方不一样呢？

在图91 a，若顺着相邻P轨道重叠的最大部分，依次连下去，则照6，1，2，3，4，5，6那样返回到原来的地方。反之，在图91 b，则按8'，1，2，3，4，5，6，7，8那

样回到与原来相反的一侧。前者的情况叫做 Hückel 环，后者叫做 Möbius 环。

所谓 Hückel 环，是以 E. Hückel 名字命名的，他以最简单的形式确立了共轭化合物的量子化学，创立了芳香环的理论。而所谓 Möbius 环，则是以提出“Möbius 带”的 19 世纪德国数学家 A. F. Möbius 的名字命名的。



Möbius 带

图表示将细长的纸片扭转  $180^\circ$ ，把两端对边糊起来的東西。在该环外侧爬的蚂蚁爬一圈时，总是从环的内侧爬出。试作这样的环，并对应于图 34 b，依次把 1-2-3-4-5-6-7-8 数字标在环的外侧，将 1'-2'-3'-4'-5'-6'-7'-8'-标在相应的里侧看看

图 95

至今叙述过的芳香族环，以及表现环式加成或分子内重排的过渡态的电子环，都是  $(4n + 2)$  Hückel 电子环。这是因为按其几何学之要求，取  $(4n)$  Möbius 电子环的过渡态是困难的。但在电子环的开环或闭环时，因其在几何学上是可能的，所以这种情况是可以实现的。

最后，若把至今已述的内容归纳起来说，则，在最低的电子状态的反应，即由热引起的反应时， $(4n + 2)$ -电子环以 Hückel 环为稳定， $(4n)$ -电子环以 Möbius 环为稳定，这样就使各种反应按选择性的立体方向进行。

阳离子  
或阴离子

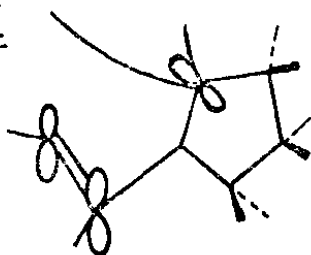


图 96

〔问题 29〕假设有如下的化合物，试判定其电子环是 Hückel 型或 Möbius 型，并推测其稳定性。

### 5. 激发电子环

若考虑电子环的 HOMO 的一个电子迁移到 LUMO 后而形成

的最低能量的激发态，则上面的关系变得完全相反。即变为：

$(4n + 2)$ -电子环以Möbius环为稳定， $(4n)$ -电子环以Hückel环为稳定。

现以环丁烯的光化开环反应为例。如前所述，也可以一下子就考虑过渡态电子环的稳定性，但这里想稍稍涉及反应的机理看看。

遇光， $\pi$ 轨道的一个电子首先被激发而迁移到 $\pi^*$ 轨道。该电子能量高，随着分子振动而向对侧的 $\sigma^*$ 轨道渗透，导致其C—C键的逐渐开裂。

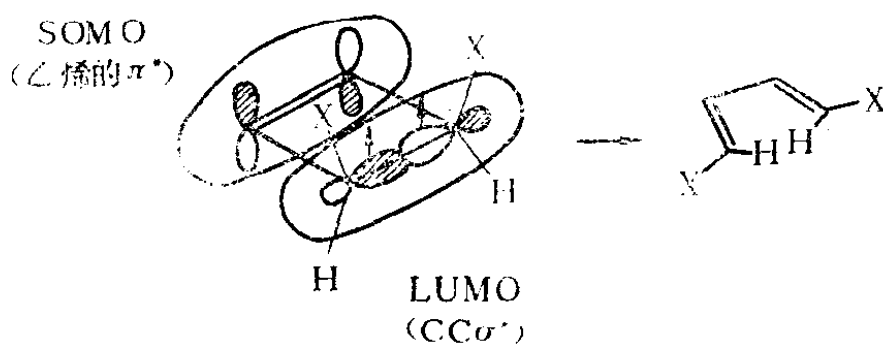


图 97

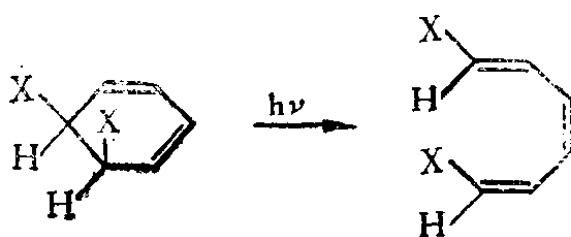


图 98

这时，可能有先前的反旋、顺旋两个方向。但由图可知，为了使轨道位相相符，应要求反旋的方向（上图箭头的方向）。

〔问题30〕试说明环己-1，3-二烯的光化开环反应的立体

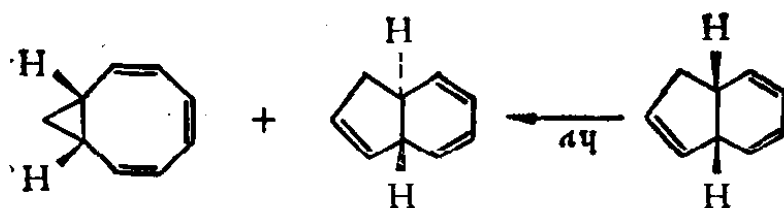


图 99

途径。

〔问题31〕试考察下面的二环癸三烯的光化开环再环化的反应机理。

### 6. 在氮解脱反应中伴随产生的开环

上述立体选择的电子环反应,有时伴随发生其它分解反应。例如,在下式那样的反应里,氮分子从重氮环丙烷解脱的同时,C—C键打开,生成了立体选择的生成物。若认为在该反应里,由于N—N—C部分的热振动,首先N—C键松弛了,则N—N—C部分的HOMO愈加定域在碳上。终于变成接近如左图所示类似于摇铃般的结构。同时,电子向对侧的C—C键的 $\sigma^*$ 渗透,松弛了这个键。

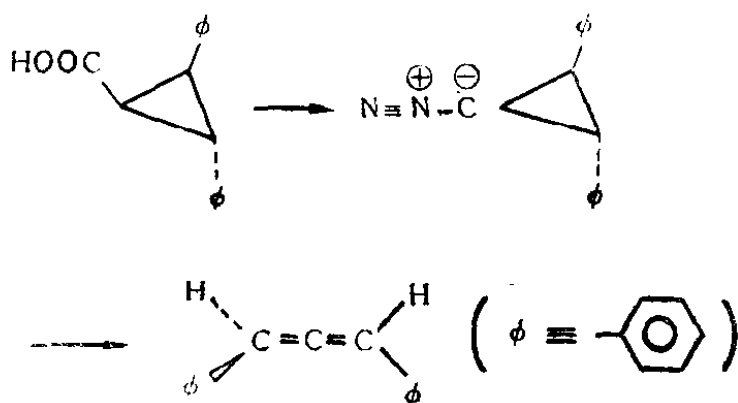


图 100

还可能有的思考方法。即认为上述的重氮甲烷部分的HOMO直接作用于C—C $\sigma^*$ ,首先松弛它,因而引起三元环的变

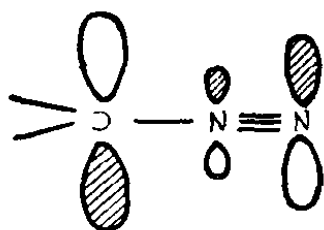


图 101

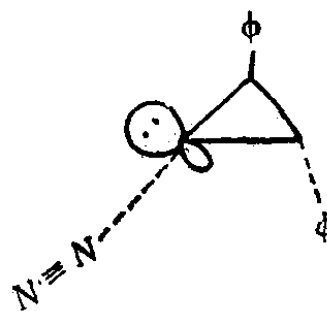


图 102

这轨道变成这种形状，读者自己仔细阅读（二）的解说就可验证。恰是一个好练习。

形，继而伴随产生氮的解脱。实际上，下述的这种想法大概是妥当的。即：N—C键的弱化和C—C键的弱化有相互促进的关系，这种相互促进导致了反应。

总之，可以认为促进伴有氮解脱的开环的主要原因可能是如下那样的HOMO和LUMO的轨道重叠。

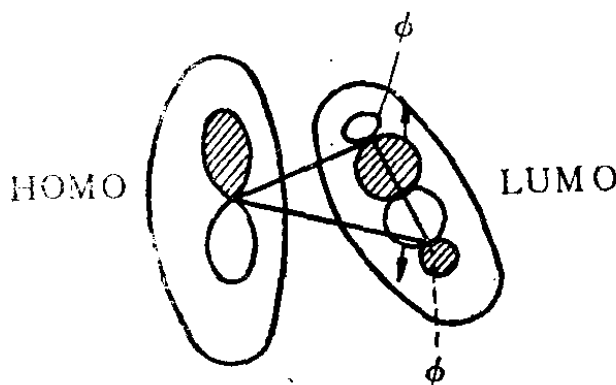


图 103

试验证，若C—C键部分的轨道朝箭头方向回转，则和C<sup>-</sup>部分的轨道很好地以位相相符的方式发生重叠

这时，和前述的激发环丁烯环的开环情况一样，为了跟N—N—C部的碳 HOMO 以位相相符的方式发生重叠，C—C键应朝上图箭头所示方向回转。

〔问题32〕在下面的开环解脱反应里，反式体比顺式体反应



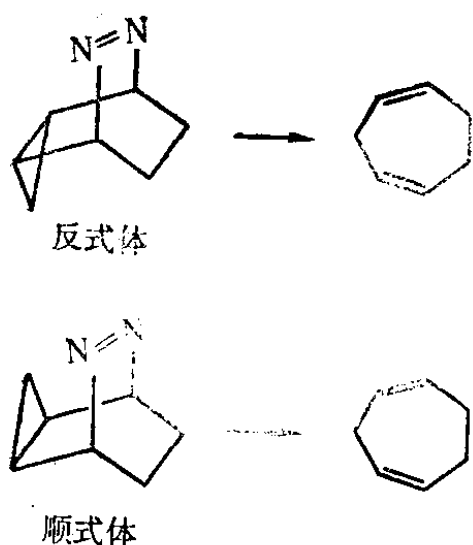


图 104

进行得快。且反式体的反应速度为环丙烷环不存在时的 $10^{17}$ 倍。根据这些事实，用轨道重叠的方法说明该反应的机理。〔提示：考虑环丙烷的C—C弯键(参照(三)图40及(五)的图78)的轨道和N—N $\sigma$ 轨道重叠的容易性及其作用。〕

其次，再考虑和上面那些稍有不同的氮解脱反应。若以硝基胍处理3-吡咯啉①的诱导体，则立体选择地形成丁二烯诱导体。

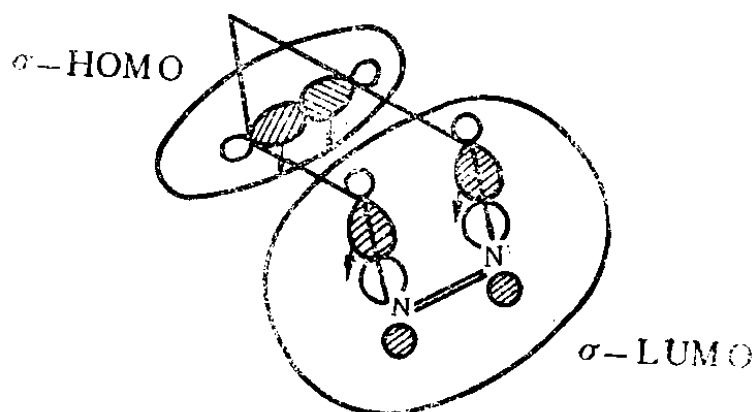
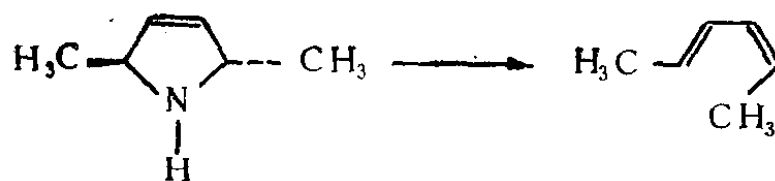


图 105

可认为该反应是基于在过程中生成的二嗪②体的氮解脱反应中伴随产生的选择性。这时，氮的解脱由附于一个氮原子的两个C—N $\sigma$ 键的开裂而达到的。但若从高的立体选择性推测，就难以想象这两个键的开裂是分别发生的。它是同时发生，随之形成丁二烯的共轭双键。

①即3-加二氢吡咯。——译者

②即二氮(杂)苯。——译者



反式-2,5-二甲基-3-吡咯啉 → 顺,反-2,4-己二烯

图 106

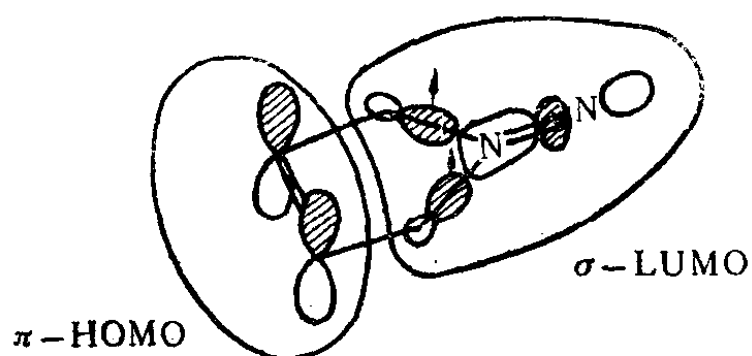


图 107

跟C—N键的切断有关的C—N反键性的LUMO,具有如图那样的节结构。为了跟C=C部的HOMO顺利重叠,应向分子面同一侧(向图中箭头所示方向)开裂

## (七) 次级效应 (Secondary Effect)

若分子结构或反应体系存在对称性，那么处理起来，当然相应变得简单了。但我们在现实中遇到的不只限于有对称性的，甚至没有对称性的情况还更多。而非对称分子的反应一般也有选择地在某个地方和某个方向上发生。正如前文已述，以轨道重叠来讨论反应方向的方法，其本质不在于对称性的有无，而在于轨道扩展大小的不同。因此，该方法在讨论基于分子非对称而产生的效应或选择性上是极为方便的。本节将指出该方法能很好说明领域选择性或周边选择性等有机化学上最近取得的极有趣的成果。

### 1. 环式加成的次级效应

关于Cope重排和 Claisen重排过渡态的椅型。船型的选择性问题已经在(四)讲述了。在Diels-Alder反应的所谓内式。外式过渡态的问题中也出现了同样的选择性。

若从轨道位相的符号关系来说，内式比外式有利，而在内式中S-反型又比S-顺型有利。

除了图109的例子外，已在第(四)节“分子化合物”中讲述过的激发二聚物的顺-头对头构型，若根据这种选择性也是容易理解的。

### 2. 非同时加成

近15年来，以Huisgen等为中心，对1,3-两极加成反应进行了研究。Huisgen等认为该反应是一步协同反应，但在其加成中心，键的形成往往不是同时进行的。现以“图”来讨论这个

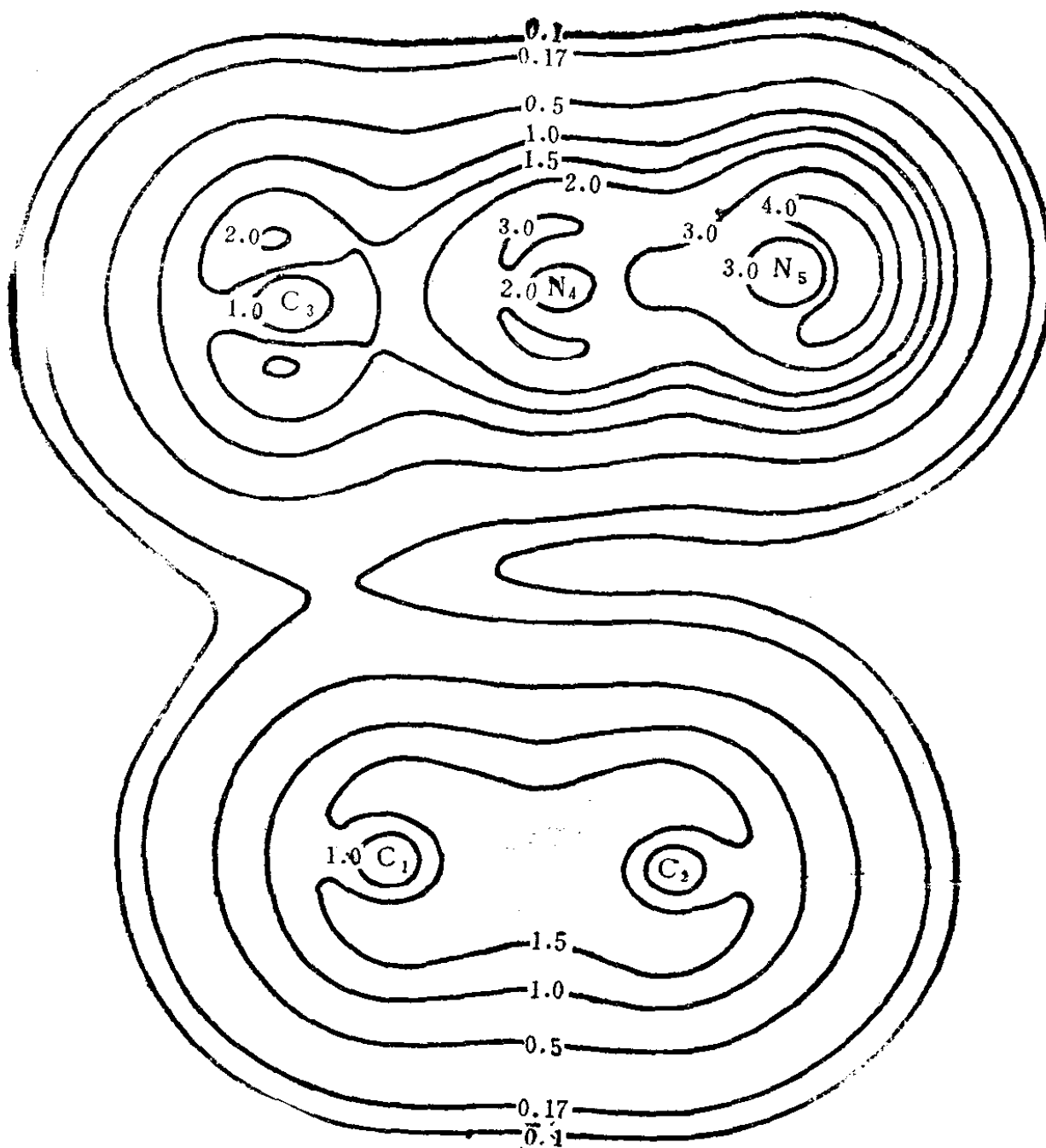


图 108

重氮甲烷和乙烯的1,3-两极加成的电子密度分布——可以看到碳碳键先

开始形成  $\begin{pmatrix} \text{C} & - & \text{N} & - & \text{C} \\ & \diagdown & & / & \\ & \text{C} & - & \text{C} & \end{pmatrix}$  平面上的电子密度等高线)

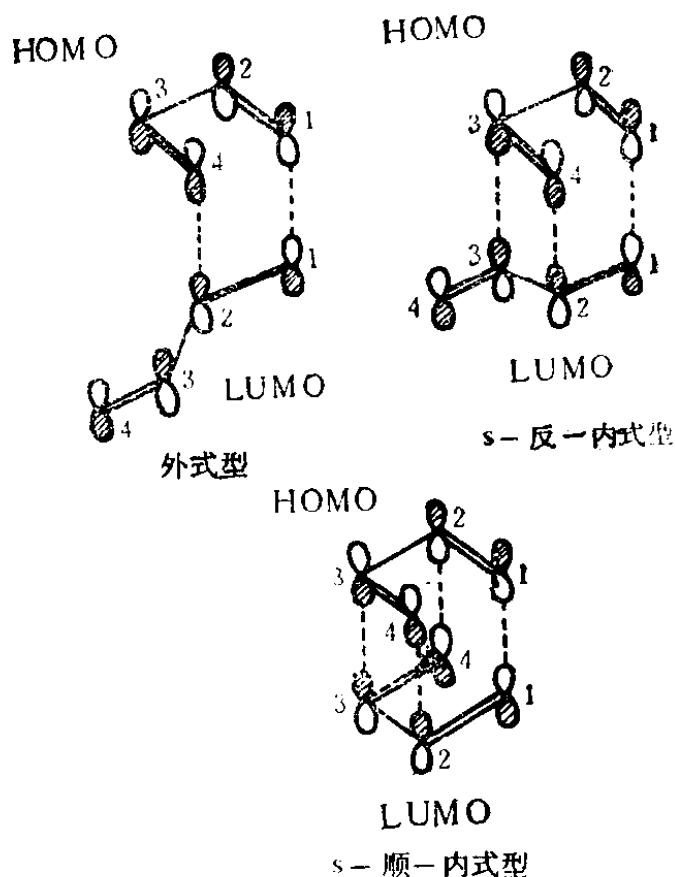
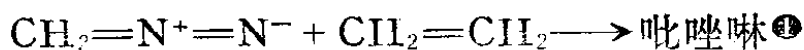


图 109 Diels-Alder型反应的外式、内式构型

为什么认为二烯烃的HOMO和亲双烯物的LUMO重叠，请参照(四)的[问题20]。要注意亲双烯物的LUMO的3,4部分的排列。S-反-内式型在3-位，S-顺型在3-及4-位，跟二烯烃的HOMO以位相相符的方式进行重叠

有趣的问题。

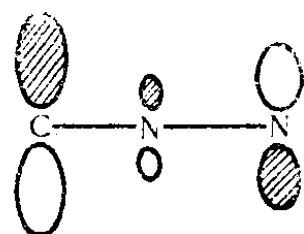
作为典型反应，考虑



的两极加成。和(四)图60所述的Diels-Alder反应时一样，主要以两分子的HOMO和LUMO的重叠决定反应的途径。这儿，重氮甲烷起着电子给予体的作用，其HOMO在C原子上比在末端的N原子上扩展更大。

① 即邻二氮杂环戊烯。——译者

另一方面，乙烯的LUMO的扩展自然对两个碳原子是等价的。现在要研究：在这个反应里，重氮甲烷的碳比氮早接近乙烯有利还是迟接近有利。



重氮甲烷的HOMO

图 110

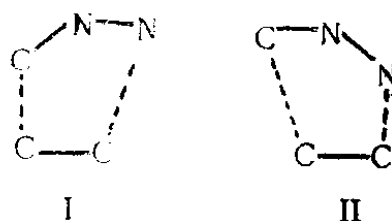


图 111

若从LUMO的扩展方式考虑，则决定 I 和 II 中何方有利的关键在于重氮甲烷的HOMO和乙烯的LUMO的重叠情况。因为由于重叠才使体系稳定化，所以重氮甲烷HOMO扩展大的一方，也就是其碳原子更早接近乙烯中碳的 I 方比 II 方有利。若稍加思索，至少在定性上是不难理解这一结论的。

因此，即使是一步协同反应也未必同时形成两个键。可以认为：C—C键比C—N键早生成。这一结论支持了 Huisgen 等的想法。详细的计算也可确证这一结果。

### 3. 领域选择

在Diels-Alder反应或1,3-两极加成反应里，参与反应的两个分子都是不对称时，可有两种加成方式。

所谓领域选择是指分子能选择性地某区域中发生加成。正如在(四)的结束部分(图66)已经谈到，电子给予体的HOMO以及电子接受体的LUMO各具有重要

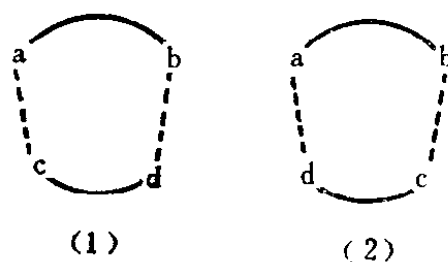


图 112

的意义。若由于这些轨道的重叠，电子运动的场所发生扩展，则能使体系变得稳定。但其稳定的程度，随图112(1)中 a—c 和 b—d 或(2)中 a—d 和 b—c 各自所在的轨道的重叠和 变大而增大。今若假定在上面的HOMO或LUMO的 a 端的扩展比 b 端的大，在 c 端的扩展比 d 端的大，则显然，扩展大的两端相互之间和扩展小的两端相互之间各自重叠了的方式 (1)，较之扩展大的一端和小的一端重叠的方式 (2) 稳定性程度大。因此，在轨道的扩展方式不对称时，作为电子供给体分子的 HOMO的扩展大的一端和作为电子受体分子的 LUMO 扩展大的一端相互间生成键的场合，应该比相反的场所容易发生。此即是领域选择的原理。

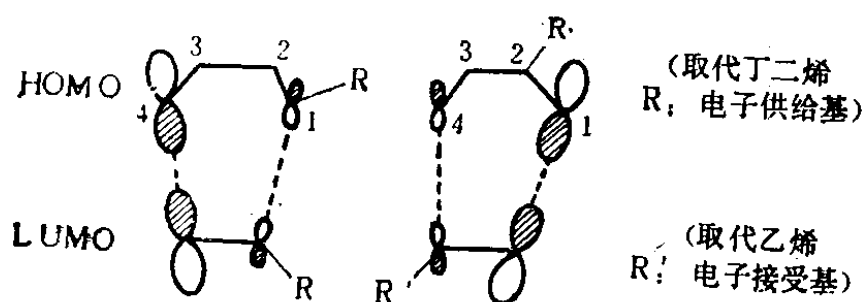


图 113 领域选择的一例

例如，带有电子供给性取代基R的丁二烯的HOMO，在1-取代物的4-位，2-取代物的1-位扩展大(见注1)。而带有电子受容性取代基R'的乙烯的LUMO，在没有取代基的碳上扩展大(参照(二)的〔问题4〕)。

因此，它们之间的有利重叠如图113所示。这种有利重叠能很好地说明实验结果。

〔问题33〕试从(二)的〔问题4〕推定了的丙烯醛的HOMO和LUMO的形状，说明其二聚化反应的如下领域选择。〔提示：按(四)的〔问题18〕，考虑作为二烯作用的丙烯醛的HOMO和

作为亲双烯物作用的丙烯醛LUMO之间的重叠。]

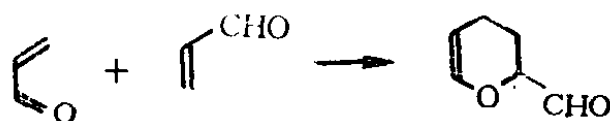


图 114

#### 4. 周边选择

立即以具体例子说明也许是容易领会的。现考虑富烯<sup>①</sup>和1,3-双极体的反应。富烯的HOMO和LUMO的位相关系如图115所示(参照本节注2)。对应之,在其下方示出1,3-双极体的LUMO和HOMO。

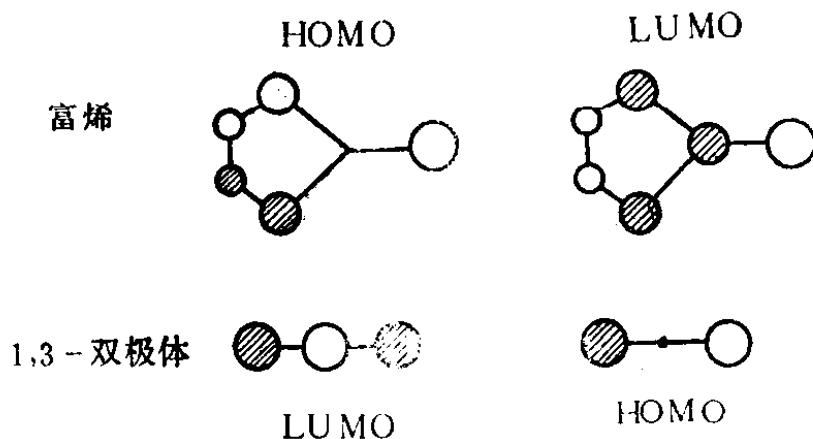


图 115

看图可知,由于1,3-双极体的种类不同,为了发生同时加成有两种情况:一是双极体的HOMO和富烯LUMO的有利重叠;二是双极体LUMO和富烯HOMO的有利重叠,这两种情况形成了不同类型的产物。其原理可表达为:(1)在键形成的两个反应中心,两轨道的位相应该相符。(2)产物采取的构型应保证两轨道扩展大的地方首先相互重叠(参照(四)图60及

① 即甲叉茂(fulvene)。——译者



前述的“领域选择”部分)。如按此原理推测产物的结构, 则可得如图116所示的结果。

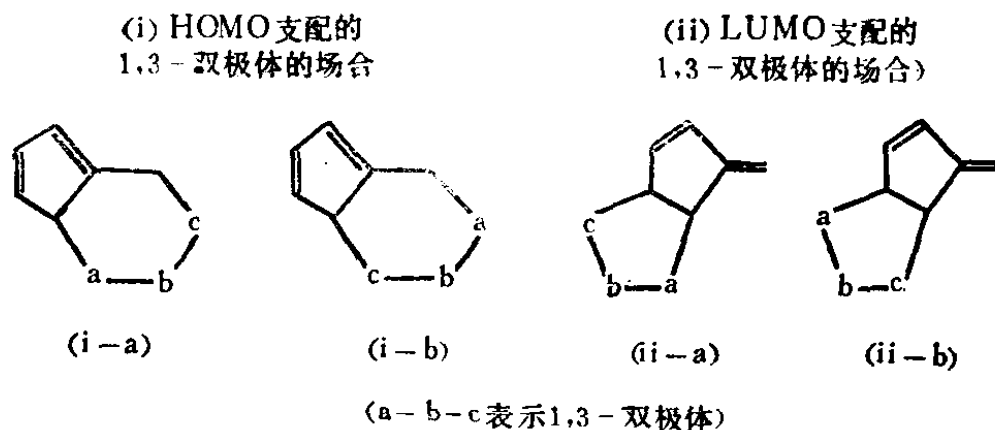


图 116 周边选择的一例(——富烯的1,3-双极加成)

(i), 是1,3-双极体的 HOMO和富烯的 LUMO的重叠为主。结果1,3-双极体应跟富烯 LUMO扩展最大的环外碳以及从它数起的第6个碳发生1,6-加成。1,3-双极体的接近方式有两种, 可进行前述的领域选择。

(ii), 是1,3-两极体的 LUMO和富烯的 HOMO的重叠为主。结果1,3-双极体在富烯环的一边发生1,2-加成。(ii-a), (ii-b)的区别在于领域选择。

在上面的(i)和(ii)中, 由于发生加成的环周边上的位置本身不同, 因而与反应直接有关的电子数也不同。这样的选择叫做周边选择。产生(i)那样生成物的1,3-双极体叫做HOMO支配的1,3-双极体; 产生(ii)那样生成物的叫做LUMO支配的1,3-双极体。

发生周边选择的原因, 归根到底在于1,3-双极体究竟是由HOMO支配还是由LUMO支配。如(四)图66所述, 电子给予体的HOMO高, 电子受容体的LUMO低。因此, 一般说来, 电子



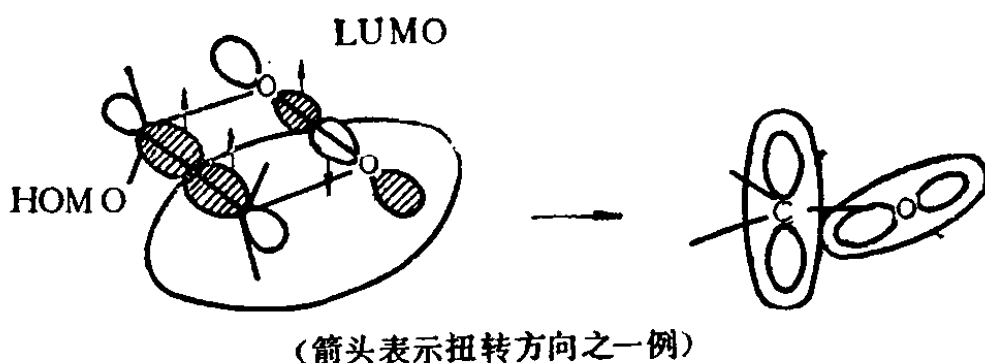


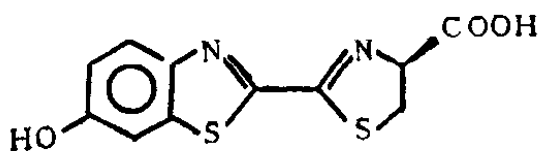
图 118

进入了一个电子的P轨道朝向和碳的 $\pi$ 轨道垂直的方向；代之，朝向和原来环面垂直方向的孤对轨道变成跟碳的 $\pi$ 轨道平行。也就是说，最终结局是：从普通丙酮分子中氧的孤对电子里跃迁一个电子到了C—O键的 $\pi$ 轨道上，从而变成了激发的电子构型。这种情况应与上述三重态是稳定的情况相符合。

〔问题34〕试由Dewar苯(图119)的热异构化,说明激发三重态苯的生成。

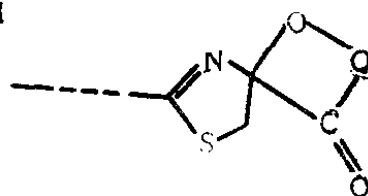


图 119



(荧光素)

图 120



(二氧杂环乙烷)

图 121

所谓萤火虫的光化学发光的本质是：由于荧光素酶的帮助，分子状氧粘附于荧光素上，从而形成二氧杂环乙烷，二氧杂环乙烷在脱出 $\text{CO}_2$ 时生成了激发脱羧基荧光素的荧光素酶络合物，它发出光子从而使萤火虫发光。此时应形成激发态的理由，和上面一样可由图122得以理解。

再有，附带提一下，这激发态发出的光的波长，因酵素萤

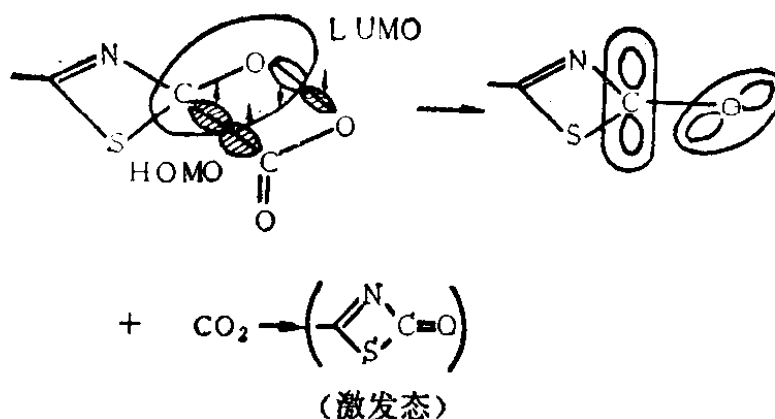


图 122

这时，C原子的 $\pi$ 轨道及平行于它的O原子孤对轨道（图中未画出）上总共有三个电子，藉助于跟邻接的发色团部分的共轭而使体系稳定化

光素酶的种类而变。由人工改变其构造，也可以得到红色的萤火虫光。

### 6. 三重态反应

$\beta, \gamma$ -不饱和酮受光时的异构化反应，在激发单重态发生时和在激发三重态发生时，得到不同的生成物。

可以认为，吸收光能而首先被激发的可能是羰基部分和烯部分。结果，进入C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>部分的 $\pi^*$ 的电子得到其能量，并和直接连接的C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>部分的 $\sigma^*$ 键相互作用，从而引发了反应。这时，和至今已述的情况一样， $\pi^*$ 和 $\sigma^*$ 尽可能在位相相符重叠的方向上发生反应，以形成生成物。但在这过程中，对单重态反应来说，反应是在这样的方向上发生，即：在一个键生成时，构成其它方面键的两个电子进入的轨道要尽可能靠近。反之，在三重态反应时，反应在尽可能远离的方向上发生。

〔问题35〕图123说明了 $\pi^*$ 和 $\sigma^*$ 的重叠。试考虑 $\pi$ 和 $\sigma$ 的重叠，并给以同样的说明。

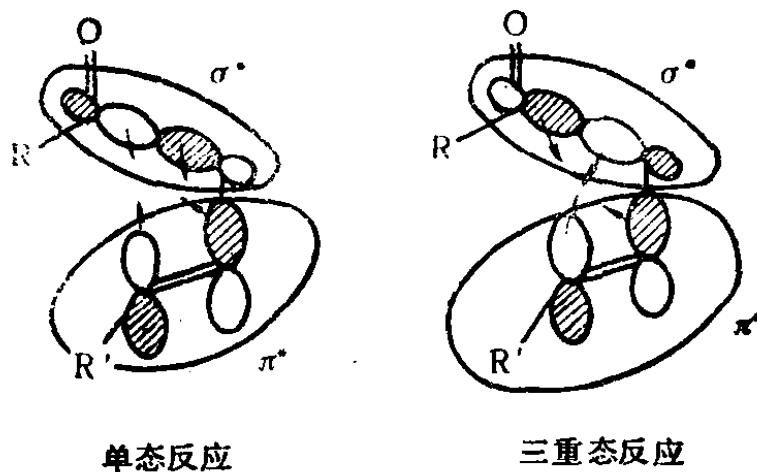
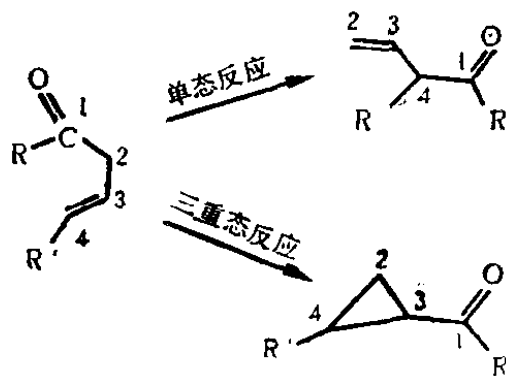
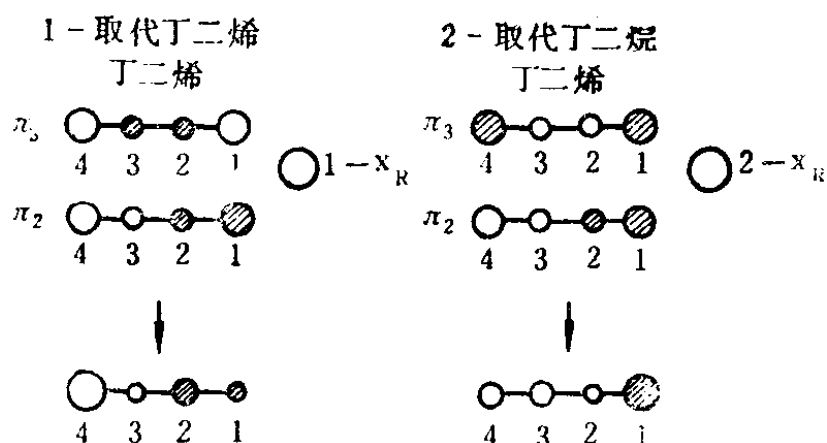
图 123  $\beta,\gamma$ -不饱和酮的光化反应

图 124

**注1: 带有电子供给基R的丁二烯的HOMO**

可考虑,能和电子供给基的轨道,例如丁二烯的 $\pi$ 轨道,共轭的孤对电子那样的轨道。设该轨道为 $X_R$ ,丁二烯的HOMO为 $\pi_2$ ,LUMO为 $\pi_3$ 。则电子从 $X_R$ 流进 $\pi_3$ 并主要在 $\pi_2$ 混合,其混合规则如(二)中所述。即 $X_R$ 与 $\pi_2$ 以位相不符地方式混合,反之, $\pi_3$ 和 $X_R$ 以位相相符的方式混合,从而构成了取代丁二烯的HOMO。因此,1-取代及2-取代丁二烯的HOMO各变成图125所示的那种轨道。

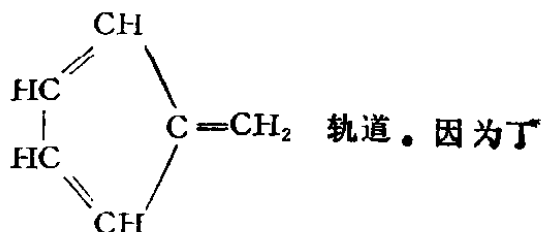


(为好理解, 图稍有夸大)

图 125

注2: 富烯的HOMO和LUMO

现从丁二烯和乙烯的  $\pi$  轨道合成富烯的  $\pi$



二烯的  $\pi_2$  和  $\pi_4$  (从下算起的第二和第四个  $\pi$  轨道) 的对称性不同, 所以, 跟乙烯的  $\pi$ ,  $\pi^*$  轨道不混合 (参照(三)的“轨道的对称性”一段)。因此, 丁二烯的  $\pi_2$  以其原样变成富烯的 HOMO。而富烯的 LUMO 由丁二烯的  $\pi_3$  和乙烯的  $\pi^*$  以位相相符的方式混合而形成 (实际上, 因次级效应的影响, 需稍加修正, 但符号关系不变)。

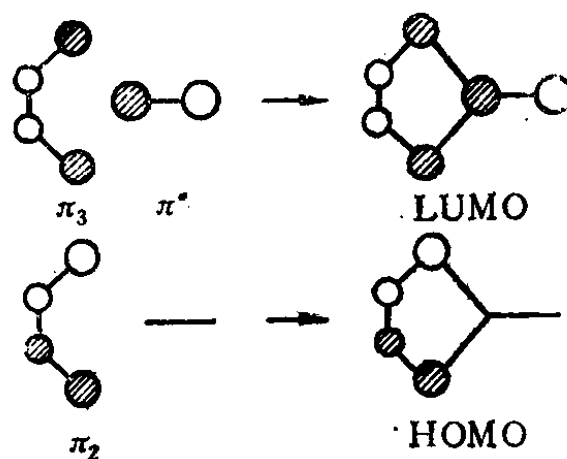


图 126

注3: 图123、124中单态即单重态。

## (八) 络合物和催化作用 (Complex and Catalysis)

这是最后一节。这一节的中心将涉及到化学中最神秘、最难理解的领域——催化问题。催化作用的主角是d电子，其轨道的作用较以前更显得复杂。此外，在复相催化作用中，还加入了固体或表面的问题。在催化问题中，分子的HOMO或LUMO的特别轨道群的重要性也日益变得明显起来。催化的量子化学现在还仅仅是开了头，不理解的东西还很多。但当对其作用的机理加以剖析时，利用从一般化学反应里已经得到的结果，加以类推，是很有意义的。

### 1. 过渡金属络合物的轨道

如(一)所述，由一个s轨道和三个P轨道可构成配位数4的 $sp^3$ 型杂化轨道，它成为支持有机化合物的支柱。若再加入五个d轨道，则形成配位数到9为止的种种杂化轨道，这支持着过渡金属化合物的复杂结构。因此，可以说碳化合物的特质在于P轨道，而过渡金属化合物的特征在于d轨道。其形状示于图129，可知d轨道的扩展方式比P轨道更为复杂。

设金属原子M处在原点，在Z轴上等距离放置有两个配位基L。为简单起见，设配位基象氢络阴离子那样由s电子对组成。如(一)所述，两个配位基的轨道，根据其变换性质，分为对称的(s)和反对称的(A)两种。

其中，(A)相对于原点的反转操作改变符号，而由图

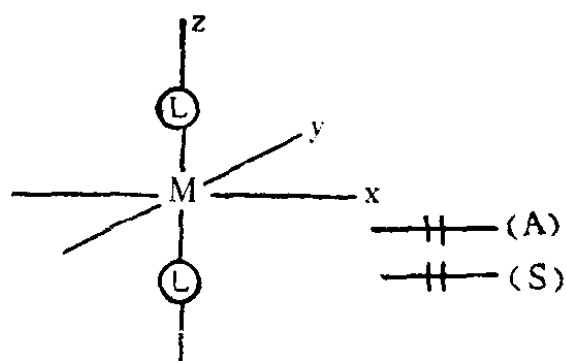
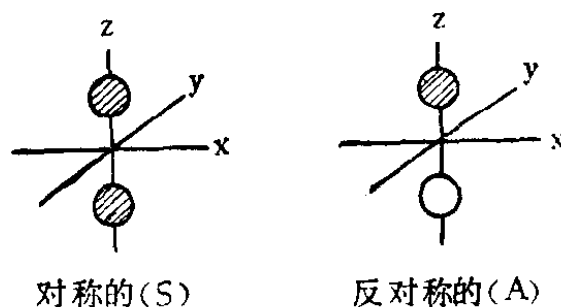


图 127



对称的(S)

反对称的(A)

129易见，所有d轨道对反转都不改变符号。这样一来，因对称性的不同，(A)和d轨道决不混合(参照(三)“轨道的对称性”一段)。而因为(s)是关于xy平面对称的，所以和 $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$ 不混合；同样，和对yz平面反对称的 $d_{xy}$ 也不混合；还有跟通过z轴且平分x轴y轴夹角的平面成反对称的 $d_{x^2-y^2}$ 也不混合。结果，跟(s)混合的，只是具有和它相同对称性的 $d_z$ 轨道。

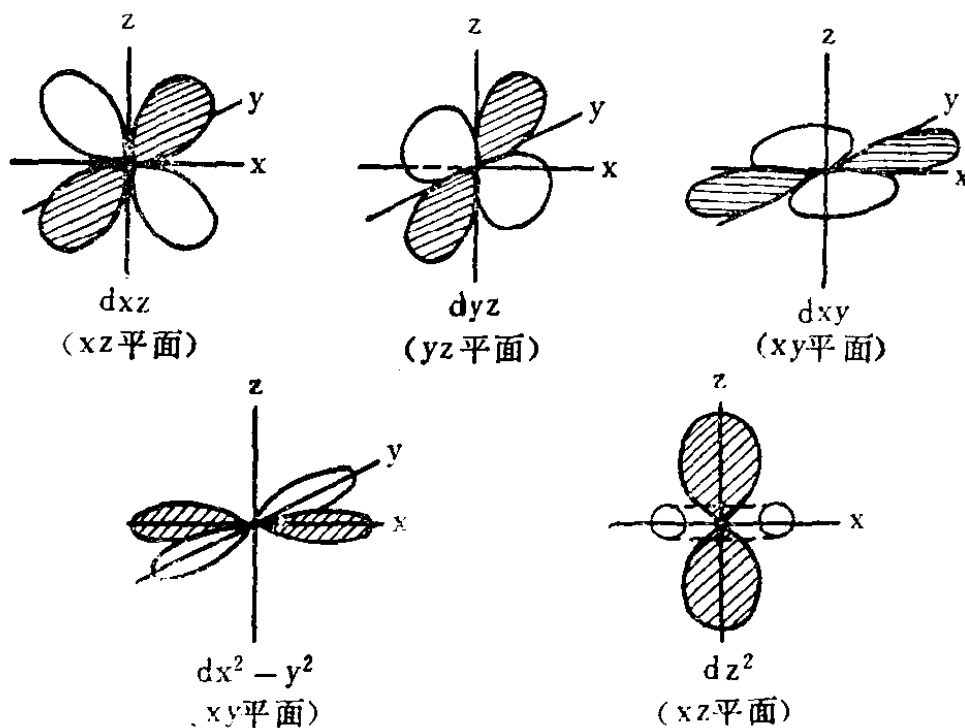


图 129 d轨道(以在各个( )内所示平面的截面的等密度线表示)



现考虑由于配位体的影响， $d$  轨道的能级怎样变化？回忆(2)中有关极化的记述，如果没有配位基的影响，五个  $d$  轨道的能量都相等。其中，只有  $d_{z^2}$ ，跟配位基的轨道 ( $s$ ) 混合而分裂，形成的低能轨道  $\sigma$  被 ( $s$ ) 的电子所占据，高能的轨道比另外四个  $d$  轨道处在能量更高的上方。因此，电子进入  $d_{z^2}$  时的能量比进入另外的  $d$  轨道时的能量要高。

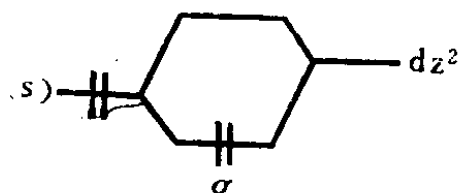


图 130

在此例中， $d_{z^2}$  轨道实际上还和金属的更外一层的  $s$  轨道掺混起来。 $\sigma$  轨道是由这样形成的  $ds$  杂化轨道和配位基轨道 ( $s$ ) 以位相相符的方式组合而成，这  $\sigma$  轨道就用于连结两个配位基和金属原子的键上。即使配位基的排布变得更复杂时，也可用上述相同的方法来理解配位基和中心原子之间的键合。

〔问题36〕设和上例相同的配位基 6 个，则当它们位于正八面体的顶点时，金属原子  $d$  轨道的能级关系如图 131 所示。试说明其理由。

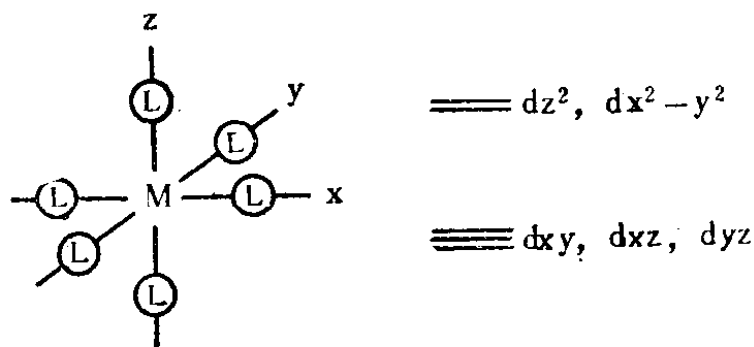


图 131

如上所作，当各d轨道的能级一确定，则金属原子（或离子）所具有的d电子数由低往高能位顺次填入（图132）。这时，根据（一）所述的Hund法则，高的自旋状态变得稳定。但当配位场的影响大时，由于能级分裂所造成的能差大，结果在低能级各进入两个电子的状态即低的自旋态变得更稳定。实际上，究竟是高自旋还是低自旋，由磁化率测定就可知道。

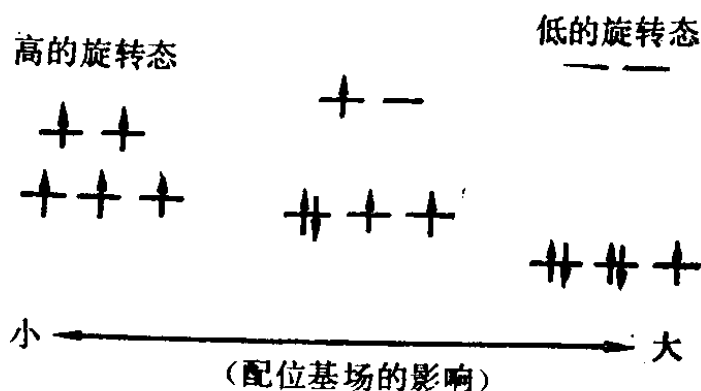


图 132 高的旋转态和低的旋转态（在“问题36”那样的正八面体场里有五个d电子的情形）

## 2. 络合物的反应

如上所述，当络合物的轨道能级关系一确定，就可知道充满了的轨道。特别是HOMO，或者空了的轨道、特别是LUMO的性质。于是，按以前讲过的方法做，就可以讨论其反应性。但在d电子的问题里，也有能级接近的情况，所以这时候的HOMO、LUMO可各改称为：high-lying occupied MO's, low-lying unoccupied MO's。

络合物的反应种类很多，除了配位基的配位或解脱外，还有配位基的取代，向金属—配位基键的插入，配位基间的替换（拟回转），配位基间的反应等等。下面以一简例说明。

试考虑链烯炔双键的配位。从z轴上作分子轴平行于y轴，作分子面平行于xy平面，设是双键配位。则与键有关的轨

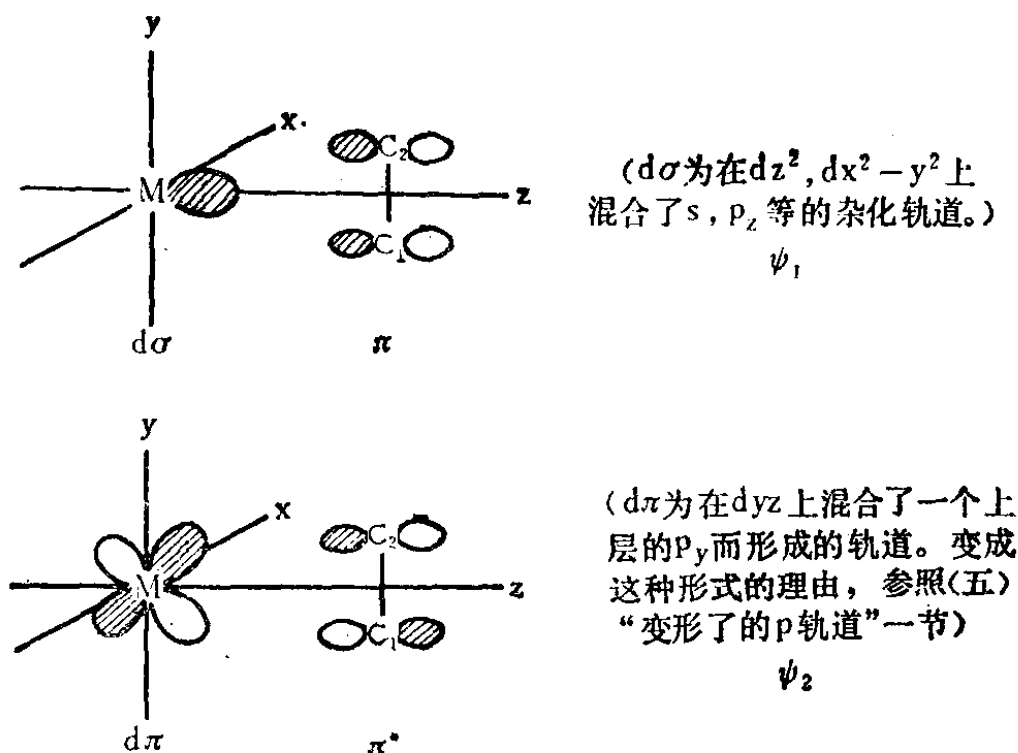


图 133

道如下：轨道 $\psi_1$ 是金属原子M的空轨道与链烯烃的HOMO混合而形成； $\psi_2$ 是链烯烃的LUMO与M的 $d\pi$ 轨道混合而形成。由于前者电子从链烯烃流向M方面，而后者则是当电子进入 $d_{yz}$ 时，起了从M向链烯烃方面传递电子的作用。

现试考虑如下的一系列过程。

看该图，谁都知道，这表示了乙烯的Ti化合物的催化聚合过程。事实上，这是关于Zigler催化剂作用的Cossee机理。R表示聚合链的烷基。其机理是将聚合反应看作乙烯的配位和向Ti—R间插入的重复。

这时，应考虑的电子，是Ti的 $(3d)^2(4s)^2$ 的四个，乙烯的两个 $\pi$ 电子， $R^\ominus$ 的两个电子（注1）。由 $3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}, 4s$ 构成的三个轨道中，两个被占据，剩下的一个跟链烯烃的 $\pi$ 轨道混合而构成成键轨道（参照（一）。相当于前述的 $\psi_1$ ），反键

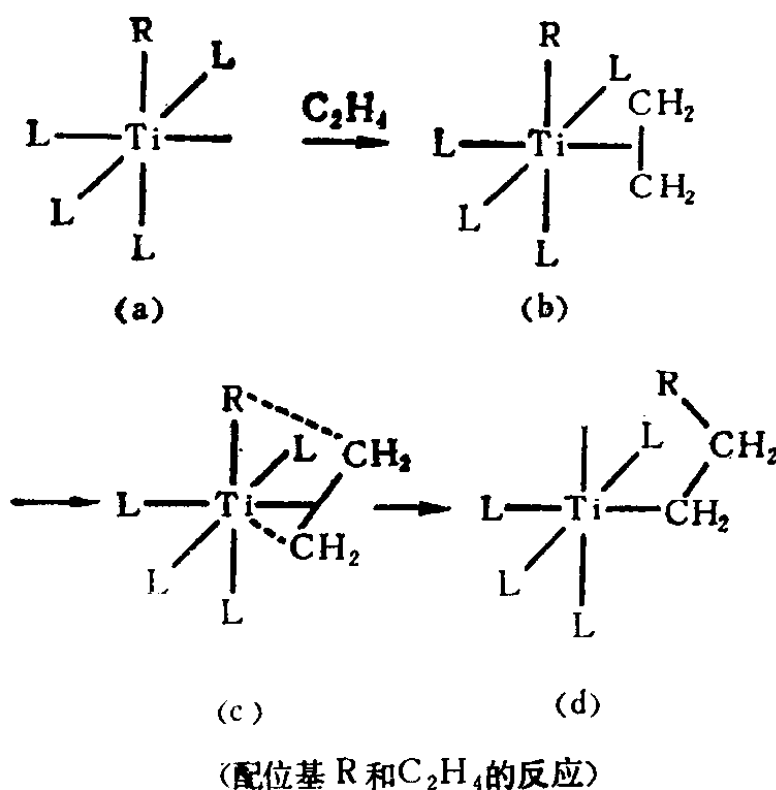


图134

轨道处在相当上方。另一方面，从配位基的电负性看，则烷基—Ti键的电子占据HOMO。这个轨道由Ti的  $3d_{x^2-y^2}$ 、 $3d_{z^2}$  组成的轨道和烷基碳的  $2s$ 、 $2p_y$  组成的轨道形成。还有，空了的  $d$  轨道  $d_{xy}$ 、 $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  中，因  $d_{yz}$  跟链烯烃的  $\pi^*$  重叠而稳定化，所以前述的  $\psi_2$  轨道变成乙烯加成络合物 (b) 的 LUMO。图135表示络合物 (b) 的轨道能级关系。

我们感兴趣的是该催化反应中最重要的一步，即乙烯往 R—Ti 键的插入。换言之，亦即烷基移动的机理。请回忆已在 (四) “特别轨道及其作用” 里叙述过的 HOMO 和 LUMO 的作用。因为本例中 HOMO 偏于 R—Ti 键，LUMO 偏于 Ti—链烯烃键，所以可把它们看作好象是各个分子的 HOMO，LUMO 一样。从  $\psi_2$  的左右不对称形来看，R—Ti 键的轨道和  $\psi_2$  具有某种程度的重叠。或者即使这个重叠太小以至于不大有意义，但如果上图

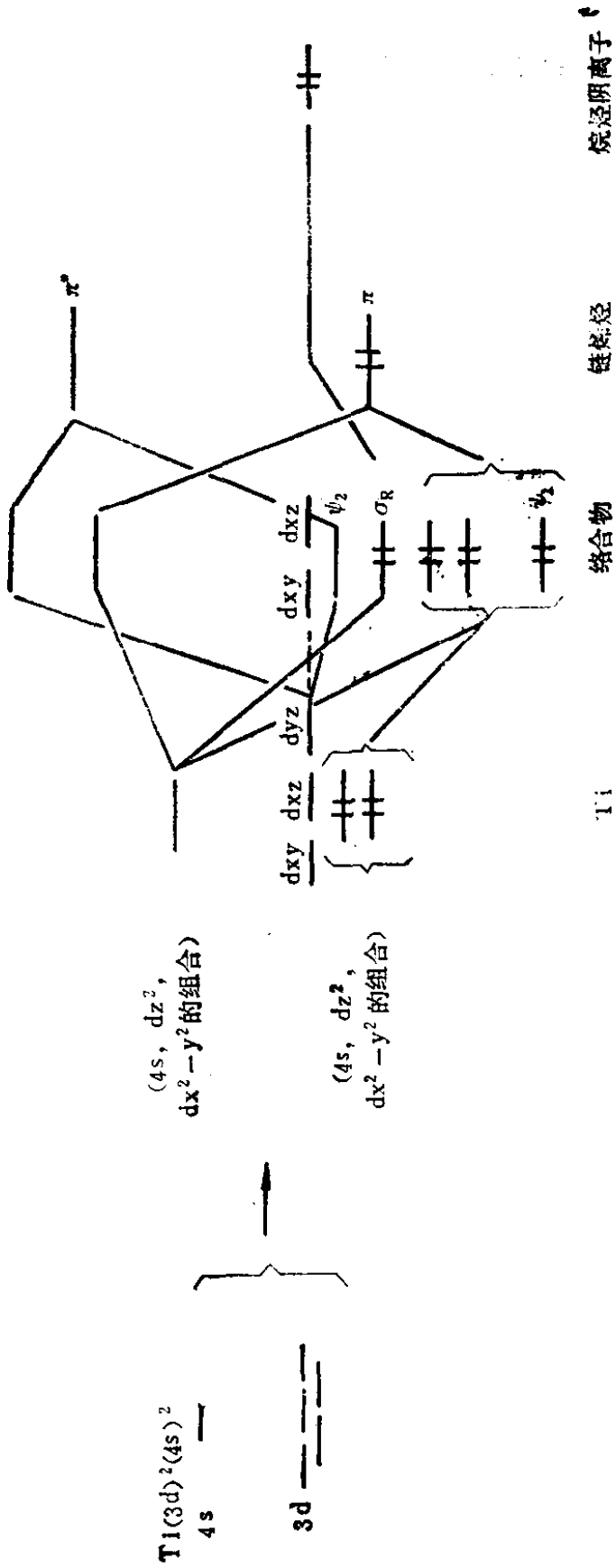


图 135 乙烯加成Ti络合物的轨道  
(HOMO( $\sigma_R$ )为烷基Ti键的轨道, LUMO( $\psi_2$ )为由 $d_{yz}$ 与 $\pi^*$ 构成的轨道)

的R稍稍向乙烯方面移动，则从前述的 $\psi_2$ 图的位相符号关系来看，R—Ti键的电子极其圆滑地向 $\psi$ 渗透，可能停滞在R和乙烯上端的碳(C<sub>2</sub>)之间，从而有利于R和乙烯碳(C<sub>2</sub>)的键的生成。换句话说， $d_{yz}$ 轨道主要起了使R移动的中间媒介作用。

随着电子在R和C<sub>2</sub>间的停滞，C<sub>2</sub>也可被吸引到R这边，而乙烯下端的碳(C<sub>1</sub>)进到z轴上(上图(c)→(d))。随之，以前用于 $\psi_1$ 的 $d_{z^2}$ 掺混到HOMO里来，HOMO的电子终于进入Ti—C<sub>1</sub>键的轨道，完成了烷基的移动。

上例是TiL<sub>4</sub>型的催化剂。但上面的机理，也大略适用于如下的复合催化剂或所谓可溶催化剂的场合。

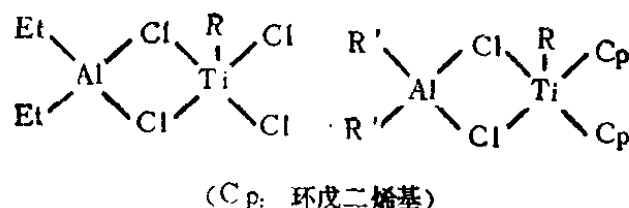


图 136

还有，在上面是把TiL<sub>4</sub>R看作具有空侧面的正八面体型络合物，但即使把它看作双三角锥型络合物，当乙烯配位于它时，配位基L的回转同时发生，这在机理上也没有什么特别本质的差别。

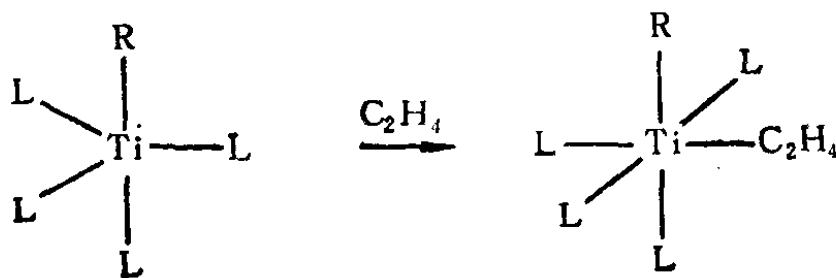


图 137

### 3. 轨道催化

上面的说明，看来似乎实在复杂，但  $C_2H_4$  向  $M-R$  键的插入反应，终究可归结于下面的三个轨道的作用。

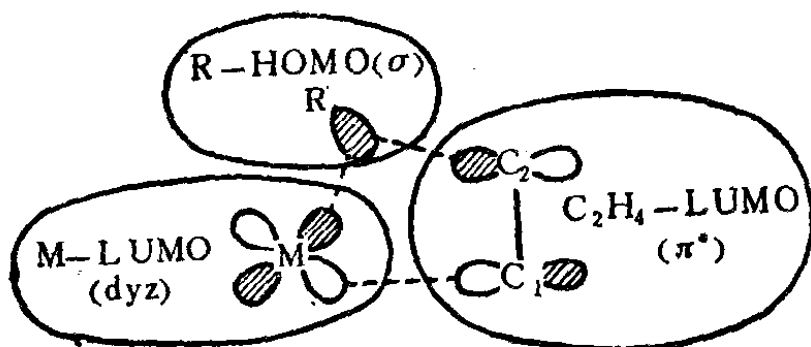


图 138

今将这三个轨道简称为  $\sigma$ ,  $d_{yz}$ ,  $\pi^*$ 。图中这三个轨道以环状方式重叠。为了两个分子间的两中心的同时反应顺利进行，如在(六)“立体选择”一讲中所述，电子必须从一方分子的HOMO向另一方分子的LUMO渗透。为此，在两反应中心，两轨道应以相同符号重叠。现首先将  $M$  和  $C_2H_4$  部分合在一块，以考虑它和  $R$  的反应，则  $(M + C_2H_4)$  系统的LUMO，显然是  $d_{yz}$  和  $\pi^*$  在其重叠中心以位相相符的方式混合了的轨道。因为该轨道和  $R$  的HOMO的重叠，在两个重叠中心都位相相符，所以该反应能顺利地进行。

若将这个想法一般化，则可叙述如下：为了使  $A$ 、 $B$ 、 $C$  三个分子或基之间的环式同时反应顺利进行，则它们之中，作为电子给予体作用的——如设为  $A$  的HOMO和  $B$ 、 $C$  的LUMO之间，显然应有下列关系：

同样， $A$  作为电子接受体作用时， $A$  的LUMO和  $B$ 、 $C$  的HOMO之间，应有下列关系：

这关系可如下理解：首先把  $B$  和  $C$  合在一块考虑，它是  $B$

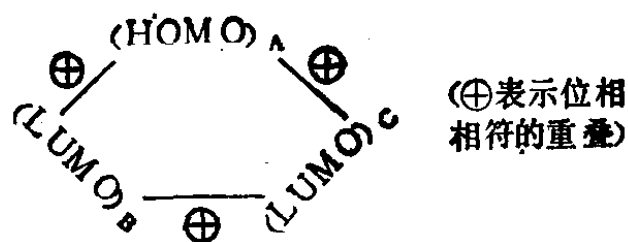


图 139

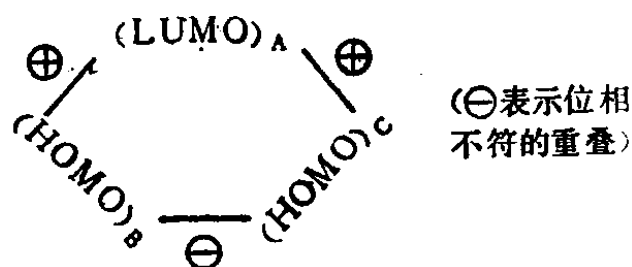


图 140

的HOMO和 C 的 HOMO 位相不合的重叠。但为使反应顺利进行, (B + C)的HOMO和 A 的LUMO在两个反应中心必须位相相符地重叠。上述规则有着完全的普遍性, 能容易说明许多环式反应产生的难易性及其方向。例如, 在

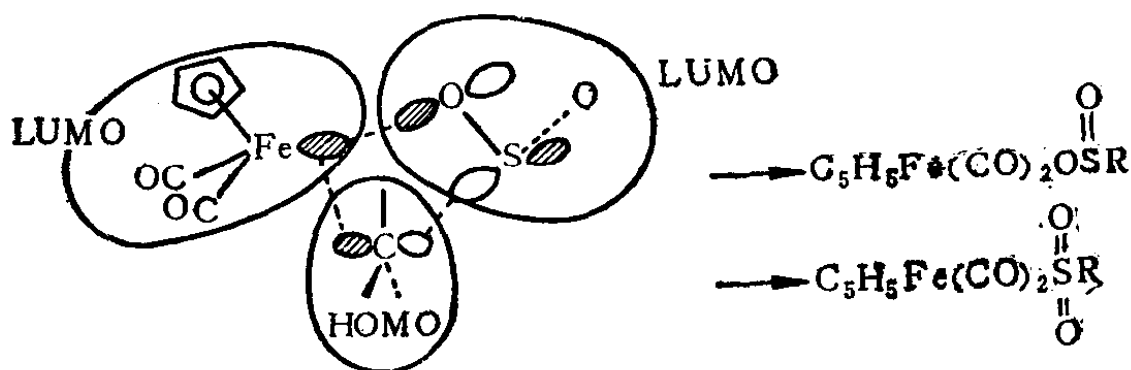
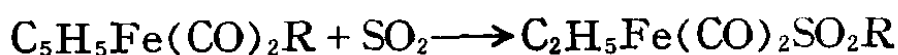


图 141

的反应里, 得到在Fe处立体保持, 在烷基R处反转的生成物。其原因根据上图即可容易说明。

但是, 所谓催化作用, 归根到底是第三者C对A和B的反



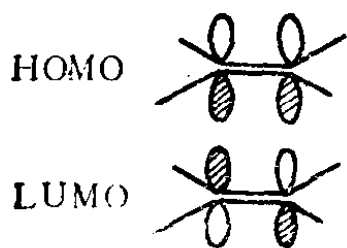


图 142

应起了作用，改变了反应的容易程度。所以应用上述的一般规则正适合。

再举一例，由链烯烃的二聚化而形成环丁烷环的反应，从HOMO、LUMO的符号关系看，不是有利的反应。实际上，该反应也是难以发生的，但若两个链烯烃配合在过渡金属原子上，则由于其d轨道的媒介作用，情况马上改变了。该关系示于图143。

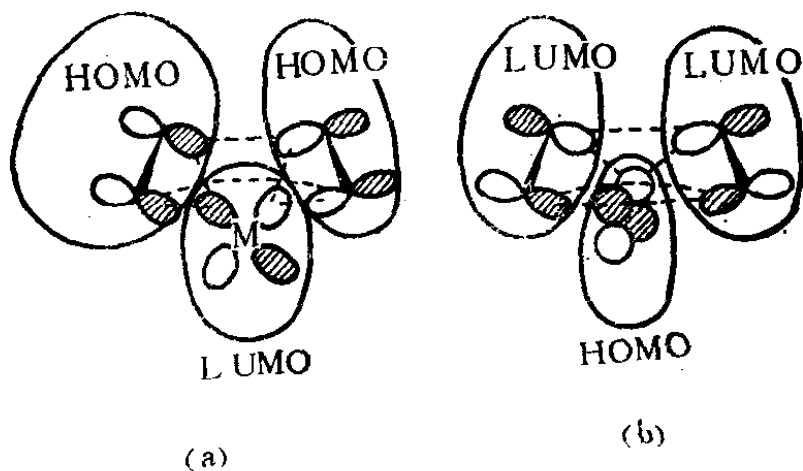


图 143 链烯烃的二聚化

(由于d轨道的媒介，不利的反应顺利地进行了)

根据前述规则，此时轨道的重叠情况，相当于有利进行反应的情况。因此，同时生成两个C—C键成为可能。

该说明，也可应用于链烯烃复相反应过渡态的形成上。



〔问题37〕试讨论因四环烷的Rh络合物的形成而发生开裂反应的机理。〔提示：考虑开裂的两个键的LUMO和络合物的HOMO。〕

再者，因篇幅所限，本稿没有涉及具有f电子的化合物。但亦有报道，用“图”说明f电子作用的十分有趣的材料。

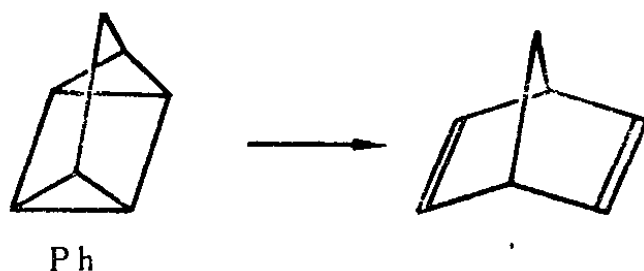


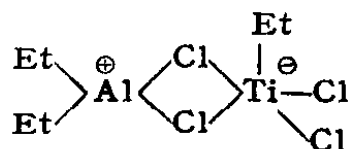
图 144

#### 4. 结束语

既然不用计算，仅用绘图即能描述量子化学，那么任何人也许都能理解，进行精密定量的讨论是不合适的吧。近来的现状是，如果不惜功夫和费用，则无论那个研究室都能进行详细的计算。量子化学是一门将“不实验一下就不明白”的复杂的化学特性尽可能变成易预测的一门学科。但是如果变成了“不计算一下就不明白”的性格，那其价值就要减少了。因此如果仅以纸和铅笔，经思索即可解释和设计日常遇到的化学问题，那将是多么迷人和有益的呀！本讲座不过论述了必要的思考方法的梗概。在一般的场合，除本讲座讲述过的内容外，应考虑的因素可能还非常之多，也许有许多化学问题不能用本讲座所用的这种简单的论述方法。但若读者一方面能把这儿讲述的方法作为基础，而又不固定化，并能融汇于自己的特有的思考中，加以灵活应用的话，那么，笔者就感到欣慰了。

本书所引用的材料中，包含很多笔者研究室的研究结果。又，在起草本稿时，承蒙加藤博史，藤本博，稻垣都士，加藤重树，凑敏，田中一义诸君的帮助，尤其，承蒙稻恒君每次审稿，在此一并表示感谢。

注1：这儿，姑且设R当作阴离子移动。这相当在开始时假定如



那样的极化。

## (九) 问题的解答<sup>①</sup>

因页数有限，几乎仅能给以提示式的解答，但终究期望能体会“用画说明”所给予的旨趣。

〔问题 1〕

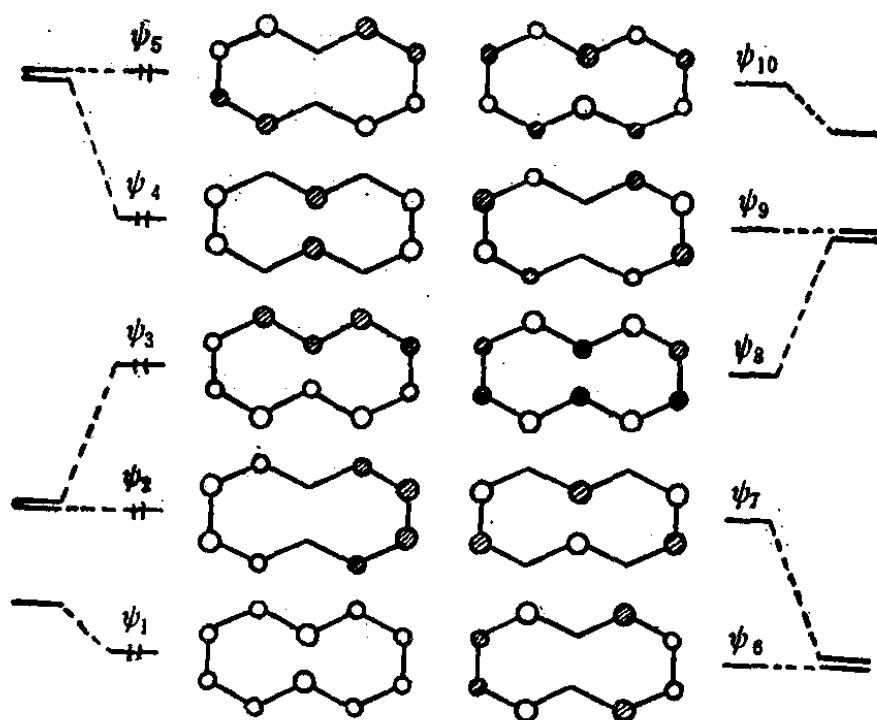


图 145

(图的两端为不考虑在萘轨道9, 10位上的重叠情形, 即环癸五烯的轨道能级)

〔问题 2〕

①本节由福井谦一和稻垣都士共同执笔。

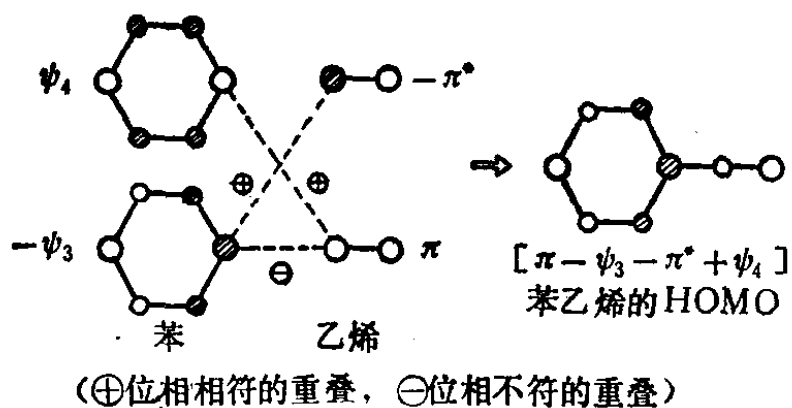


图 146

## 〔问题 3〕

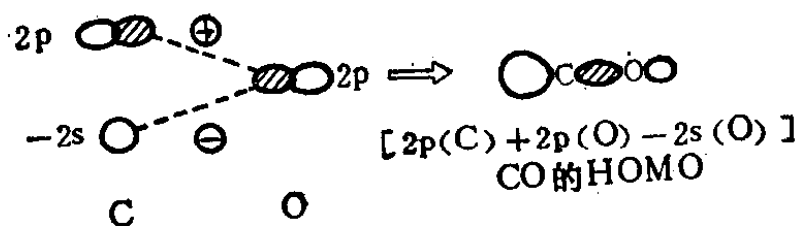


图 147

重要的是 $2s(\text{C})$ 轨道有大的贡献。这是因为 $2p(\text{O})$ 的能级低, 和 $2s(\text{C})$ 有强相互作用。)

## 〔问题 4〕

## i) 丙烯的LUMO

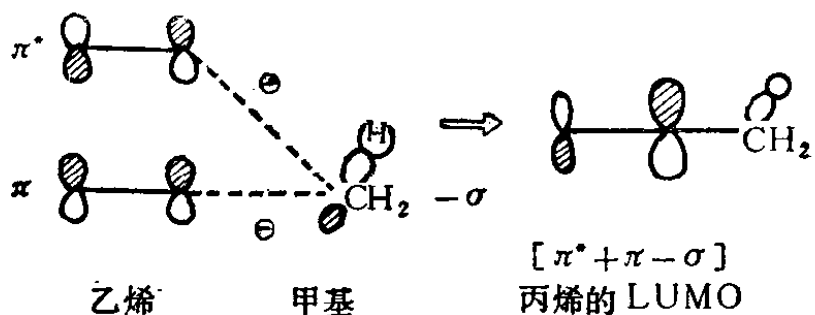


图 148

(实际上, 由于 $\pi^*$ 也和甲基的 $\sigma^*$ 重叠, 因而末端碳的扩展增加, 所以与中央碳的扩展之差变小)

ii) 丙烯的HOMO, 因甲基的C—H $\sigma$ 轨道的影响而偏向末端的碳 (图略)。

iii) 丙烯醛 (丙烯腈) 的LUMO

[问题 5]

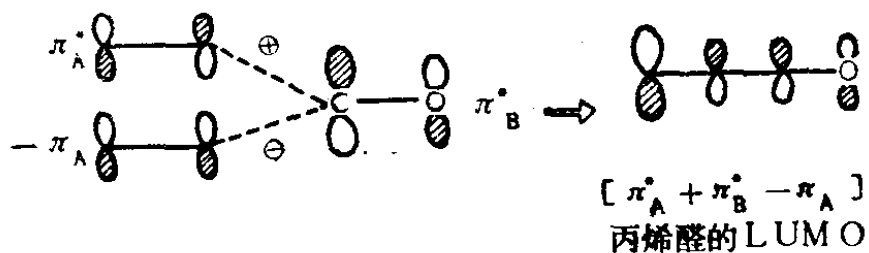
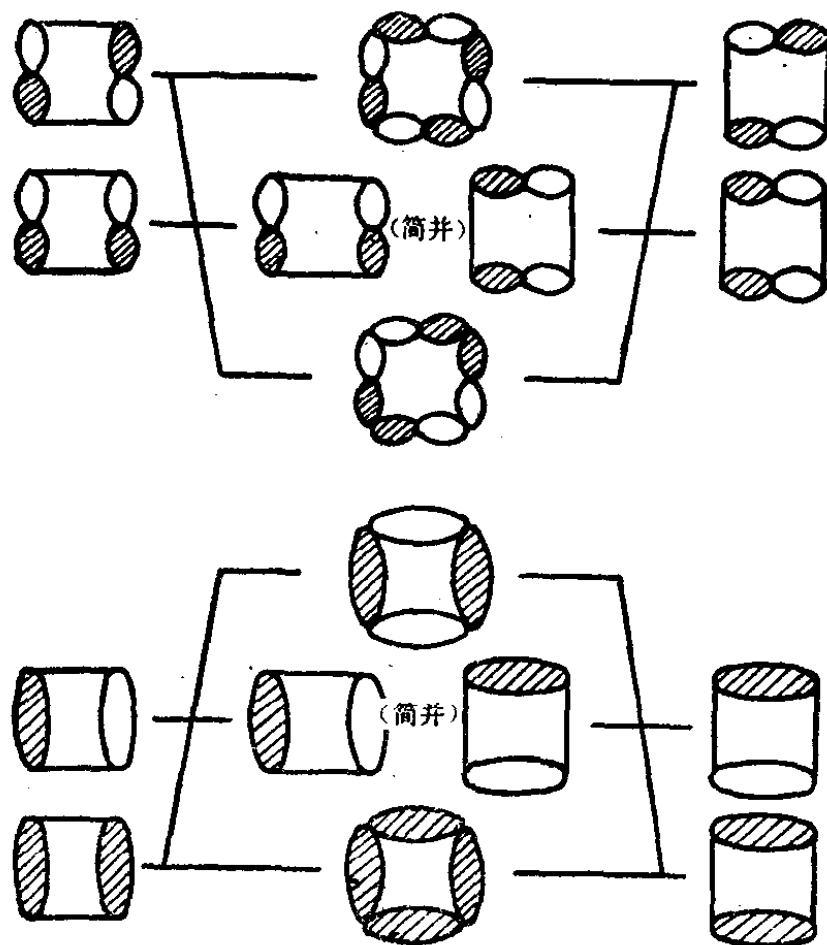


图 149

(若 $\pi_B^*$ 的能级高, 而不和 $\pi_A$ 有强的相互作用, 则LUMO偏向羰基的碳)

[问题 5]



环丁烷的 $\sigma$ 骨架的轨道

图 150

(中央的八个轨道是环丁烷的 $\sigma$ 骨格轨道。从下算起的第 2、第 5 个能级是二重简并。左右两端所示的轨道相互作用会形成中间的轨道)

iv) 丙烯醛 (丙烯腈) 的HOMO偏于末端的碳 (这是因为  $\pi_A$  和  $\pi_B$  比之和  $\pi_B^*$  有更强的相互作用)。

〔问题 6〕略。

〔问题 7〕和 (乙烯 + 质子) 体系的杂化变化 ((三)图44) 一样。(乙炔 +  $\text{Cl}^-$ ) 体系应以较体系全部的HOMO稍下的轨道性质来论述。这是因为HOMO靠近  $\text{Cl}^-$ 。对讨论乙炔方面的杂化是不合适的。

〔问题 8〕和〔问题 3〕中  $\text{CO}(\text{CN}^-)$  的 HOMO 的扩展问题本质上是一样的。

〔问题 9〕

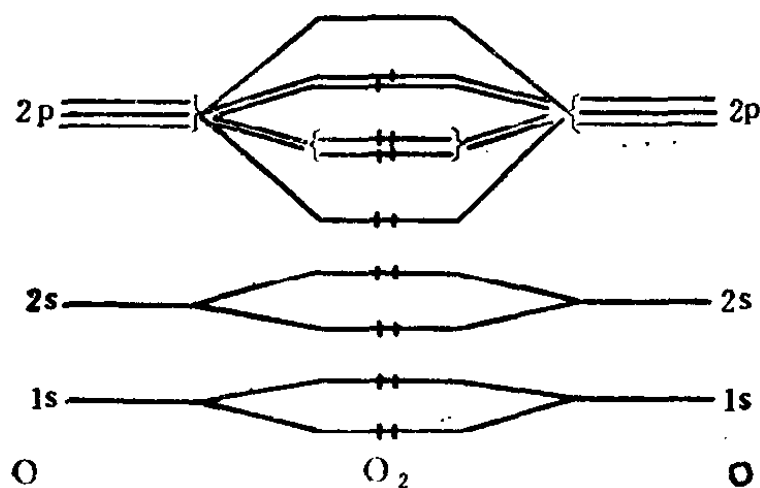


图 151

〔问题10〕 $\text{SO}_2$  激发态的两个 SOMO 在 s 原子上都具有大的扩展。

〔问题11〕略。

〔问题12〕略。

〔问题13〕

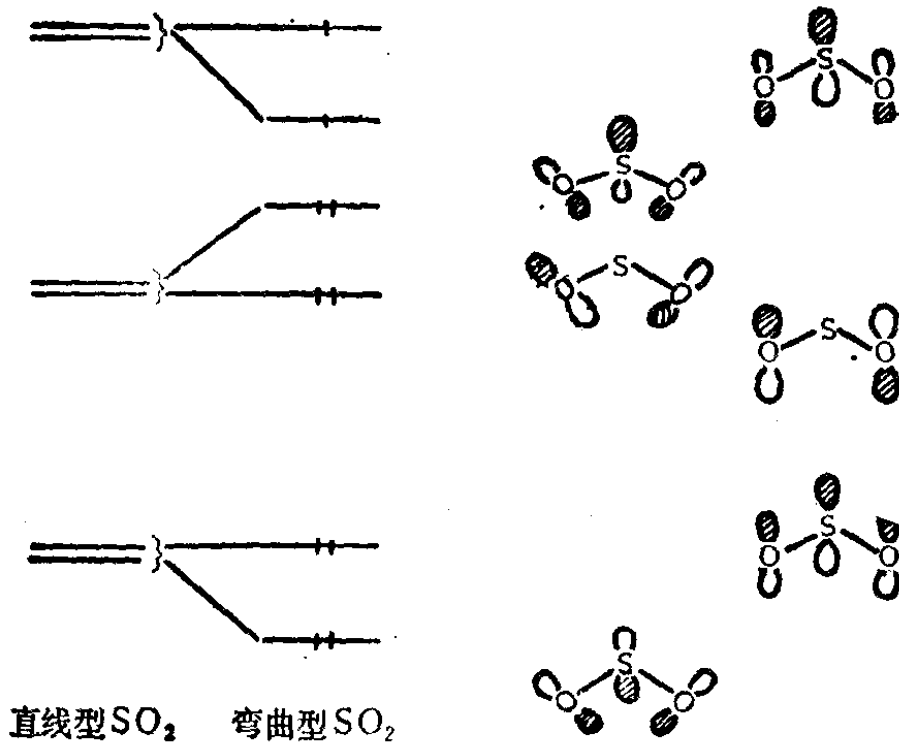
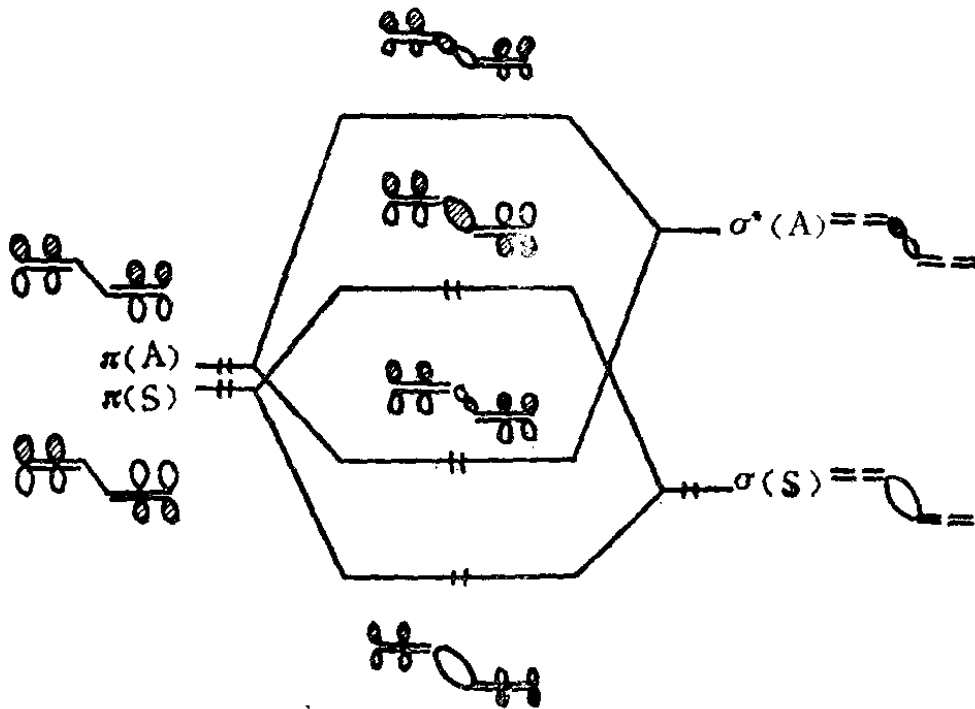


图 152



碳链平面内的二烯二烯的 $\pi$ 轨道

图 153

(垂直方向的轨道和丁二烯没有显著不同。S及A表示对C—C键中点的反转对称性)

〔问题14〕略。

〔问题15〕略。

〔问题16〕略。

〔问题17〕化合物 (ii) 较氧原子取代了甲基的化合物，发生了“红移” (red shift)。

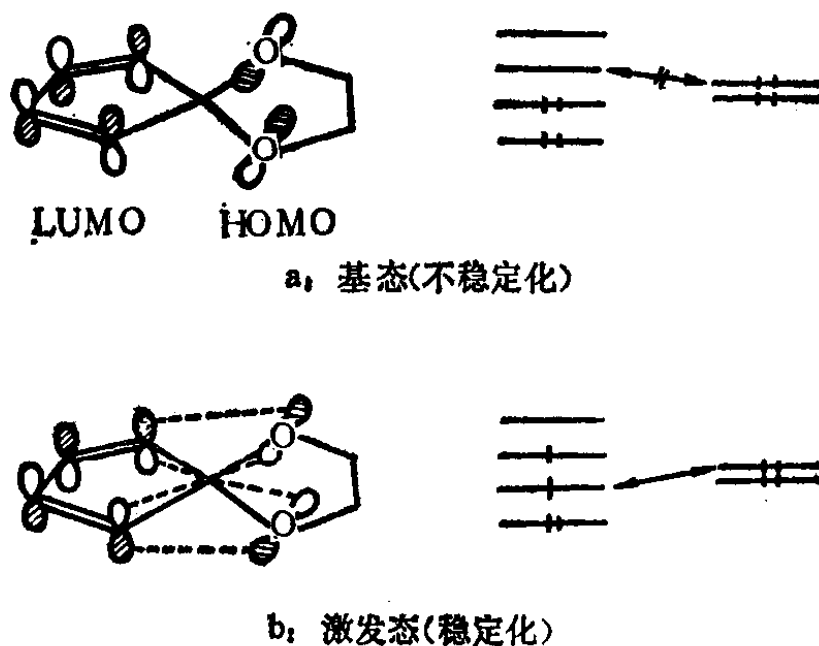


图 154

化合物 (i) 及 (iii) 在基态，因HOMO和LUMO重叠而导致稳定化(图略)。在激发态，原来是LUMO的SOMO和HOMO也同样因重叠而导致稳定化。但因与三电子有关，所以较在基态(二电子)的稳定化程度小。因而发生“蓝移”(blue shift)。

〔问题18〕通常，二烯烃作为电子给予体，亲双烯物作为电子接受体，而发生Diels-Alder反应。其原因可如下考虑。

〔问题19〕略。

〔问题20〕略。



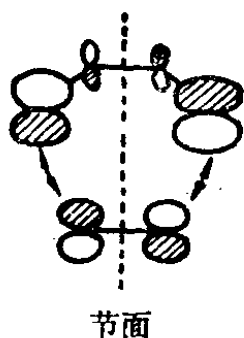


图 155

因为互为反对称轨道，所以，分子间的电子停滞于节面的两侧，而有利于双键的形成

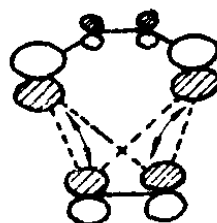


图 156

因为互为对称轨道，所以，分子间的电子停滞于对称面处，未必不利于双键的形成

〔问题21〕

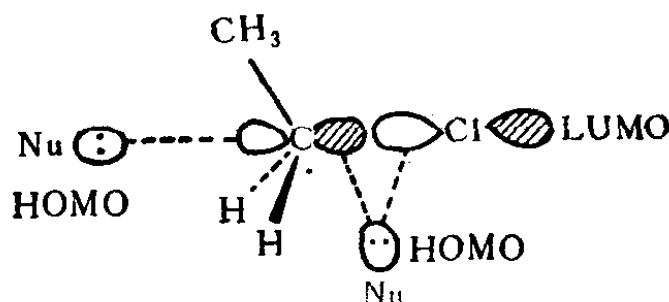


图 157

（在前面进攻时，和氯乙烷的LUMO的位相关系，不利于和Nu的HOMO的重叠。）

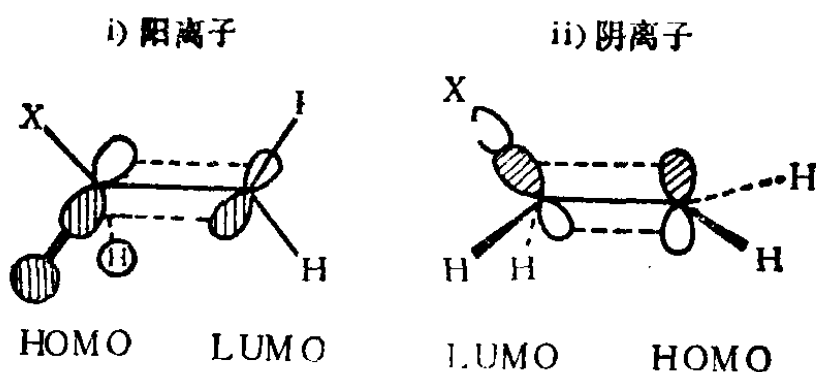


图 158

- i) 因为 $\text{CH}_2^+$ 部分的LUMO和 $\text{CH}_2^+\text{X}$ 部分的HOMO重叠，所以， $\text{CH}_2$ 平面如图那样的取向是合适的
- ii) 因 $\text{CH}_2^-$ 部分的HOMO和 $\text{CH}_2\text{X}$ 部分的LUMO重叠，所以， $\text{CH}_2$ 平面如图那样的取向是合适的

〔问题22〕若X具有比H高的电负性,则,  $-\text{CH}_2\text{X}$  的LUMO偏向C—X键, HOMO偏向C—H键。

〔问题23〕萘的HOMO及LUMO的扩展在 $\alpha$ 位大。这点从组分苯及丁二烯的HOMO和LUMO在相应位置上具有大的扩展来看,就容易理解了(参照下图。HOMO的图省略)。

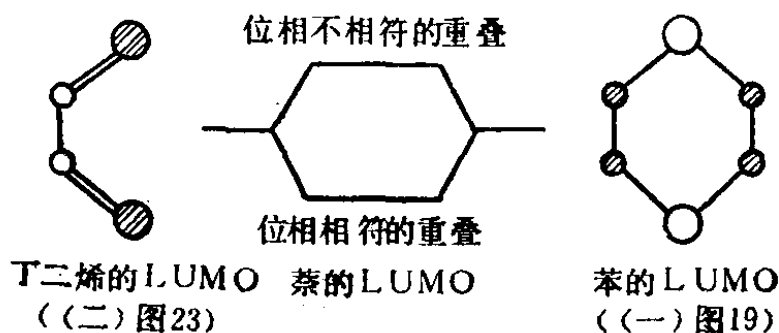


图 159

注: 参照以别法求出的、作为〔问题1〕的解答的 $\psi_0$ 。为了说明在 $C_9$ 及 $C_{10}$ 上扩展变为零,有必要考虑再和其它轨道的混合。(例如,参照〔问题2〕、〔问题4〕等的解答)

〔问题24〕可认为下面的两轨道,能以位相相符的方式重叠。

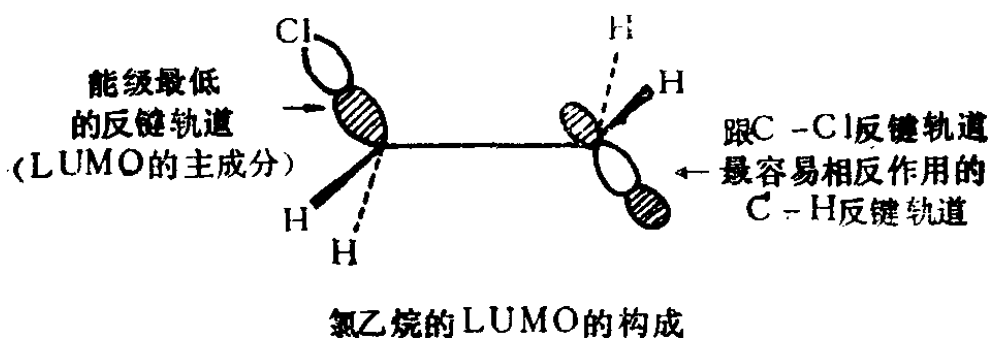


图 160

〔问题25〕

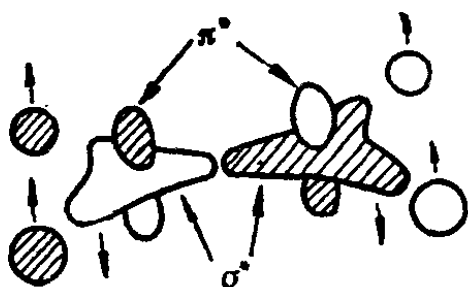


图 161

分子平面内的反键 $\sigma$ 轨道和反键 $\pi$ 轨道的重叠。

〔问题26〕

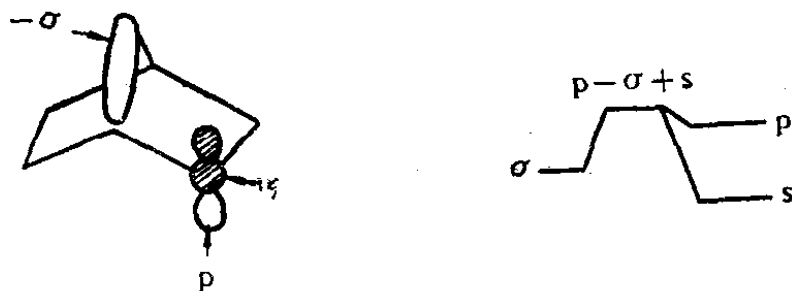


图 162

由于 $\sigma$ 部分的影响，P和s都跟 $\sigma$ 以位相不符的方式混合。

〔问题27〕略。

〔问题28〕略。

〔问题29〕(图163)

〔问题30〕(图164)

电子从激发了的二烯烃部分的能量高的SOMO流向 $\sigma$ 部分的LUMO，从而促进了如图方向的开环。

〔问题31〕(165)

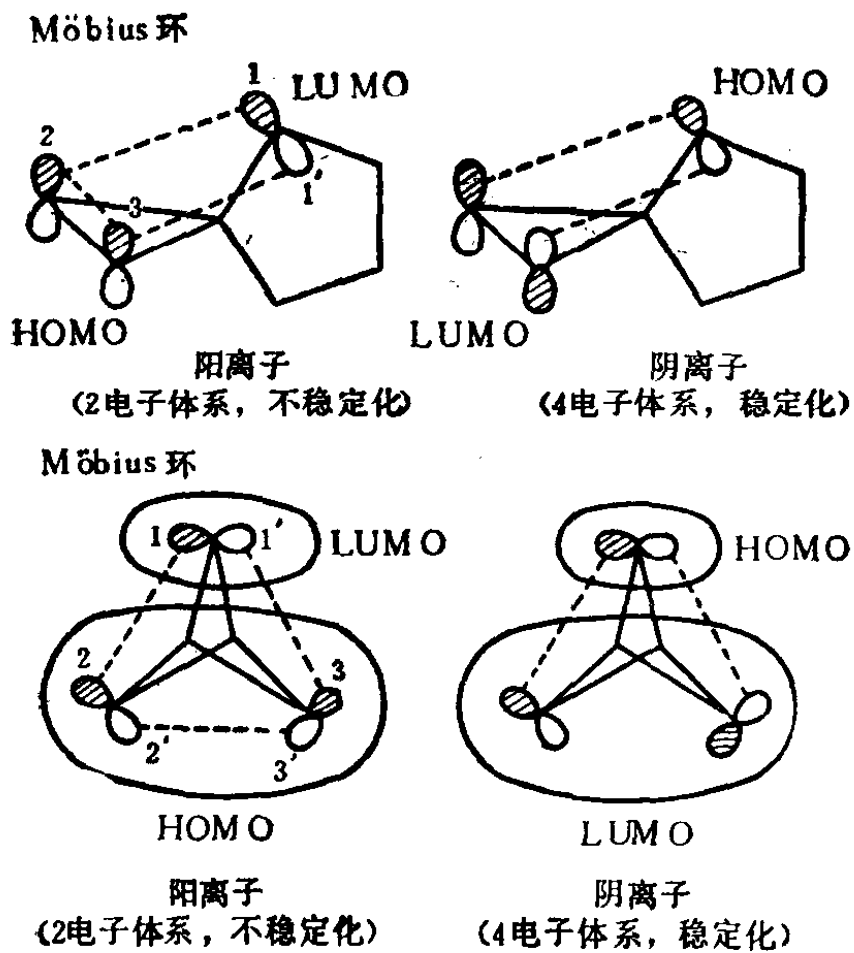


图 163

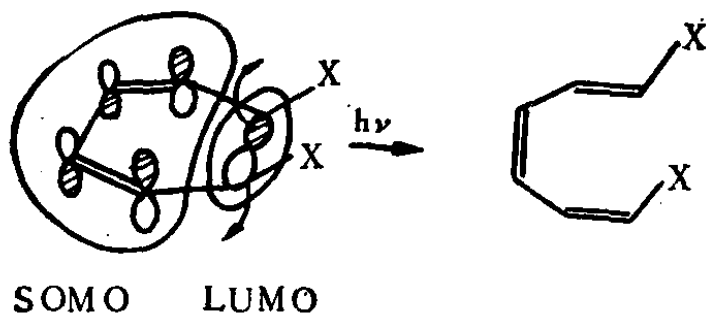


图 164

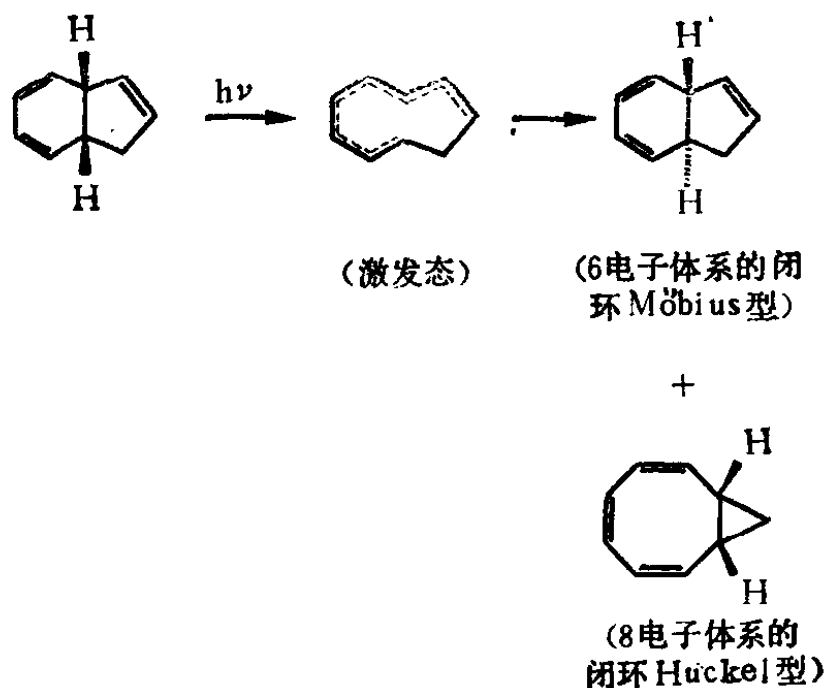


图 165

〔问题32〕略。

〔问题33〕丙烯醛的 HOMO 及 LUMO 都在末端的碳上扩展大。(问题 4 的解答)。

〔问题34〕

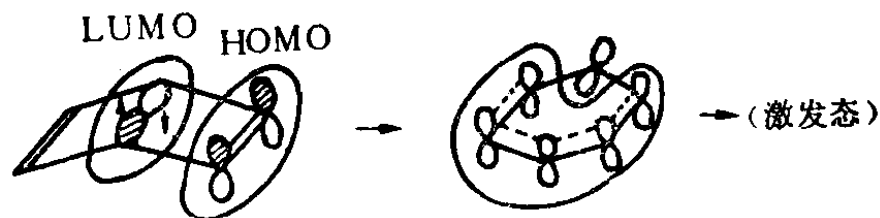


图 166

(因为中央的 $\sigma$ 轨道的共旋开裂, 伴随着大环的变形, 所以, 开裂的 $\sigma$ 键轨道的两瓣不能同时参加苯的共轭)

〔问题35〕略。

〔问题36〕

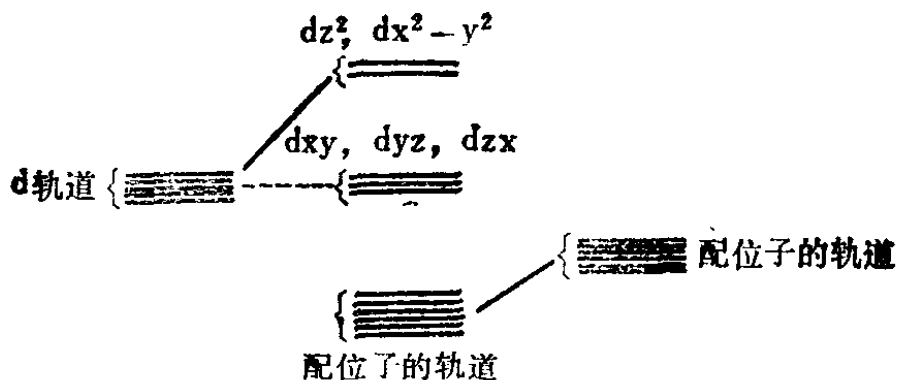


图 167

(由于 $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ 轨道的对称性, 所以跟 $\sigma$ 型配位子轨道不能重叠。因为正八面体结构的对称性,  $d_{z^2}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 从配位子受到完全等价的影响)

〔问题37〕

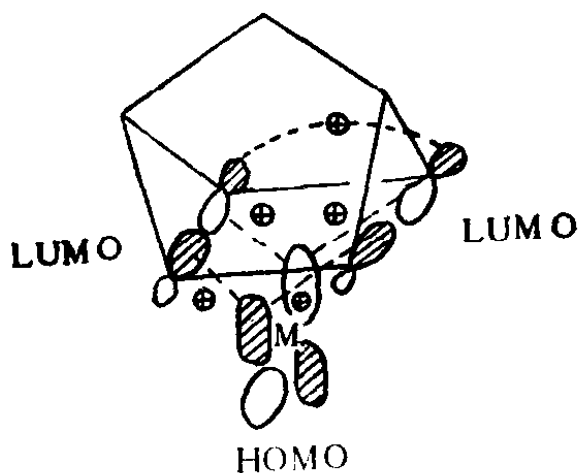


图 168

(因中央金属M中d轨道的媒介, 两个C—C $\sigma$ 键轨道的重叠情况有利于两个双键的同时生成)

(附记): 因篇幅所限, 不能给以详细的说明。在较容易和能想到的问题中, 也有完全省略了解答的。有疑问的地方请来信提出。