

图解量子化学

〔日〕福井謙一 著

廖代伟 译

张乾二 廖代正 审校

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《绘で考えろ量子化学》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, No4~12, 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 $3^{1/2}$ 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

(一) 电子和轨道	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
(二) 轨道的混合	14
1. 轨道的混合方式	14
2. 键的极化	17
3. 置换基的影响	19
(三) 轨道的相互作用	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
(四) 特别轨道及其作用	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
(五) 取向	44

1. 不饱和化合物的置换	44
2. σ 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
(六) 立体选择	54
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
(七) 次级效应	66
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
(八) 络合物和催化作用	78
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
(九) 问题的解答	90

(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

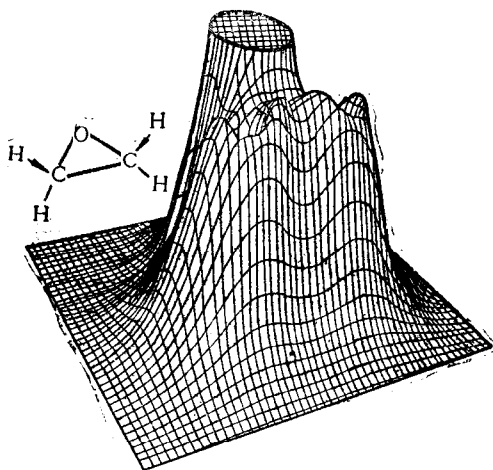


图 1

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

有志于化学的人来说，“若不一个个计算一下，就不明白”的话，是不方便的。因此，麻烦的计算留给那方面的专家去干吧！让我们探讨看看，在解答量子化学问题上，不依赖数式，仅左思右想，使用“画图”之类的方法，究竟能得到怎样程度的解答。

近年来，由于应用轨道概念的量子化学理论的进展，才看到了用图画来说明量子化学的机会。例如，已经出现了以立体图表示电子轨道或密度分布的书籍，直接用眼观图就能了解其意义，这类书籍中的一本是哈佛大学的W.L. Jorgensen和巴黎大学的L. Salem合著的《有机化学家的轨道书》[“The Organic Chemist's Book of Orbitals”(Academic Press, 1973)]。标题是有趣的。

为什么出现了这样的书呢？或许是因为已经到了这样的时代，即有机和无机化学工作者将这类书放在身边，好象查字典一样，根据需要“眺望轨道的风姿美态”，就可用以说明化学问题。还有一本是加利福尼亚大学的A. Streitwieser等著的《轨道和电子密度图形》(“Orbital and Electron Density Diagrams”, Macmillan, 1973)。

然而，轨道概念的有用性，不用这些书也可知道。试举身边的例子看看吧。翻开手头有的美国化学会会志的最近两三期，可发现在97卷24期6941页上刊有H. Ehlbrecht和Pople论述C₄碳氢化合物的分子形状和稳定性的论文。其内容是关于丁烷异构体、丁烯异构体、环丁烷、甲基环丙烷、丁二烯（S-顺，S-反）、丁炔异构体、环丁烯、甲基环丙烯等所有C₄碳氢化合物的精密理论计算的结果。如果仅是这些计算的结果，也没有什么特别有意思的地方。有趣的是论文表明，这些由精密的理论计算求得的结果，应用轨道概念进行简单的考察，可作出完美的解释。例如，附在双键上的甲基的构型，重叠型比交错型稳定。这可

用下图括号内所画的轨道的重叠来解释。

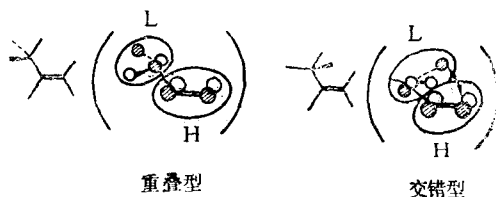


图 2

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）。 $\longleftrightarrow$ 部分应指负重叠（其说明亦见后述）

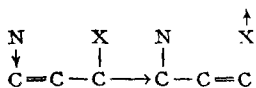
同样，亦可用轨道重叠解释S-反丁二烯比S-顺丁二烯稳定，还可说明异丁烯的保形稳定性，或顺-2-丁烯的甲基回转势垒小等许多事实。



图 3

H, L的意义同上。这时， $\longleftrightarrow$ 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）。

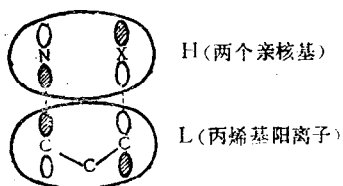


图 4

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

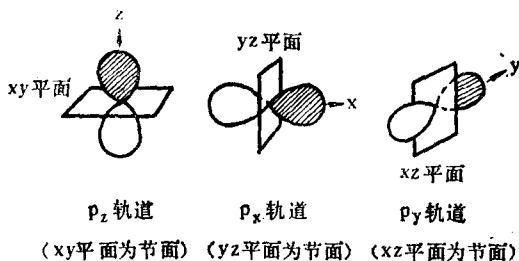


图 6

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。

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

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。

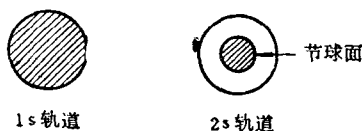


图 8

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。

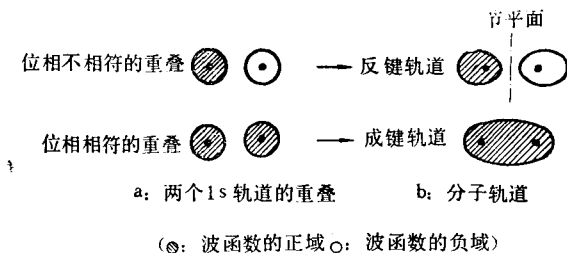


图9 氢分子的轨道（两个氢原子1s轨道，位相相符重叠时，形成稳定的氢分子）

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^①。这样的轨道叫做成键轨道。而两个氢的1s轨道作位相不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。

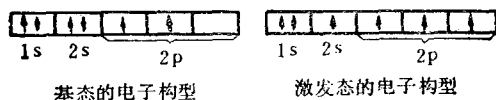
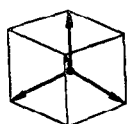


图 11

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



sp^2 杂化轨道



sp 杂化轨道

图 12

图 13

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 π 轨道，处于 π 轨道的电子叫做 π 电子。

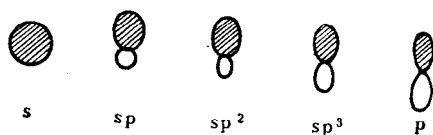


图 14

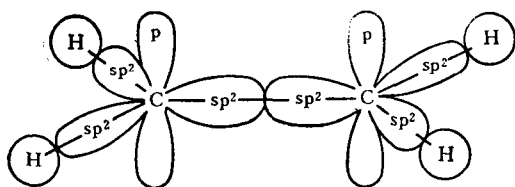


图 15

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 π 轨道。

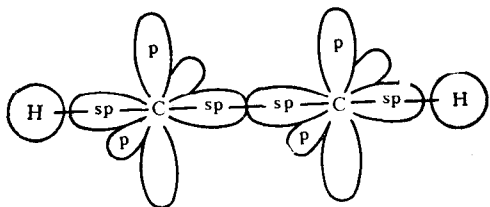


图 16

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 π 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

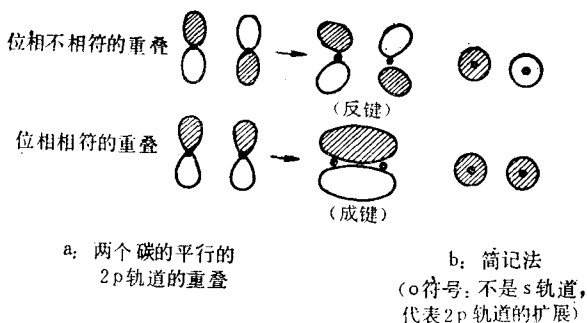


图 17 乙烯的 π 轨道 (两个碳的p 轨道平行并列, 在电子进入了位相相符地重叠了的轨道时, 形成稳定的 π 键)

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 π 电子情况并以图17 b的略记法表示其 π 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 π 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 π 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。

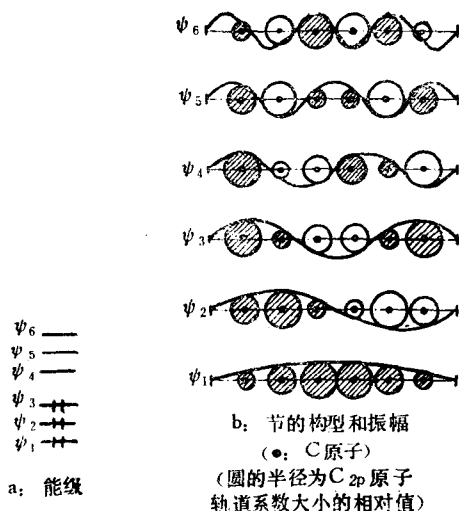


图 18 己三烯的 π 分子轨道 (不计算地画 π 轨道图)

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〕设蔡是如图 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。

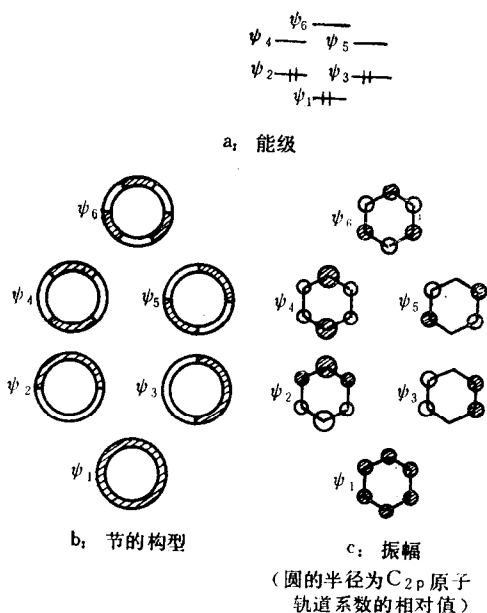


图 19 苯的分子轨道 (在圆周上运动的 π 电子)

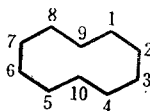


图 20

米泽贞次郎 永田亲义 加藤博史 今村詮 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思考, 设了“问题”一栏, 其解答搜集于最后一节。