

# 高等有机化学导论

高等有机化学导论编写组

华中师范大学出版社

# 高等有机化学导论

高等有机化学导论编写组

华中师范大学出版社

# 高等有机化学导论

高等有机化学导论编写组

\*

华中师范大学出版社出版  
(武昌桂子山)

华中师范大学出版社发行科发行  
华中师范大学印刷厂印刷

\*

开本 787×1092 1/16 印张 21.625 字数 536 千字

1989年7月第1版 1989年7月第1次印刷

ISBN 7-5622-0411-X/O·48

印数 1—3700 定价 6.85元

# 前 言

为了适应课时较少(50学时左右)的全日制化学专业本科选修课及三年制本科成人教育(大专起点)的教学需要,我们组织编写了这本“高等有机化学导论”,可作为全日制本科高年级选修课的教材以及大专起点的三年制本科化学专业函授或夜大的必修课教材。

“导论”其用意就在于想作为“基础有机化学”与研究生“高等有机化学”之间的桥梁,作为本科高年级学生学习“高等有机化学”的入门。高等有机化学这门学科发展极其迅速,内容丰富,涉及面广,由于课程任务及篇幅所限,同时为照顾成人教育的特点及课时偏少的选修课的实际情况,本教材力图做到精选内容,保证基础,突出重点,前后呼应,方便自学。

本教材共分十八章,除重点讨论各类有机反应的历程外,对有机分子轨道理论、立体化学、有机化学中活性中间体、酸碱理论、有机反应定量理论及有机光化学等也作了介绍。此外,还增加了有机合成路线设计一章,用较短的篇幅对基础有机中的有机合成知识进行了系统地总结与提高。我们这种编排是否合适有待教学实践来证明。

根据本教材的适用范围,一般未编入原始资料,每章后列出了一些主要参考书,大多数章后面还附有习题,以配合课堂讲授,书末附有参考答案或提示,以供参考。

参加本书编写的有:华中师大汪焱钢、叶文法;湖北大学陈福和;中南民院赖省生;广西师大蒋先明;湖北师院龚楚儒;山西师大杜黎明;湖北教育学院周立人;武汉教育学院贺聿治等老师。本书主编汪焱钢,副主编陈福和。

本书得到了全国理科有机化学教材编委华中师大张景龄教授的大力支持与帮助,张景龄教授审阅了书稿,提出了不少宝贵意见。各校成人教育的负责同志都给予了大力帮助。陈其民老师对第一章进行了细致的审阅,戴志松、薛思佳、孙昌佑、李中华等老师在审校、绘图等方面作了大量的工作,在此一并表示衷心的感谢!

由于组稿仓促,水平有限,书中难免有不少问题和错误,敬请批评指正。

编 者

1989年3月

# 目 录

<b>第一章 有机化学简单分子轨道理论</b> ..... (1)	(五) 共轭效应对化合物性质的影响... (50)
一、分子轨道理论..... (1)	<b>三、空间效应</b> ..... (52)
二、休克尔分子轨道理论..... (1)	主要参考资料..... (53)
(一) 变分方程的推导..... (2)	<b>第四章 有机化学中的活性中间体</b> ..... (54)
(二) 休克尔方法..... (5)	一、碳正离子..... (54)
(三) 几种典型共轭分子的分子轨道... (6)	(一) 碳正离子的构型与稳定性..... (54)
<b>三、微扰分子轨道法</b> ..... (13)	(二) 碳正离子的形成..... (55)
(一) 交替烃与非交替烃..... (14)	(三) 碳正离子的反应..... (56)
(二) 微扰分子轨道法的基本原理..... (16)	(四) 非经典碳正离子..... (57)
(三) 微扰分子轨道法在有机化学中的 应用实例..... (17)	<b>二、碳负离子</b> ..... (58)
主要参考资料..... (20)	(一) 碳负离子的构型与稳定性..... (59)
<b>第二章 立体化学</b> ..... (21)	(二) 碳负离子的形成..... (60)
一、立体化学基础..... (21)	(三) 碳负离子的反应..... (61)
二、构象与构象分析..... (27)	<b>三、自由基</b> ..... (62)
(一) 链状化合物的构象..... (27)	<b>四、卡宾</b> ..... (64)
(二) 环己烷及其衍生物的构象..... (29)	<b>五、乃春</b> ..... (68)
<b>三、动态立体化学</b> ..... (32)	<b>六、苯炔</b> ..... (70)
(一) 立体专属性反应..... (33)	<b>习题</b> ..... (73)
(二) 立体选择性反应..... (33)	主要参考资料..... (73)
<b>四、不对称合成</b> ..... (33)	<b>第五章 有机酸碱</b> ..... (74)
<b>习题</b> ..... (38)	一、酸碱的质子论..... (74)
主要参考资料..... (39)	(一) 影响酸碱强度的主要因素..... (78)
<b>第三章 取代基效应</b> ..... (40)	(二) 酸碱催化..... (81)
一、诱导效应..... (40)	<b>二、酸碱的电子论</b> ..... (83)
(一) 静态诱导效应..... (40)	(一) Lewis酸碱的理论基础..... (83)
(二) 动态诱导效应..... (41)	(二) 硬软酸碱(HSAB)理论..... (83)
(三) 场效应..... (41)	<b>习题</b> ..... (89)
(四) 诱导效应的强度及其比较次序... (42)	主要参考资料..... (89)
(五) 诱导效应对化合物反应性能的影响..... (44)	<b>第六章 有机反应总论</b> ..... (90)
<b>二、共轭效应</b> ..... (45)	一、有机反应的分类..... (90)
(一) 共轭体系的分类..... (45)	<b>二、有机反应中试剂的分类</b> ..... (91)
(二) 静态共轭效应..... (46)	<b>三、反应的能学</b> ..... (92)
(三) 动态共轭效应..... (49)	<b>四、反应的动力学</b> ..... (93)
(四) 超共轭效应..... (49)	(一) 反应速度..... (93)

五、反应速度理论.....	(96)	(四) 影响消去反应历程的因素.....	(138)
(一) 碰撞理论.....	(96)	二、消去反应的定向.....	(138)
(二) 过渡状态理论.....	(97)	(一) 两种择向规律.....	(138)
六、研究有机反应历程的一般方法		(二) 消去反应择向规律的解释.....	(139)
.....	(99)	三、消去反应的立体化学.....	(141)
主要参考资料.....	(101)	四、消去反应与取代反应的竞争.....	(144)
<b>第七章 饱和碳原子上的亲核取代反</b>		五、热消去反应.....	(145)
<b>应</b> .....	(102)	习题.....	(148)
一、几种反应历程.....	(102)	主要参考资料.....	(150)
(一) $S_N2$ 历程.....	(103)	<b>第十章 碳-碳重键的加成反应</b> .....	(151)
(二) $S_N1$ 历程.....	(104)	一、亲电加成反应.....	(151)
(三) 邻基参与历程.....	(105)	(一) 反应历程.....	(151)
(四) 离子对历程.....	(108)	(二) 烯烃与卤化氢的加成反应.....	(153)
(五) $S_Ni$ 历程.....	(109)	(三) 烯烃与卤素的加成反应.....	(155)
二、影响亲核取代反应速度的因素		(四) 其它亲电加成反应.....	(157)
.....	(109)	(五) 亲电加成反应在有机合成中的应	
(一) 基质结构.....	(109)	用.....	(160)
(二) 离去基团(L).....	(111)	二、亲核加成反应.....	(161)
(三) 亲核试剂(Nu).....	(113)	(一) 炔烃的亲核加成.....	(162)
(四) 溶剂的影响.....	(115)	(二) 烯烃的亲核加成.....	(163)
三、亲核取代反应在有机合成中的		(三) 迈克尔(Michael)加成.....	(163)
应用.....	(116)	习题.....	(164)
习题.....	(118)	主要参考资料.....	(165)
主要参考资料.....	(119)	<b>第十一章 亲核加成反应</b> .....	(166)
<b>第八章 芳香族化合物的取代反应</b> .....	(120)	一、醛酮的亲核加成.....	(166)
一、芳环上亲电取代反应机理的研		(一) 羰基的结构与活性.....	(166)
究.....	(120)	(二) 羰基加成反应的立体化学.....	(168)
二、取代基的定位法则及其理论解		(三) 简单亲核加成反应.....	(169)
释.....	(123)	(四) 加成-消去反应.....	(171)
三、分速度因素.....	(127)	(五) 羰基与亲核性碳的反应.....	(172)
四、芳香族亲核取代反应.....	(128)	(六) 羰基的烯醇化与烷基化.....	(180)
(一) 加成-消去机理.....	(129)	二、羧酸及其衍生物的亲核加成.....	(183)
(二) 苯炔机理.....	(130)	(一) 酯的碱催化水解.....	(183)
(三) $S_N1$ 机理.....	(131)	(二) 酯的酸催化水解与酯化.....	(186)
习题.....	(132)	(三) 酯缩合作用.....	(188)
主要参考资料.....	(133)	(四) 酯交换反应.....	(189)
<b>第九章 消去反应</b> .....	(134)	习题.....	(190)
一、离子型消去反应历程.....	(135)	主要参考资料.....	(191)
(一) $E1$ 历程.....	(135)	<b>第十二章 氧化还原反应</b> .....	(192)
(二) $E2$ 历程.....	(136)	一、氧化还原反应中的几种典型历	
(三) $E1cB$ 历程.....	(137)	程.....	(193)

二、氧化反应.....(195)	(一) 前线轨道理论.....(251)
(一) 烃类的氧化.....(195)	(二) 能级相关理论.....(254)
(二) 醇类的氧化.....(197)	(三) 芳香过渡态理论.....(256)
(三) 醛、酮的氧化.....(199)	三、电环化反应.....(259)
三、还原反应.....(200)	四、环加成反应.....(261)
(一) 催化氢化.....(200)	五、 $\sigma$ 键迁移反应.....(265)
(二) 用负氢离子还原.....(202)	习题.....(270)
(三) 用金属还原.....(204)	主要参考资料.....(272)
(四) 电解还原.....(207)	<b>第十六章 有机光化学</b> .....(273)
习题.....(209)	一、有机光化学的基本概念.....(273)
主要参考资料.....(210)	(一) 产生光化学的必要条件.....(273)
<b>第十三章 自由基反应</b> .....(211)	(二) 反应物分子中电子的跃迁.....(273)
一、自由基的结构和立体化学.....(211)	(三) 电子的激发与光敏反应.....(275)
二、自由基的稳定性.....(212)	二、有机光化学反应的基本过程.....(277)
三、自由基反应的分类.....(213)	三、典型的有机光化学反应.....(278)
四、自由基夺取反应.....(215)	(一) 烯烃的光化学反应.....(278)
(一) 卤素取代反应.....(215)	(二) 羰基化合物的两种光裂解反应.....(282)
(二) 自动氧化反应.....(217)	(三) 光化重排反应.....(285)
五、芳香族自由基取代反应.....(218)	习题.....(287)
六、自由基加成反应.....(220)	主要参考资料.....(288)
习题.....(223)	<b>第十七章 有机化学反应中的定量理</b>
主要参考资料.....(224)	论简介.....(289)
<b>第十四章 分子重排反应</b> .....(225)	一、汉默特 (Hammett) 方程式.....(289)
一、分子重排反应的分类.....(225)	二、塔夫特 (Taft) 方程式.....(292)
二、分子重排反应历程的研究方法	三、Grunwald-Winstein 方程式.....(294)
.....(226)	主要参考资料.....(295)
三、亲核重排.....(227)	<b>第十八章 有机合成路线设计</b> .....(296)
(一) 碳正离子的重排.....(227)	一、碳链的增长.....(297)
(二) 缺电子氮的重排.....(232)	二、碳链的缩短.....(300)
(三) 缺电子氧的重排.....(234)	三、碳环的形成.....(301)
(四) 碳烯的重排.....(236)	四、官能团的保护.....(302)
(五) 二苯羟乙酸重排.....(236)	五、有机合成路线设计.....(305)
四、亲电重排.....(237)	(一) 反向合成.....(305)
五、芳环上的重排反应.....(239)	(二) 合成路线设计中的其它技巧.....(307)
六、分子重排反应的主要应用.....(241)	(三) 合成路线的选择.....(309)
习题.....(243)	(四) 合成路线设计实例.....(312)
主要参考资料.....(244)	习题.....(315)
<b>第十五章 周环反应</b> .....(245)	主要参考资料.....(316)
一、周环反应的基本知识.....(245)	<b>附录 习题参考答案</b> .....(317)
二、周环反应的理论解释.....(250)	

# 第一章 有机化学简单分子轨道理论

## 一、分子轨道理论

化学键的现代理论是建立在 Schrödinger、Heisenberg、Dirac、Jordan、Born 等人提出的量子力学的基础上，几乎在价键法被提出的同时，1932年理论化学家提出了分子轨道理论。这种理论从分子的整体出发，研究分子中每一个电子的运动状态。分子轨道理论的主要要点为：

(1) 在讨论原子结构时，称原子中单电子波函数  $\psi$  为原子轨道。分子轨道理论认为：分子中单个电子的运动，是在原子核和其余电子的平均势场中运动，其运动状态可以用单电子波函数  $\psi$  表示，分子中这种单电子波函数称为分子轨道。

(2) 由于分子轨道  $\psi$  求解困难，可以近似地用原子轨道的线性组合 (LCAO) 来表示。如同核双原子分子，其两个原子轨道为  $\psi_1$  与  $\psi_2$  线性组合后，可以产生两个分子轨道：

$$\psi_1 = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (\text{A})$$

$$\psi_2 = c_1\psi_1 - c_2\psi_2 \quad (\text{B})$$

当波函数位相相同时 (A, 两原子轨道相加)，产生成键轨道；当波函数位相不同时 (B, 两原子轨道相减)，则产生反键轨道。

(3) 分子中电子填充遵守能量最低原理与保里原理，即分子中电子优先填入能量最低的分子轨道，并且每个分子轨道最多只能容纳两个电子，其自旋必须反平行。

(4) 不同的原子轨道有效地组成分子轨道必须满足三个原则：(a) 能量近似原则，能量相近似的原子轨道才能有效地组合成分子轨道，而且能量愈相近愈好。(b) 轨道最大重叠原则，组成分子轨道的原子轨道的重叠程度，在可能的范围内，应愈大愈好，重叠愈大，生成的键愈稳定。(c) 对称性匹配的原则，原子轨道都有一定的对称性，只有对称性相同的原子轨道才能有效地形成分子轨道。

## 二、休克尔(Hückel)分子轨道理论

分子轨道理论是把原子的量子力学处理扩展到分子而得来的，而量子力学中的薛定谔方程的确切解是非常困难的，到目前为止除最小的原子外几乎是不可能的，对于含有很多原子的有机分子的方程其完全解和圆满地描述则更为困难。休克尔提出了一种近似处理方法，把薛定谔方程中某些不可解的部分作为参数处理，并用这些参数表示分子轨道的能量，从而回避了解薛定谔方程的难题，这种近似的处理方法，就叫做休克尔方法，简称为 HMO 法。

尽管目前研究者所应用的分子轨道理论，其结果的精确性与复杂性都远远超过 HMO 法，但由于 HMO 法是一种定性的预言分子性质的好方法，并且 HMO 法的推导和应用对量子力学的方法给予了很好的说明，所以 HMO 法仍得到广泛地应用。下面结合典型的有机化合物分子，对 HMO 法作一简要介绍。



### (一) 变分方程的推导

对于原子的最好理论处理是量子力学处理与薛定谔方程，薛定谔方程为：

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

式中 $H$ 是哈密顿算符， $\psi$ 是描述原子轨道的波函数或本征函数， $E$ 是这个特定的本征函数的能量即本征值。

方程式(1)是量子力学中最通用的形式，常可以表示为，

$$(\alpha)f(x) = nf(x) \quad (2)$$

或 (算符)(本征函数) = (本征值)(本征函数) (3)

算符 $\alpha$ 对本征函数 $f(x)$ 的运算结果就得到该本征函数的某些倍数。例如 $e^{cx}$ 是算符 $d/dx$ 的一个本征函数。

因为： $d/dx(e^{cx}) = Ce^{cx} = e^{cx}$ 的倍数 (4)

而 $x$ 不是 $d/dx$ 的一个本征函数，因为：

$$d/dx(x) = 1 \neq x \text{ 的倍数} \quad (5)$$

量子力学的一种形式(Dirac)就是以这种算符为基础的，薛定谔方程又是运用这种算符的一种结果。

根据量子力学有：

(1) 一个体系的任何可以测定的性质，可用算符来表示。

(2) 一个体系的状态可用一些本征函数表示。

(3) 一算符对一本征函数的运算给出一本征值，这本征值就是相应于该算符的那种性质的测量结果。

我们感兴趣的是能量，哈密顿算符就是一个能量算符。如果一些分子状态的本征函数可用 $\psi$ 表示，那么用哈密顿算符对 $\psi$ 运算就可得出该状态的能量，如薛定谔方程：

$$H\psi = E\psi \quad (6)$$

其中 $E$ 就是能量。 $H$ 的形式是确知的，故对于求解任何分子体系仅需知道 $\psi$ 即可。遗憾的是目前还缺乏对任何体系(除最简的体系外)求解方程(6)所需要的数学技术，但现在应用近似的本征函数和哈密顿算符就能得到很好的结果。例如HMO法就不需要详细地知道 $H$ 或 $\psi$ 的数学形式。

有了薛定谔方程后，问题就在于求本征函数。可以利用原子轨道线性组合的分子轨道法(即LCAO-MO近似法)求得。

$$\psi_\mu = \sum_i c_{\mu i} \phi_i \quad (7)$$

$$\mu = 1, 2, 3, \dots, n \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

(7)式中 $c_{\mu i}$ 代表每个原子轨道 $\phi_i$ 的系数， $\mu$ 表示所讨论的MO； $i$ 为原子， $n$ 为分子中原子的数目。例如 $H_2$ 有两个MO， $\mu = 1$ 或 $2$ ，每个分子轨道 $\psi$ 包括每一 $\phi_i$ 的倍数的组合，此处 $i = 1$ 或 $2$ 。

$$H_1 - H_2$$

$$\psi_1 = c_{11} \phi_1 + c_{12} \phi_2 \quad (8)$$

$$\psi_2 = c_{21} \phi_1 + c_{22} \phi_2 \quad (9)$$

下面的工作是寻求最好的一组系数 $c_{\mu i}$ 的值，使 $\psi$ 尽可能地接近于真实的本征函数。

为达到这种目的，可以采用变分法，即利用参数函数求近似解的一种方法。变分原理认为：任一波函数（除理想波函数外）所给出的轨道能量值均比基态能量的真实值大，见方程(15)。为了使数学推导简便（略去对方程(15)(19)(20)(29)的推导）必须重新变换薛定谔方程，用  $\psi$  乘之得：

$$\psi H \psi = \psi E \psi \quad (10)$$

算符运算的一个定律告诉我们：

$$f(x) \propto f(x) \propto [f(x)]^2 \quad (11)$$

因  $H$  是算符而  $E$  不是，所以有

$$\psi H \psi = E \psi^2 \quad (12)$$

对全部空间（或所有坐标）积分

$$\int \psi H \psi d\tau = E \int \psi^2 d\tau \quad (13)$$

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (14)$$

按照变分原理，用一个近似的  $\psi$  由方程式(14)所得的  $E$  将比真实的  $E_0$  大，其一种数学描述为：

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \geq E_0 \quad (15)$$

为了使  $\psi$  尽可能和真实本征函数 ( $\psi_0$ ) 近似，参数  $c_i$  (由  $\psi = \sum_i c_i \phi_i$ ) 的选择应使  $E$  尽可能地小。所以对  $E_0$  的近似，是由对  $E$  求极小值而得到。 $E$  为极小值的必要条件为：

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad (16)$$

为了得到系数  $c_i$  和每一分子轨道的能量  $E_n$ ，最好是按方程式(7)所示的一般情况对上面(16)式进行运算。先把(7)代入(15)，为了容易处理起见，去掉MO的下标得：

$$E = \frac{\int (\sum_i c_i \phi_i) H (\sum_j c_j \phi_j) d\tau}{\int (\sum_i c_i \phi_i) (\sum_j c_j \phi_j) d\tau} \quad (17)$$

$$E = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j \int \phi_i H \phi_j d\tau}{\sum_i \sum_j c_i c_j \int \phi_i \phi_j d\tau} \quad (18)$$

为了简便起见进行下面代换

$$H_{ij} = \int \phi_i H \phi_j d\tau \quad (19)$$

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau \quad (20)$$

那么有

$$E = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}} = \frac{x}{y} \quad (21)$$

应用方程式(16)进行偏微分

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = \frac{y(\partial x / \partial c_k) - x(\partial y / \partial c_k)}{y^2} = 0 \quad (22)$$

$$k=1, 2, \dots, n$$

$$0 = \frac{i}{y} \frac{\partial x}{\partial c_k} - \frac{x}{y^2} \frac{\partial y}{\partial c_k} \quad (23)$$

$$0 = \frac{\partial x}{\partial c_k} - \frac{x}{y} \frac{\partial y}{\partial c_k} \quad (24)$$

将  $x/y = E$  (21式) 代入 (24) 式得:

$$\frac{\partial x}{\partial c_k} - E \frac{\partial y}{\partial c_k} = 0 \quad (25)$$

按 (21) 用  $x$  和  $y$  对  $c_k$  进行微分

$$\frac{\partial x}{\partial c_k} = \sum_j 2c_j H_{kj} \quad (26)$$

$$\frac{\partial y}{\partial c_k} = \sum_j 2c_j S_{kj} \quad (27)$$

(25) 式于是变成

$$\sum_j 2c_j H_{kj} - E \sum_j 2c_j S_{kj} = 0 \quad (28)$$

其中  $k, j=1, 2, 3, \dots, n$

再将  $k$  换成  $i$  有

$$\sum_j c_j (H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \quad (29)$$

$$i, j=1, 2, 3, \dots, n$$

方程 (29) 实际是一变分方程, 这组联立方程是变分原理应用的结果。如果能量值选择适当就能够计算方程 (7) 中的系数。

为了说明变分方程如何用, 现以烯丙基为例, 讨论其  $\pi$  体系的情况, 在烯丙基  $\pi$  体系中原子  $i$  和  $j$  由 1 变到 3, 对于每个方程,  $i$  则保持不变。

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) + c_3(H_{13} - ES_{13}) &= 0 \\ c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) + c_3(H_{23} - ES_{23}) &= 0 \\ c_1(H_{31} - ES_{31}) + c_2(H_{32} - ES_{32}) + c_3(H_{33} - ES_{33}) &= 0 \end{aligned} \quad (30)$$

烯丙基  $\pi$  体系具有三个不同能量的  $MO(\mu=1, 2, 3)$  如图 1-1 所示。因之有三个可能的  $E$  值, 使上述联立方程式得以求解。这些能量的每一个值可导出一组  $c_1$ 、 $c_2$  和  $c_3$  值 ( $c_{\mu i}$ )。

能 量	↑	$\psi_3$ $E_3$ $\psi_3 = c_{31}\phi_1 + c_{32}\phi_2 + c_{33}\phi_3$
		$\psi_2$ $E_2$ $\psi_2 = c_{21}\phi_1 + c_{22}\phi_2 + c_{23}\phi_3$
		$\psi_1$ $E_1$ $\psi_1 = c_{11}\phi_1 + c_{12}\phi_2 + c_{13}\phi_3$
		$\psi_\mu = \sum_i c_{\mu i} \phi_i$ (方程 7)

图 1-1 烯丙基体系的能级和分子轨道

象方程式 (30) 这种类似的联立方程, 可把  $(H_{ij} - ES_{ij})$  部分列成一种行列式, 即通常称的久期行列式, 解此行列式求得  $E$  值, 然后将  $E$  值代入 (29) 式, 以确定  $c_{\mu i}$ 。

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = \text{久期行列式} \quad (31)$$

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad (32)$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (33)$$

## (二) 休克尔方法

考虑到哈密顿算符的精确形式,  $H_{ij}$  和  $S_{ij}$  这些积分变得非常复杂, 实际上解这些积分很困难, 有时根本不可能。休克尔采用一种近似方法, 企图不解这些积分, 而把积分作为参数对待, 并用这些参数表示能量。这样 HMO 法虽然不够精确, 但却把问题大大简化了。使极复杂而又困难的数学运算变得简单易行。

在讨论共轭烃时, HMO 法提出了一些假设:

(1)  $H_{ij} = \alpha$  (34)

(2) 如果  $i$  和  $j$  是键合的,  $H_{ij} = \beta$ ; 如果  $i$  和  $j$  不键合, 则  $H_{ij} = 0$ 。 (35)

(3) 当  $i = j$  时,  $S_{ij} = 1$ ; 当  $i \neq j$  时,  $S_{ij} = 0$ 。 (36)

(4)  $\sigma$  键是定域的, 并被认为是  $\pi$  电子的刚性骨架。

积分  $\alpha$  通常称为库仑积分, 它代表碳原子  $2p$  轨道中一个电子的能量。只要我们考虑的是全碳体系, 认为所有的  $H_{ii}$  均相等就是一个很好的假设, 如果引入杂原子, 那么  $\alpha$  必须采用不同的值。

积分  $\beta$  称为共振积分或交换积分, 它表示相邻原子  $i$  和  $j$  上两个原子轨道相互作用的能量。因为在共轭烃类中, 两个 AO 的相互作用可能有显著的差别, 如 1,3-丁二烯  $C_1 = C_2 - C_3 = C_4$ ,  $\beta_{12} \neq \beta_{23}$ , 这因  $C_1 - C_2$  与  $C_3 - C_4$  之间的键长不同。

积分  $S_{ij}$  称为重叠积分, 其数值与两个  $p$  轨道的重叠多少有关, 当  $i = j$  时, 根据波函数的归一化性质有:

$$S_{ii} = S_{jj} = \int \phi_i^2 d\tau = 1 \quad (37)$$

即波函数为  $\phi$  的一个电子在整个空间出现的几率为 1。在  $i$  和  $j$  相邻的情况下, 原子  $i$  和  $j$  之间的正常键距  $S_{ij}$  的值可以算出约为 0.25, 因此当  $i \neq j$  时, 假设  $S_{ij} = 0$ , 显然不正确, 但是考虑到其它的假设, 可以得到合理的结果, 而且可以大大简化数学运算, 即使假设 (3) 是近似的, 也并无多大妨碍。

第四个关于  $\sigma$  键定域的假设, 是一个很好的假设, 并为大量的化学资料所证实。事实上我们一般认为在有机分子中, 通过轨道杂化后形成定域的  $\sigma$  键, 作为  $\pi$  体系的骨架, 而  $\pi$  体系则是 MO 复盖整个分子碳骨架的离域键。

尽管 HMO 法用了这么多近似, 却仍然有其重要价值。HMO 法不仅简化了数学处理, 而且能较好地解释或预言共轭烃的性质, 因而 HMO 法还被大量采用。

用 HMO 法计算时, 其一般步骤为:

(1) 写出久期方程和久期行列式

(2) 将久期行列式展开成本征多项式

(3) 求出本征多项式的根

(4) 求出系数

通过前三步可以求得  $E$ , 得到轨道的能级, 画出能级图, 由第四步则可以写出完整的分子轨道波函数。

### (三) 几种典型共轭分子的分子轨道

下面以丁二烯、烯丙基自由基（正离子和负离子）、苯、环丁烯等为例，用 HMO 法讨论其分子轨道情况。

#### (1) 丁二烯

丁二烯的分子轨道  $\psi$  可以写成四个原子轨道  $\phi_1$ 、 $\phi_2$ 、 $\phi_3$ 、 $\phi_4$  的线性组合。

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \quad (38)$$

先写出久期行列式

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0$$

运用休克尔近似

- ①  $H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = \alpha$
- ②  $H_{12} = H_{21} = H_{23} = H_{32} = H_{34} = H_{43} = \beta$   
 $H_{13} = H_{31} = H_{14} = H_{41} = H_{24} = H_{42} = 0$
- ③  $S_{11} = S_{22} = S_{33} = S_{44} = 1$
- ④  $S_{12} = S_{21} = S_{23} = S_{32} = S_{34} = S_{43} = 0$   
 $S_{13} = S_{31} = S_{14} = S_{41} = S_{24} = S_{42} = 0$

由此可得出久期行列式：

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

用  $\beta$  除之，并令  $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$  代入得：

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

解此行列式得： $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$

由此可求得 4 个根  $x = \pm 1.62$ ,  $x = \pm 0.62$

即： $x_1 = -1.62$ ,  $x_2 = -0.62$ ,  
 $x_3 = +0.62$ ,  $x_4 = +1.62$

将  $x$  之值代入  $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$  中，就可得到丁二烯 4 个分子轨道的能量  $E$  值。

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + 1.62\beta & E_2 &= \alpha + 0.62\beta \\ E_3 &= \alpha - 0.62\beta & E_4 &= \alpha - 1.62\beta \end{aligned}$$

这里因为  $\beta$  是负值，所以  $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$ 。基态时，丁二烯的四个  $\pi$  电子填充在能量低的  $E_1$  与  $E_2$  两个能级。在我们的全部计算中，把  $\alpha$  看作零，具有能量为  $\alpha$  的轨道则被看作为非

键分子轨道（简称为 NBMO）。丁二烯的分子轨道能级图如图 1-2 所示。

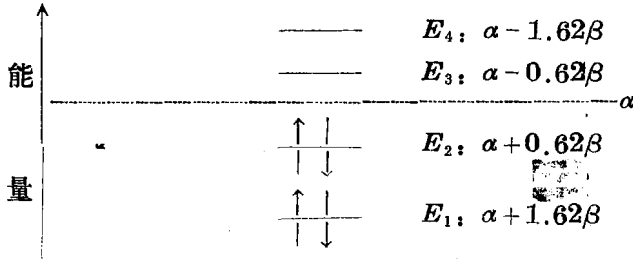


图 1-2 丁二烯的分子轨道能级

其总能量可用下式计算： $E\pi = \sum_{\mu} n_{\mu} E_{\mu}$  这里  $n_{\mu}$  是  $MO_{\mu}$  中的电子数， $E_{\mu}$  是该 MO 的能量，所以对于丁二烯，则有

$$E\pi = 2E_1 + 2E_2 = 2(\alpha + 1.62\beta) + 2(\alpha + 0.62\beta) = 4\alpha + 4.48\beta$$

由于体系的共轭作用或离域作用，使体系得到稳定，其离域能  $DE$  可定义为：

$$DE = E\pi - E_{\text{定域}}$$

对于丁二烯，如果  $\pi$  体系是两个定域的、孤立的  $\pi$  键，则  $E\pi$  应为乙烯的两倍，即  $2\alpha + 4\beta$ ，（乙烯的  $\pi$  电子总能量  $E\pi$  为  $2\alpha + 2\beta$ ）。实际上由于丁二烯分子中  $\pi$  电子的离域产生的稳定作用，降低了体系的能量，丁二烯  $E\pi$  实际上如上面所计算的为  $4\alpha + 4.48\beta$ ，因此丁二烯共轭  $\pi$  键的离域能为：

$$DE = (4\alpha + 4.48\beta) - (4\alpha + 4\beta) = 0.48\beta$$

共轭  $\pi$  键的离域能值表示了共轭分子比孤立  $\pi$  键模型稳定的程度。现在我们有可能通过建立久期方程，解久期行列式来确定任何共轭烃分子轨道的能量与离域能。

求得了分子轨道的能量后，HMO 法下一步是求在每个 MO 中 AO 的系数。根据

$$\psi_{\mu} = \sum_i c_{\mu i} \phi_i \quad (7)$$

把已知的  $E$  值代入变分方程式(29)，则可求得这些系数。展开方程式(29)，并把  $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$  代入得

$$\begin{aligned} C_1x + C_2 + \dots + C_n &= 0 \\ C_1 + C_2x + \dots + C_n &= 0 \\ \vdots & \\ C_1 + C_2 + \dots + C_nx &= 0 \end{aligned}$$

据此可将丁二烯的久期方程简写成：

$$\begin{aligned} C_1x + C_2 &= 0 \\ C_1 + C_2x + C_3 &= 0 \\ C_2 + C_3x + C_4 &= 0 \\ C_3 + C_4x &= 0 \end{aligned}$$

将  $x_1 = -1.62$  代入得

$$\begin{aligned} -1.62C_1 + C_2 &= 0 \\ C_1 - 1.62C_2 + C_3 &= 0 \\ C_2 - 1.62C_3 + C_4 &= 0 \\ C_3 - 1.62C_4 &= 0 \end{aligned}$$

由此可得出  $C_1=C_4$   $C_2=C_3$

再由于原子轨道归一化，分子轨道也必须是归一化的。

即 
$$\int \Phi^2 d\tau = 1 \quad (\text{AO 归一化})$$

必有 
$$\int \psi^2 d\tau = 1 \quad (\text{MO 归一化})$$

所以 
$$\int \left( \sum_i C_i \Phi_i \right)^2 d\tau = 1$$

$$\sum_i C_i^2 \int \Phi_i^2 d\tau = 1$$

得 
$$\sum_i C_i^2 = 1$$

应用此归一化条件，则有：

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1$$

得 
$$C_1 = C_4 = 0.372$$

$$C_2 = C_3 = 0.602$$

将  $C_1, C_2, C_3, C_4$  之值代入(38)式 ( $\psi = C_1\Phi_1 + C_2\Phi_2 + C_3\Phi_3 + C_4\Phi_4$ )

得 
$$\psi_1 = 0.372\Phi_1 + 0.602\Phi_2 + 0.602\Phi_3 + 0.372\Phi_4$$

同理将  $x_2(-0.62)$ 、 $x_3(0.62)$ 、 $x_4(1.62)$ 代入可分别求出：

$$\psi_2 = 0.602\Phi_1 + 0.372\Phi_2 - 0.372\Phi_3 - 0.602\Phi_4$$

$$\psi_3 = 0.602\Phi_1 - 0.372\Phi_2 - 0.372\Phi_3 + 0.602\Phi_4$$

$$\psi_4 = 0.372\Phi_1 - 0.602\Phi_2 + 0.602\Phi_3 - 0.372\Phi_4$$

丁二烯的分子轨道见图1-3

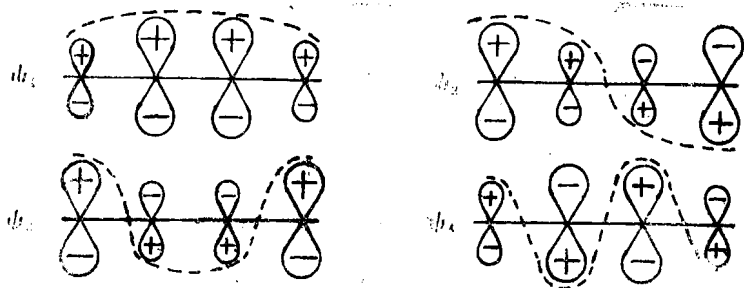


图 1-3 丁二烯的分子轨道

分子轨道的系数是非常有用的，它能应用于计算分子中各种原子的电荷密度，原子间的键序和自由价。

电荷密度 
$$q_i = \sum_{\mu} n_{\mu} C_{\mu i}^2$$

$\pi$  键序 
$$p_{ij} = \sum_{\mu} n_{\mu} C_{\mu i} C_{\mu j}$$

自由价 
$$F_i = 4.732 - \sum_j p_{ij}$$

这里  $q_i$  表示在  $i$  原子上  $\pi$  电子的电荷密度， $n_{\mu}$  代表在分子轨道  $\psi_{\mu}$  中的电子数， $C_{\mu i}$  代表分子轨道  $\psi_{\mu}$  中第  $i$  个原子轨道的系数。

电荷密度用来预言分子中亲电进攻或亲核进攻的位置。 $\pi$  键序  $p_{ij}$  也称为键级, 表示原子  $i$  和  $j$  之间键的强度,  $\pi$  键序愈大, 键愈稳定, 键序还用于估计键长, 键序增加导致键长缩短。

自由价的数值反映了分子中各碳原子剩余成键能力的相对大小, 也可以定为最大成键度与现有成键度之差, 即:

$$\text{自由价} \quad F_i = N_{max} - N_i$$

$$\text{碳原子的最大成键度为 } 4.732, \text{ 而 } N_i = \sum_j p_{ij}$$

例如丁二烯, 各碳原子上的电荷密度为:

$$q_1 = 2 \times (0.37)^2 + 2 \times (0.60)^2 = 1.00$$

$$q_2 = 2 \times (0.60)^2 + 2 \times (0.37)^2 = 1.00$$

$$q_3 = 2 \times (0.60)^2 + 2 \times (-0.37)^2 = 1.00$$

$$q_4 = 2 \times (0.37)^2 + 2 \times (-0.60)^2 = 1.00$$

其相邻碳原子之间的键序为:

$$p_{12} = 2 \times 0.37 \times 0.60 + 2 \times 0.60 \times 0.37 = 0.896$$

$$p_{23} = 2 \times 0.60 \times 0.60 + 2 \times 0.60(-0.37) = 0.448$$

$$p_{34} = 2 \times 0.60 \times 0.37 + 2 \times (-0.37)(-0.60) = 0.896$$

## (2) 烯丙基游离基、正离子和负离子

烯丙基是三个碳原子的共轭体系, 分子轨道  $\psi$  由原子轨道  $\Phi_1$ 、 $\Phi_2$  和  $\Phi_3$  线性组合而成。

$$\psi = C_1\Phi_1 + C_2\Phi_2 + C_3\Phi_3$$

其久期行列式为:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} \end{vmatrix} = 0$$

用休克尔近似, 将其简化为:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

除以  $\beta$  并令  $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$

$$\text{得} \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

解此行列式得:

$$x_1 = -\sqrt{2} \quad x_2 = 0 \quad x_3 = \sqrt{2}$$

将  $x$  值代入  $\frac{\alpha - E}{\beta} = x$  中则得

$$E_1 = \alpha + 1.414\beta \quad E_2 = \alpha \quad E_3 = \alpha - 1.414\beta$$

烯丙基游离基、正离子与负离子相应的能级图如下



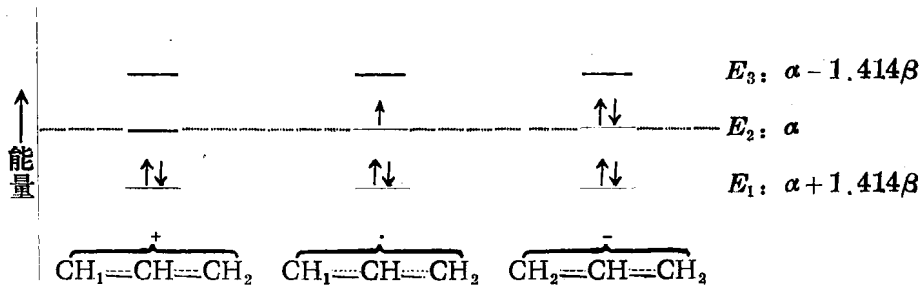


图 1-4 烯丙基游离基、正离子、负离子的分子轨道图

再将烯丙基的久期方程改写成：

$$\begin{aligned} C_1x + C_2 &= 0 \\ C_1 + C_2x + C_3 &= 0 \\ C_2 + C_3x &= 0 \end{aligned}$$

解此行列式得

$$x = -\sqrt{2} \quad x = 0 \quad x = \sqrt{2}$$

用  $x = -\sqrt{2}$  代入上面久期方程中

$$\begin{aligned} -\sqrt{2}C_1 + C_2 &= 0 \\ C_1 - \sqrt{2}C_2 + C_3 &= 0 \\ C_2 - \sqrt{2}C_3 &= 0 \end{aligned}$$

将  $C_2 = \sqrt{2}C_1$  代入第三方程得  $C_1 = C_3$

根据归一化  $C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 = 1$

$$C_1^2 + 2C_1^2 + C_1^2 = 1$$

$$C_1^2 = \frac{1}{4}$$

所以有  $C_1 = C_3 = \frac{1}{2} \quad C_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}$

于是得  $\psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$

同理由  $x = 0$  得  $C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$

$$C_2 = 0 \quad C_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

所以  $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3$

由  $x = \sqrt{2}$  得

$$C_1 = \frac{1}{2} \quad C_2 = -\frac{\sqrt{2}}{2} \quad C_3 = \frac{1}{2}$$

因此  $\psi_3 = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$

烯丙基三个分子轨道示意图如图 1-5

对于烯丙基正离子，只有两个  $\pi$  电子，可以直接填在能级最低的轨道  $\psi_1$  中， $\pi$  电子总能量

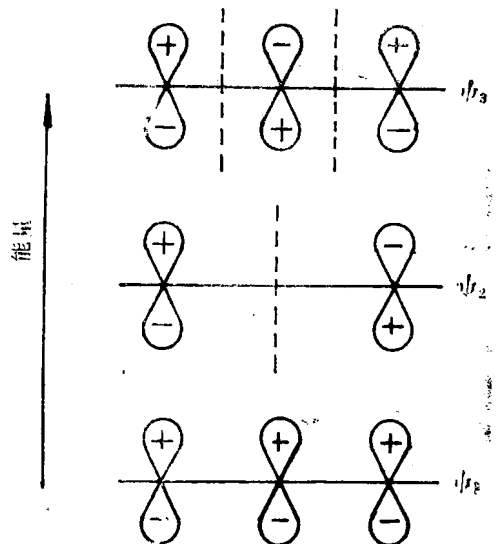


图 1-5 烯丙基的分子轨道