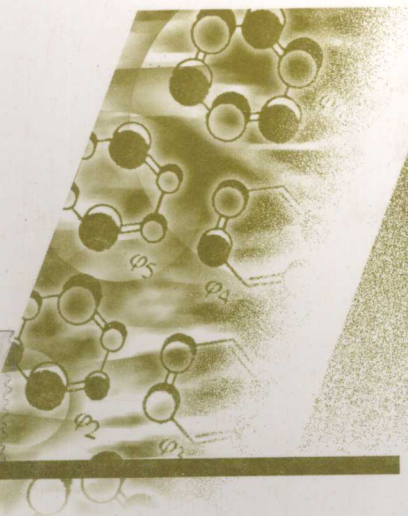


CONGNENGFENZIZHONGDE
DIANZIGUOCHENG

功能分子中的 电子过程

● 姜月顺



吉林大学
出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

功能分子中的电子过程/姜月顺编著. —长春: 吉林大学出版社, 2002. 9
ISBN 7-5601-2763-0

I. 功... II. 姜... III. 分子轨道理论
N. 0641.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 073963 号

功能分子中的电子过程

姜月顺 编著

责任编辑、责任校对: 陈 铮

封面设计: 孙 群

吉林大学出版社出版
(长春市解放大路 125 号)

吉林大学出版社发行
长春市永昌福利印刷厂印刷

开本: 787×1092 毫米 1/16
印张: 16.375
字数: 351 千字

2002 年 9 月第 1 版
2002 年 9 月第 1 次印刷
印数: 1—300 册

ISBN 7-5601-2763-0/O · 279

定价: 20.00 元

前 言

近年来,一些围绕光、电、磁等新型功能材料进行研究的新学科迅速发展。在这些领域中受到广泛关注的问题就是功能分子在化学、电化学、光物理和光化学过程中的电子行为,如电子在前线轨道之间非定域化作用,电子在前线轨道之间转移或跃迁等。让广大研究生和本科高年级学生了解关于研究各种电子过程的一些理论,用于理解和分析相关的最新科研进展,并应用于实践,成为当务之急。目前,涉及这方面内容的书很少,这给许多学生掌握相关知识带来较大困难。本书以简单的群论知识和分子轨道理论为基础,通过直观易懂的图形描述,可以定性地解释许多光、电、磁功能材料的化学、电化学、光谱及光化学过程的微观机制,使学生能够从分子水平理解功能分子的特性。

对于初涉研究领域的广大学生来说,其研究往往停留在对宏观实验结果的经验认识上,不会用量子化学的基本理论从微观的分子水平上把握实验的宏观结果,实验与理论严重脱节。如果我们在研究生和本科生高年级学生的教育中,能有效地培养他们理论联系实际的能力,提高他们的认识水平,将有力地推动他们的研究进程。我本人在光化学研究室和在与国外合作研究期间一直从事光、电、磁功能材料的性能研究,在研究过程中深深地认识到前线轨道理论是化学工作者解释一些物理化学过程中的微观机制和从分子水平认识功能材料特性的很有力的基础理论。为了使我们的学生能运用这一理论来指导自己的研究,提高研究水平,结合我多年的研究结果和教学经验,查阅了大量的文献和资料,并参考了相关领域中的最新研究进展,编写了此书。本书的大部分内容曾作为研究生专业课“化学反应的电子理论”的讲义。

本书内容共分七章,第一章,用群论和分子轨道理论,对于小分子和有机化合物的前线轨道的对称性、轨道形状、轨道能级的相对高度作了定性的图形描述。第二章介绍小分子和有机化合物的化学反应机理,即化学反应过程中前线轨道相互作用。第三章应用群论、分子轨道理论和前线轨道理论,讲述了从简单的配位化合物到二茂铁、金属卟啉和酞菁等配位化合物的中心金属与配位体的前线轨道相互作用。在第四章至第六章中,根据光、电、磁型功能分子的电化学和电子光谱的实验结果,分析了前线轨道上的电子的转移和跃迁行为。第七章讲述在激发态的光化学反应、激发态的电子转移和能量转移过程中前线轨道相互作用。

目前,大多数学生对于一些与电子过程相关的测试方法,如紫外光电子能谱、循环伏安、紫外-可见吸收光谱、荧光光谱、光谱电化学等的原理和实验结果的分析掌握得不好,所以很难从分子水平把握功能分子中的电子过程。本书在有关章节中介绍了这些测试方法的原理,并给出大量的实验结果的分析实例。这本书可以作为化学学科领域的硕士研究生和本科高年级学生的教材,也可供科研和教育工作者参考。

在本书的成稿过程中,原吉林大学化学系光化学研究室的许多老师和研究生,提供了有关参考资料,参与了初稿的修改,并为本书的编写提供了物质上的资助,使作者能够顺利地

完成本书的编写和编排工作。谨此表示衷心地感谢。本书的出版得到了吉林大学出版社的大力协助，使本书得以最终出版，在此表示感谢。

由于本书所涉及的面较广，作者在这一领域的知识有限，并且同类参考书又很少，书中难免有错识之处，欢迎读者指正。

吉林大学化学学院物理化学研究所

姜月顺

2002 年 1 月

目 录

前 言	(1)
第一章 小分子和有机化合物的前线轨道	(1)
第一节 轨道相互作用	(1)
1-1 轨道相互作用原理	(1)
1-2 三个轨道相互作用	(3)
1-3 四个轨道相互作用	(6)
1-4 链状共轭分子的前线轨道的相互作用	(7)
第二节 小分子的前线轨道	(9)
2-1 分子点群和对称操作	(9)
2-2 AH_2 型分子的分子轨道	(11)
2-3 甲醛分子	(15)
2-4 AH_3 型分子的前线轨道	(16)
2-5 双原子分子	(19)
2-6 AB_2 型分子	(22)
第三节 小分子的紫外光电子能谱	(25)
3-1 电子状态的对称性	(25)
3-2 紫外光电子能谱	(29)
第四节 环状共轭分子的前线轨道	(32)
4-1 苯	(32)
4-2 吡啶	(34)
4-3 单取代苯	(35)
4-4 双取代苯	(37)
4-5 环戊二烯负离子	(39)
4-6 吡咯、咪唑和噻吩	(40)
4-7 TTF	(40)
参考文献	(42)
第二章 化学反应与前线轨道	(43)
第一节 前线轨道理论	(43)
1-1 反应体系的稳定化机制	(43)
1-2 热反应体系的前线轨道相互作用	(44)
1-3 光反应体系的前线轨道相互作用	(45)
1-4 膺激发体系的前线轨道相互作用	(46)
1-5 三体相互作用	(47)
第二节 化学反应与前线轨道	(48)
2-1 Diels-Alder 反应	(48)

2-2	BH_3 的二聚反应——二重轨道相互作用	(50)
2-3	$[2+2]$ 环加成	(50)
2-4	电开环与电环合	(53)
2-5	H-迁移和 σ -迁移	(53)
2-6	BH_3 与 NH_3 , CO 的反应	(54)
2-7	BH_3 与乙烯的加成反应	(54)
2-8	聚合反应	(54)
2-9	ene-reaction	(55)
2-10	芳香环上的取代反应	(56)
第三节	分子间弱相互作用	(59)
3-1	氢键相互作用	(59)
3-2	π - π 相互作用	(62)
	参考文献	(65)
第三章	配位化合物的前线轨道	(66)
第一节	八面体络合物	(66)
1-1	O_h 群的对称操作与配位体的群轨道	(66)
1-2	八面体络合物的前线轨道	(68)
1-3	Jahn-Teller 效应	(72)
第二节	平面四配位络合物	(75)
2-1	平面正方形络合物	(75)
2-2	其他平面四配位络合物	(79)
第三节	四面体络合物	(81)
3-1	正四面体络合物的前线轨道	(81)
3-2	Jahn-Teller 效应	(84)
第四节	金属有机化合物——二茂铁	(86)
4-1	二茂铁的群轨道	(86)
4-2	二茂铁的分子轨道	(87)
第五节	金属卟啉、金属酞菁和叶绿素	(88)
5-1	卟啉环的群轨道	(88)
5-2	金属卟啉的前线轨道	(91)
5-3	金属卟啉衍生物	(92)
5-4	金属酞菁	(93)
第六节	小分子的配位与活化	(94)
6-1	CO 和 NO	(94)
6-2	分子氧	(95)
6-3	乙烯	(97)
6-4	二氧化碳	(97)
6-5	烯烃的加氢	(98)
第七节	色素-蛋白复合物	(99)
7-1	蛋白质	(99)

7-2	光系统Ⅱ反应中心的 D2 亚单元	(101)
7-3	光系统Ⅱ的聚光天线复合物	(102)
7-4	质体蓝素(PC)和铁氧化还原蛋白(Fd)	(102)
7-5	细胞色素 c 氧化酶	(103)
	参考文献	(104)
第四章	电化学与前线轨道	(105)
第一节	电化学与前线轨道能量	(105)
1-1	前线轨道能量	(105)
1-2	循环伏安法	(106)
1-3	电极反应的可逆性	(109)
第二节	有机电子给体的电化学行为	(110)
2-1	TTF 及其衍生物	(110)
2-2	苯胺、齐聚苯胺和聚苯胺	(113)
2-3	齐聚吡咯和齐聚噻吩衍生物	(116)
2-4	π -共轭高分子	(117)
第三节	有机电子受体的电化学行为	(118)
3-1	TCNQ 的衍生物和醌类	(118)
3-2	紫精衍生物	(120)
3-3	NADP ⁺ 和 NAD ⁺	(121)
3-4	偶氮苯衍生物	(122)
3-5	富勒烯 C ₆₀ 和 C ₇₀	(123)
3-6	N-乙基-吩嗪和亚甲蓝	(124)
第四节	D- π -A 分子的电化学行为	(124)
4-1	氰基乙烯基苯胺衍生物	(124)
4-2	巴比妥酸衍生物	(127)
第五节	六配位金属络合物	(128)
5-1	K ₄ Fe(CN) ₆	(128)
5-2	Cr ^Ⅲ [Cr ^Ⅱ (CN) ₆] ⁻	(129)
5-3	Ru(NH ₃) ₅ Cl ⁺	(129)
5-4	Ru(bpy) ₃ ²⁺	(130)
第六节	四配位金属络合物	(131)
6-1	金属二噻烯	(131)
6-2	Zn(dmit) ₂ ²⁻	(132)
第七节	二茂铁衍生物	(133)
7-1	单取代环戊二烯负离子	(133)
7-2	吸电子取代基对二茂铁的轨道能级的影响	(135)
7-3	推电子取代基对二茂铁的轨道能级的影响	(136)
7-4	二茂铁衍生物的电化学行为	(136)
第八节	卟啉和酞菁衍生物	(138)
8-1	TPP、FeTPP、CoTPP	(138)

8-2	CuTMPyP	(138)
8-3	金属酞菁	(139)
8-4	叶绿素	(139)
第九节	氧化呼吸链和氧化磷酸化	(140)
参考文献	参考文献	(142)
第五章	电子光谱	(144)
第一节	吸收光谱与发射光谱的原理	(144)
1-1	辐射的吸收与发射	(144)
1-2	吸收定律(Lambert-Beer 定律)和吸收光谱测试	(146)
1-3	选择定则和吸收强度	(148)
1-4	Franck-Condon 原理和光谱形状	(150)
1-5	激发态的光物理过程和发射光谱测试	(151)
1-6	激发态的猝灭	(153)
1-7	偏振光谱	(154)
第二节	有机化合物的光谱	(154)
2-1	甲醛	(154)
2-2	偶氮苯	(156)
2-3	链状共轭分子	(157)
2-4	苯、吡啶和取代苯	(160)
2-5	稠环芳香族化合物	(163)
第三节	聚集体的光谱	(165)
3-1	激基缔合物的荧光	(165)
3-2	激发复合物的荧光	(166)
3-3	色素聚集体的吸收光谱	(167)
3-4	D- π -A 分子聚集体的光谱	(169)
第四节	六配位络合物的光谱	(171)
4-1	Ti(III)和 Ti(IV)络合物	(171)
4-2	Cr(III)络合物	(173)
4-3	Co(III)和 Fe(II)络合物	(176)
4-4	Cr(CO) ₆ 和 Mo(CO) ₆	(178)
4-5	Ru(bpy) ₃ ²⁺	(179)
4-6	Co(II)络合物	(181)
4-7	Ni(II)络合物	(181)
第五节	二茂铁衍生物	(182)
5-1	二茂铁	(183)
5-2	PI、PII 和 PIII	(183)
5-3	PIV、PV 和 PVI	(184)
第六节	卟啉和酞菁衍生物	(185)
6-1	PH ₂ 和 PcH ₂	(186)
6-2	还原型血红素 c、TPPFe(III)Cl 和 ZnTPP	(187)

6-3 叶绿素和细菌叶绿素	(188)
6-4 金属酞菁	(189)
参考文献	(190)
第六章 电致变色与电致发光	(191)
第一节 有机化合物	(191)
1-1 π -离子自由基的电子跃迁类型	(191)
1-2 TCAQ	(192)
1-3 紫精衍生物	(194)
1-4 氨基乙烯基苯胺衍生物	(195)
第二节 π -共轭高分子	(195)
2-1 聚乙炔	(195)
2-2 聚吡咯和聚噻吩	(196)
2-3 聚苯胺	(199)
第三节 配位化合物	(200)
3-1 普鲁士蓝(PB)	(200)
3-2 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$	(201)
3-3 卟啉衍生物	(202)
第四节 共轭高分子的电致发光	(204)
参考文献	(207)
第七章 光化学	(208)
第一节 光异构化反应	(208)
1-1 无辐射跃迁与光异构化	(208)
1-2 顺-反异构和光环化反应	(209)
1-3 光致变色	(212)
1-4 苯的异构化反应	(215)
1-5 酮的 α -消除反应	(217)
第二节 双分子有机光化学反应	(217)
2-1 光反应原初过程中的轨道相互作用	(218)
2-2 羰基化合物的光化学	(218)
第三节 光诱导能量转移和首次电子转移	(221)
3-1 能量转移	(221)
3-2 激发态的首次电子转移	(223)
3-3 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的能量转移和电子转移	(224)
3-4 C_{60} 的能量转移和电子转移	(227)
3-5 卟啉与分子氧的反应	(230)
第四节 色素的光敏作用	(230)
4-1 光诱导电荷分离和电子传递	(230)
4-2 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$	(232)
4-3 C_{60} 与聚噻吩的二重光诱导电子转移反应	(233)
4-4 色素敏化太阳能电池	(234)

第五节	光催化剂的光诱导电子转移.....	(236)
5-1	光催化	(236)
5-2	光催化分解水和固 CO_2	(237)
5-3	有机物的光催化氧化分解	(238)
5-4	光电变色	(238)
参考文献		(240)
附录	化学上重要对称群的特征标表.....	(242)

第一章 小分子和有机化合物的前线轨道

小分子和有机化合物的化学、电化学、电子学、光物理和光化学等性质主要取决于分子前线轨道的能级高低和前线轨道的形状,所以,要从分子水平上去把握小分子和有机化合物的特性,就必须首先对各种类型的小分子和有机化合物前线轨道的特性有明确的认识,这对我们利用小分子和有机化合物来设计合成各种功能性材料也具有重要意义。

第一节 轨道相互作用

1-1 轨道相互作用原理

轨道相互作用原理就是轨道混合原则。分子轨道理论认为分子轨道是由原子轨道线性组合而成的。图 1.1-1 表示 A 原子的 p 轨道 φ_a 和 B 原子的 p 轨道 φ_b 通过线性组合形成 π 成键轨道 φ_1 和 π^* 反键轨道 φ_2 。由于 A 原子 p 轨道的电负性比 B 原子 p 轨道的电负性小,所以 φ_a 的轨道能级比 φ_b 的轨道能级高,这时 φ_a 和 φ_b 线性组合而成的轨道 φ_1 和 φ_2 为:

$$\varphi_1 = c_b \varphi_b + c_a \varphi_a \quad (1.1-1)$$

$$\varphi_2 = c'_a \varphi_a - c'_b \varphi_b \quad (1.1-2)$$

式中 c_a 和 c_b 分别为 φ_1 分子轨道中原子轨道 φ_a 和 φ_b 的轨道混合系数, c'_a 和 c'_b 分别为 φ_2 分子轨道中原子轨道 φ_a 和 φ_b 的轨道混合系数。 φ_1 以能量较低的 φ_b 为主,包含能量较高的 φ_a 成分,这时 $c_b > c_a$; φ_2 轨道以能量较高的 φ_a 为主,

包含能量较低的 φ_b 成分,这时 $c'_a > c'_b$ 。化学工作者在很多场合不一定要知道轨道混合系数的准确值,只需知其相对值就可以了,所以,线性组合轨道 φ_1 和 φ_2 可变为:

$$\varphi_1 \propto \varphi_b + (\varphi_a) \quad (1.1-3)$$

$$\varphi_2 \propto \varphi_a - (\varphi_b) \quad (1.1-4)$$

式中无括弧项为轨道混合系数大的主要轨道,加小括弧项为轨道混合系数小的次要轨道,式中“+”表示两个轨道发生正重叠即发生成键作用,“-”表示两个轨道发生反重叠即发生反键作用。在乙烯的 π 和 π^* 轨道,由于两个 C 原子的 p_z 轨道能量相同,这时线性组合的轨道 φ_1 和 φ_2 可变为:

$$\varphi_1 \propto (\varphi_a + \varphi_b) \quad (1.1-5)$$

$$\varphi_2 \propto (\varphi_a - \varphi_b) \quad (1.1-6)$$

从图 1.1-1 可以看出, φ_a 和 φ_b 的成键作用使成键轨道 φ_1 的轨道能级比能量较低的 φ_b 还低, φ_a 和 φ_b 的反键作用使反键轨道 φ_2 的轨道能级比能量较高的 φ_a 还高。图中 φ_1 轨道与

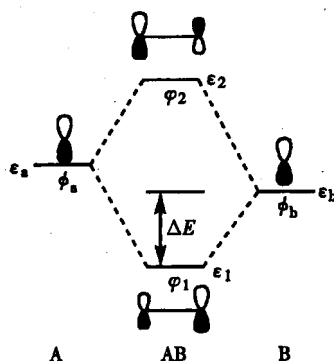


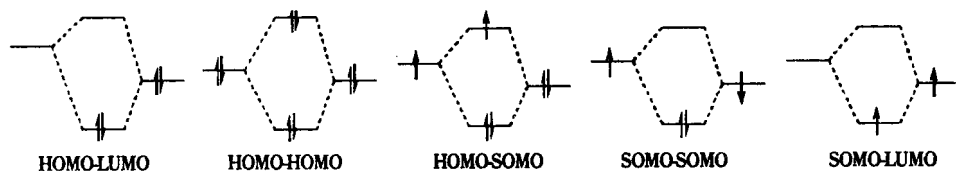
图 1.1-1 轨道相互作用

φ_b 轨道之间的能级差 ΔE 表示两个轨道正重叠所带来的稳定化能。 ΔE 值越大，两个轨道的正重叠越好，非定域化作用就越强，其成键作用就越强。通常 ΔE 表示为：

$$\Delta E \propto \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle / (\epsilon_a - \epsilon_b) \quad (1.1-7)$$

式中 ΔE 值正比于 φ_a 和 φ_b 两个轨道的重叠积分 $\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle$ ，与 φ_a 和 φ_b 两个轨道的能级差 $(\epsilon_a - \epsilon_b)$ 成反比。当 $\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = 0$ 或者两个轨道能级差 $(\epsilon_a - \epsilon_b)$ 很大时，则 ΔE 等于零，即两个轨道不起作用。若要使 ΔE 不等于零，则要求 $\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle$ 不等于零且 $(\epsilon_a - \epsilon_b)$ 值不要太大，这就是对称性匹配和能量相近原则。如果 φ_a 和 φ_b 两个轨道重叠越好，那么 $\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle$ 越大，并且 $(\epsilon_a - \epsilon_b)$ 越小， $\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle$ 越大，这时 ΔE 值越大，这就是轨道最大正重叠原则。所以，这样的成键三原则可以归结成为轨道最大正重叠原理。一般的化学及光化学过程都是沿着轨道最大正重叠的途径进行的。

如果相互作用的轨道中一个是填满轨道，另一个是空轨道，则两个电子将占据成键轨道，这将会给相互作用体系带来稳定化能。如果填满轨道是最高占据轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO)，空轨道是最低空轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 时，按能量相近原则，这种 HOMO-LUMO 相互作用给体系所带来的稳定化能将很大。如果相互作用的两个轨道都是填满轨道，则电子不仅要占据成键轨道还要占据能量高的反键轨道，这时成键电子所带来的稳定化能被两个反键电子所抵消。如果相互作用的两个轨道都是半占据轨道 (singly occupied molecular orbital, SOMO)，则通过 SOMO-SOMO 相互作用，两个电子占据成键轨道，这也会给相互作用体系带来较大的稳定化能。如果相互作用的两个轨道中一个是半占据轨道，另一个是空轨道，则通过 SOMO-LUMO 作用，一个电子将占据成键轨道，这也能给相互作用体系带来稳定化能。如果相互作用的轨道中一个是半占据轨道，另一个是填满轨道，则通过 SOMO-HOMO 作用，两个电子占据成键轨道，一个电子占据反键轨道，这只能给相互作用体系带来较小的稳定化能。这些相互作用表示为：



上述提到的轨道均包括原子轨道、取代基轨道、分子轨道、群轨道等。

下面以图 1.1-2 为例，来说明轨道混合原则。图 1.1-2a 给出了羰基的 σ 和 π 成键轨道及 σ^* 和 π^* 反键轨道的能级。羰基基团中，O 原子的电负性比 C 原子的大，所以 O 原子的 2p 轨道能级比 C 原子的 2p 轨道能级低。如图所示：两个简并的 2p 轨道中平行于 C—O 键的 2p 轨道重叠形成 σ 轨道和 σ^* 轨道，垂直于 C—O 键的 2p 轨道重叠形成 π 轨道和 π^* 轨道。由于 σ 轨道中两个 2p 轨道的重叠比 π 轨道的好，所以，由轨道最大重叠原理知， σ 轨道能级比 π 轨道能级低， σ^* 轨道能级比 π^* 轨道能级高。 σ 和 π 轨道中能量较低的 O 原子的 2p 轨道的混合系数大，所以 σ 和 π 轨道主要定域在 O 的 2p 轨道上，而 σ^* 和 π^* 轨道中能量较高的 C 原子的 2p 轨道的混合系数大，所以 σ^* 和 π^* 轨道主要定域在 C 的 2p 轨道上。

图 1.1-2b 给出了第二周期元素构成的不同双键的 π 与 π^* 轨道能级示意图。对于有机化合物中的 C=C、C=N (C≡N)、C=O、N=N、N=O 等双键(或三重键)，由于电负性由小到大是 C、N、O，所以 C 原子的 2p 轨道能级最高，其次是 N，O 原子的 2p 轨道能级最低。根据成键三原则，C=C 的 π 成键轨道能级最高，按 C=C、C=N (C≡N)、N=N ~ C=O、

$N=O$ 的顺序下降; 对于 π^* 轨道, $N=O$ 的 π^* 轨道的能级最低, 按 $N=O$ 、 $C=O \sim N=N$ 、 $C=N$ ($C \equiv N$)、 $C=C$ 的顺序升高。 π 成键轨道的能级越高, 则电离电位 (Ionization Potential, IP) 值越小, 即电子越容易被电离; π^* 轨道能级越低, 则电子亲和势 (Electronic Affinity, EA) 值越大, 即越容易得电子。比较 $C=C$ 双键和其他杂原子多重键可知, $C=C$ 双键的 HOMO(π) 能级高, LUMO(π^*) 能级也高, IP 值最小, EA 值也最小, 所以是富电子 π 体系。而杂原子多重键的 LUMO(π^*) 能级低, π 能级也低, EA 值大, IP 值也大, 所以是缺电子 π 体系。如果 $C=C$ 键与这些杂原子多重键共轭, 则杂原子多重键是吸电子部位, 其吸电子能力按 $C=N$ ($C \equiv N$) $<$ $C=O \sim N=N$ $<$ $N=O$ 的顺序增强。如果这些双键中有正离子, 如 $C=N^+$, 则正离子使其吸电子能力更强。杂原子多重键的 HOMO 不是 π 成键轨道, 而是 N 和 O 原子上垂直于 π 轨道的孤对电子轨道。

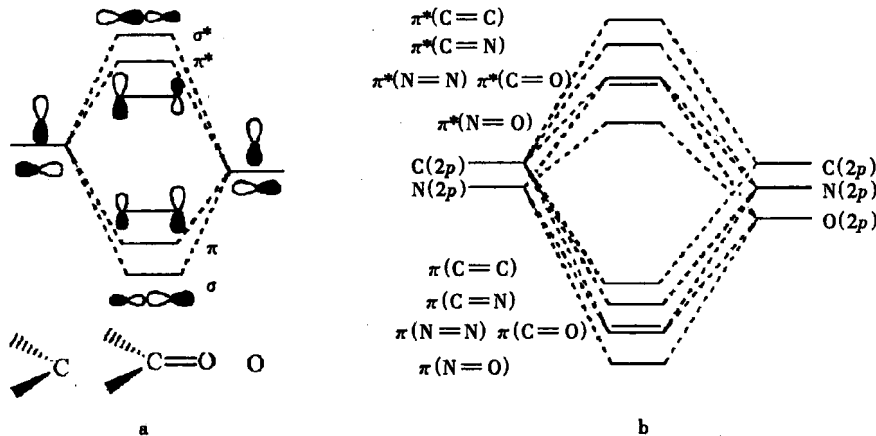


图 1.1-2 两个轨道相互作用

1-2 三个轨道相互作用

图 1.1-3 给出了乙烯的 π , π^* 与能量位于这两个轨道之间的第三个轨道的相互作用图。

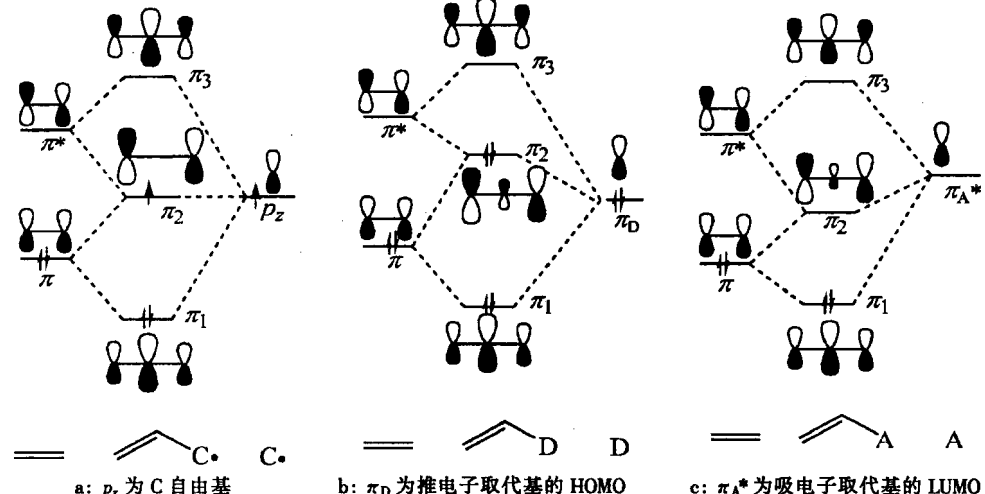


图 1.1-3 乙烯的 π , π^* 和 C 自由基(a)、推电子取代基(b)和吸电子取代基(c)的三个轨道相互作用示意图

在 a 场合, 第三个轨道位于乙烯的 π 和 π^* 轨道的正中间。在 b 场合, 第三个轨道位于中间偏下, 而在 c 场合, 第三个轨道位于中间偏上。

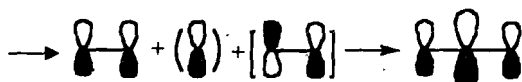
在 a 场合, 亚甲基的 p_z 轨道位于乙烯的 π 与 π^* 轨道的正中间, 乙烯的 π 、 π^* 和亚甲基的 p_z 三个轨道相互作用产生丙烯的 π_1 、 π_2 和 π_3 三个分子轨道。在这里发生轨道重叠的部位是乙烯的 C_2 与亚甲基的 C (即丙烯的 C_3), 这些部位 p 轨道的位相相同时满足对称性匹配原则, 所以 p_z 轨道既能跟 π 轨道作用又能跟 π^* 轨道作用。根据能量相近原则, π_1 轨道是乙烯的 π 与亚甲基 p_z 相互作用产生的成键轨道, 这个轨道的能量和轨道形状受 π^* 轨道的影响, 这种影响被称为微扰。在轨道表示式中, 这种微扰项以加中括弧表示。微扰轨道的作用具有以下两个特点:

第一, 上能级轨道对两个下能级轨道相互作用的微扰表现在增强两个下能级轨道的成键作用, 即使成键轨道变成强成键轨道, 反键轨道变成弱反键轨道, 使受微扰轨道能级下降。上能级离两个下能级越近, 对两个下能级轨道的微扰就越强。

第二, 下能级轨道对两个上能级轨道相互作用的微扰表现在减弱两个上能级轨道的成键作用, 即使成键轨道变成弱成键轨道, 反键轨道变成强反键轨道, 使受微扰轨道能级升高。下能级离两个上能级越近, 对两个上能级轨道的微扰就越强。

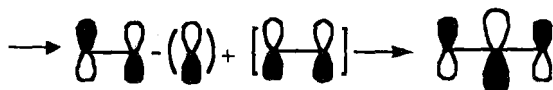
p_z 与 π 的成键轨道 π_1 受 π^* 微扰, 这种微扰是 π^* 对 p_z 的成键作用, 可表示为:

$$\pi_1 \propto \pi + (p_z) + [\pi^*] \quad (1.1-8)$$



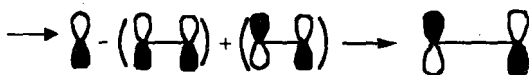
在 π^* 的微扰下, π_1 在丙烯的中间碳上分布最大, 变成强成键轨道。能量最高的 π_3 轨道是 p_z 与 π^* 相互作用产生的反键轨道, 受乙烯 π 轨道的微扰, 这种微扰是 π 对 p_z 的反键作用, 可表示为:

$$\pi_3 \propto \pi^* - (p_z) + [\pi] \quad (1.1-9)$$



在 π 的微扰下, π_3 在丙烯的中间碳上的分布最大, 变成强反键轨道。对于 π_2 , 由于 p_z 轨道位于 π 与 π^* 轨道的正中间, π_2 可表示为:

$$\pi_2 \propto p_z - (\pi) + (\pi^*) \quad (1.1-10)$$



π_2 为非键轨道, 在丙烯的中间碳上没有分布。我们知道, 丙烯有 3 个 π 电子, 电子组态为:

$$(\pi_1)^2(\pi_2)^1(\pi_3)^0(\pi_4)^0$$

所以, 前线轨道 π_2 为 SOMO。而丙烯正离子的电子组态为:

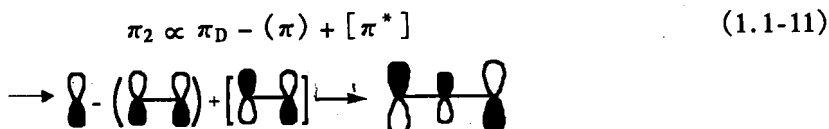
$$(\pi_1)^2(\pi_2)^0(\pi_3)^0(\pi_4)^0$$

所以, 前线轨道 π_2 为 LUMO。丙烯负离子的电子组态为:

$$(\pi_1)^2(\pi_2)^2(\pi_3)^0(\pi_4)^0$$

π_2 为 HOMO。前线轨道 π_2 在分子的两端 C_1 和 C_3 上的密度大。

在 b 场合, 乙烯的 π 、 π^* 和推电子取代基 D 的 HOMO(π_D) 相互作用。在 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{D}$ (D: C^-H_2 、 C^-R_2 、 NH_2 、 NR_2 、 OR 、 OH 、 SR 、 SH 等) 分子中, 推电子取代基具有较高的 HOMO (为孤对 π 电子轨道) π_D 。比较 π_D 与乙烯 π 、 π^* 轨道能级间隔知, π_D 与乙烯的 π 轨道的能级间隔比 π_D 与乙烯的 π^* 轨道的能级间隔小, 根据能量相近原则, π_D 与乙烯的 π 轨道的相互作用比 π_D 与 π^* 的相互作用强。所以 π_2 是 π_D 与 π 的反键轨道受 π^* 的微扰的轨道, π^* 的微扰是 π^* 对 π_D 的成键作用, 可表示为:

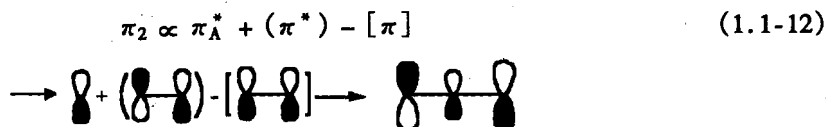


受 π^* 的微扰, π_2 轨道变成弱反键轨道。 π_1 和 π_3 的轨道基本上与丙烯类似, 可表示为:

$$\begin{aligned} \pi_1 &\propto \pi + (\pi_D) + [\pi^*] \\ \pi_3 &\propto \pi^* - (\pi_D) + [\pi] \end{aligned}$$

与乙烯相比, 推电子取代基使 HOMO(π_2) 能级升高, LUMO(π_3) 能级也升高, 但是 HOMO 能级升高幅度更大。比较不同推电子取代基对 HOMO 能级的影响可知, π_D 能级越高也就是推电子能力越强由大到小的顺序为: C^-R_2 、 C^-H_2 、 NR_2 、 NH_2 、 SR 、 OR 、 OH , 则 HOMO 能级升高幅度也就越大, 此时的 HOMO 轨道在 π_D 和 C_1 上的分布也越大。推电子取代基对烯烃轨道能级的影响是使它具有很活泼的富电子烯烃的化学及电化学活性。多个取代基对轨道能级的影响表现出加和性, 例如: 具有 4 个 OR 的 $(\text{OR})_2\text{C}=\text{C}(\text{OR})_2$ 具有更活泼的富电子 π 体系的性质。

在 c 场合, 乙烯的 π 、 π^* 和吸电子取代基 A 的 LUMO(π_A^*) 相互作用。对于 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{A}$ (A: $\text{C}=\text{N}^+$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{O}$, $\text{N}=\text{O}$, NO_2 , $\text{S}=\text{O}$) 分子, 吸电子取代基具有较低的 LUMO 轨道 π_A^* , π_A^* 与乙烯 π^* 轨道的能级间隔比 π_A^* 与乙烯 π 轨道的能级间隔小, 所以 π_A^* 与 π^* 轨道的相互作用比 π_A^* 与 π 的相互作用强。 π_2 是 π_A^* 与 π^* 的成键轨道受 π 微扰的轨道, π 的微扰是对 π_A^* 的反键作用, 可表示为:



由于 π 轨道的微扰, π_2 轨道变成弱成键轨道。 π_1 和 π_3 轨道基本上与丙烯类似, 可表示为:

$$\begin{aligned} \pi_1 &\propto \pi + (\pi_A^*) + [\pi^*] \\ \pi_3 &\propto \pi^* - (\pi_A^*) + [\pi] \end{aligned}$$

与乙烯相比, 吸电子取代基使 LUMO(π_2) 能级下降, HOMO(π_1) 能级也下降, 但是 LUMO 能级的下降幅度更大。比较不同吸电子取代基对前线轨道能级的影响可知, π_A^* 轨道能级越低, 也就是取代基的吸电子能力越强 ($\text{C}=\text{N}^+ > \text{NO}_2 \sim \text{NO} > \text{CO} \sim \text{N}=\text{N} > \text{S}=\text{O} \sim \text{CN}$), 则 LUMO 能级下降幅度也越大。吸电子取代基对轨道能级的影响使烯烃变成缺电子烯烃, 钝化烯烃的化学活性。多个取代基对轨道能级的影响表现出加和性, 如具有 4 个 CN 的四氰基乙烯 $(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ 即具有很低的 LUMO 能级, 是很强的电子受体。

综合以上三种三个轨道相互作用的情况可知, 三个轨道相互作用所产生的能量最低的轨道为强成键轨道, 能量最高的轨道为强反键轨道, 位于中间的轨道是接近非键特性的弱成键轨道或弱反键轨道。

1-3 四个轨道相互作用

以丁二烯的分子轨道为例(图 1.1-4), 两个乙烯分子的 π 轨道(π_a, π_b)和 π^* 轨道(π_a^*, π_b^*)发生相互作用。发生轨道重叠的部位在 C_2 与 C_3 之间。 $\pi_a, \pi_b, \pi_a^*, \pi_b^*$ 四个轨道

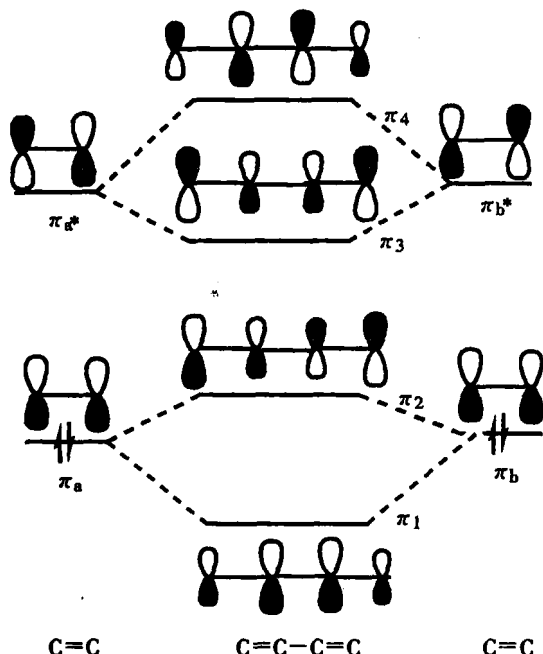
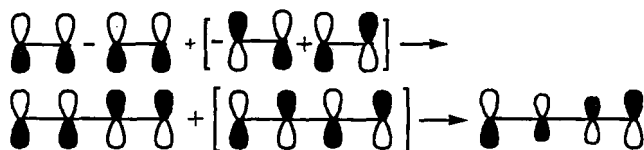


图 1.1-4 两个乙烯的四个轨道(两个 π 和两个 π^*)相互作用示意图

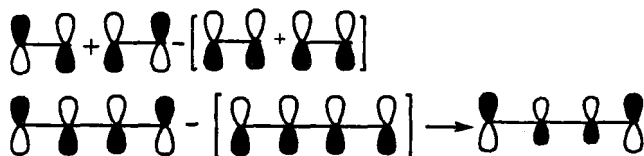
在 C_2 和 C_3 上的位相相同, 满足对称性匹配原则, 可以发生轨道正重叠。按能量相近原则, π_1, π_2 是具有等能量的 π_a 和 π_b 相互作用产生的成键轨道和反键轨道, 受 π_a^* 对 π_b 的成键作用和 π_b^* 对 π_a 的成键作用的微扰。 π_3, π_4 是具有等能量的 π_a^* 和 π_b^* 相互作用产生的成键轨道和反键轨道, 受 π_a 对 π_b^* 的反键作用和 π_b 对 π_a^* 的反键作用的微扰。可表示为:

$$\pi_1 \propto \pi_a + \pi_b + [\pi_a^* + \pi_b^*] \quad (1.1-13)$$

$$\pi_2 \propto \pi_a - \pi_b + [-\pi_a^* + \pi_b^*] \quad (1.1-14)$$



$$\pi_3 \propto \pi_a^* + \pi_b^* - [\pi_a + \pi_b] \quad (1.1-15)$$



$$\pi_4 \propto \pi_a^* - \pi_b^* - [\pi_a + \pi_b] \quad (1.1-16)$$

在上能级 π_b^* 和 π_a^* 的微扰下, π_a 与 π_b 的成键轨道变成强成键轨道 π_1 , π_a 与 π_b 的反键

轨道变成弱反键轨道 π_2 , π_1 在 C_2 和 C_3 上的轨道密度大, 而 π_2 在端基 C 上的轨道密度大。在上能级的微扰下, π_1 和 π_2 两个轨道的能级都下降。在下能级 π_b 和 π_a 的微扰下, π_a^* 与 π_b^* 的成键轨道变成了弱成键轨道 π_3 , π_a^* 与 π_b^* 的反键轨道变成了强反键轨道 π_4 , π_3 在端基 C 上的轨道密度大, 而 π_4 在 C_2 和 C_3 上的轨道密度大。在下能级的微扰下, π_3 和 π_4 两个轨道的能级都上升。丁二烯分子有 4 个 π 电子, 电子组态为:

$$(\pi_1)^2(\pi_2)^2(\pi_3)^0(\pi_4)^0$$

π_2 为 HOMO, π_3 为 LUMO, 这两个前线轨道都在端基 C 上分布大。

1-4 链状共轭分子的前线轨道的相互作用

根据以上两个轨道、三个轨道和四个轨道相互作用的结果, 我们可以归纳出取代基对链状 π 共轭体系的轨道能级和轨道性质的影响。C 自由基使前线轨道变成半占据轨道(SOMO), SOMO 位于最高 π 轨道和最低 π^* 轨道的中间。推电子取代基使 HOMO 能级升高, 推电子取代基的推电子能力越强或者推电子取代基越多, HOMO 能级的升高幅度越大, 分子的给电子能力越强。吸电子取代基使 LUMO 能级下降, 吸电子取代基的吸电子能力越强或者吸电子取代基越多, LUMO 能级下降的幅度越大, 分子接收电子的能力越强。共轭取代基使 HOMO 升高,

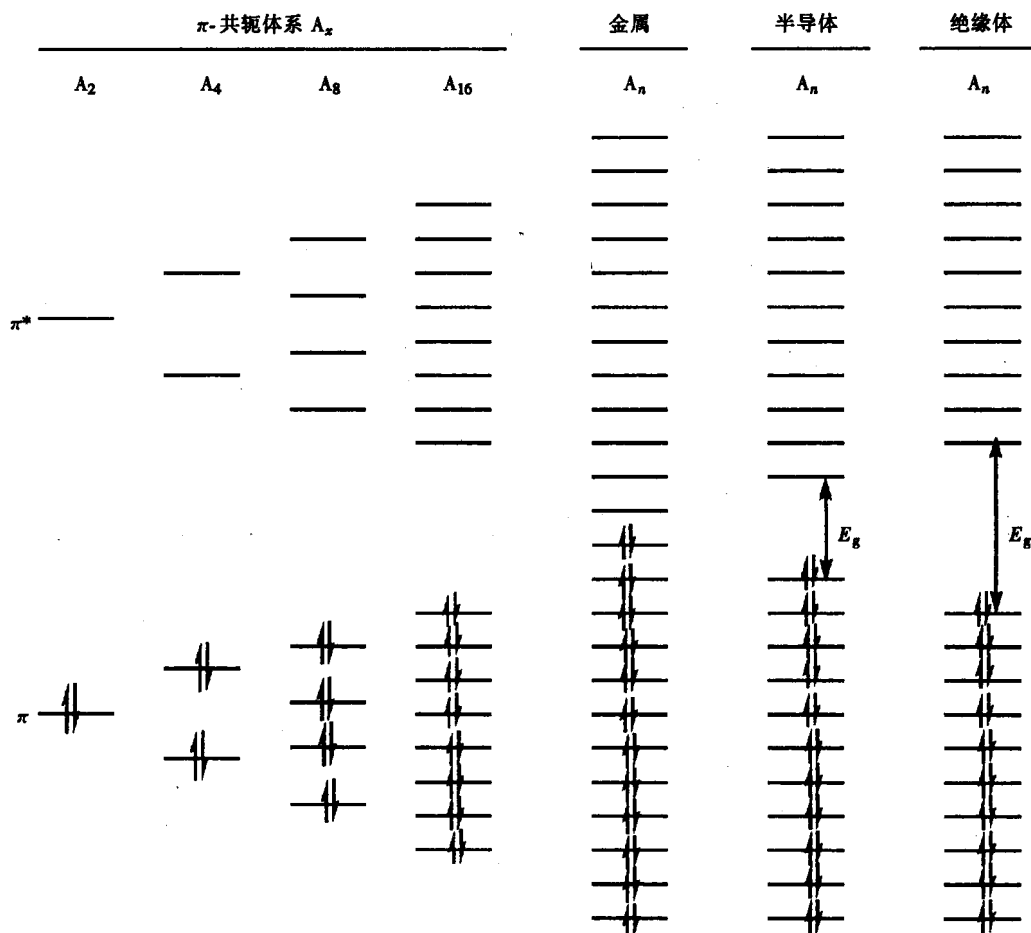


图 1.1-5 链状共轭体系能带结构示意图