

化学反应中的电子

基本原理

〔法〕L. 塞勒姆 著

科学出版社

化学反应中的电子

基本原理

〔法〕L. 塞勒姆 著,

张敬畅 曹维良 译

王作新 校

科学出版社

1987

内 容 简 介

本书是较全面、系统地介绍化学反应中电子性质的一本专著。全书共八章。第一至第三章讲述分子轨道理论、价键理论和共振理论的基本原理,以及势能面的概念和计算方法。第四至第六章重点讨论电子对反应性能的影响。第七和第八章介绍自旋和溶剂效应对反应性能的影响。

本书可供高等学校化学系高年级学生、研究生、教师以及有关科技工作者参考。

Lionel Salem

ELECTRONS IN CHEMICAL REACTIONS

First Principles

John Wiley & Sons, 1982

化 学 反 应 中 的 电 子 基 本 原 理

〔法〕L. 塞勒姆 著

张敬畅 曹维良 译

王作新 校

责任编辑 白明珠

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987 年 5 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1987 年 5 月 第 一 次 印 刷 印张: 10 1/4

印数: 0001—4,500 字数: 233,000

统一书号: 13031·3487

本社书号: 4894·13—1

定价: 2.45 元

译 者 的 话

本书作者 L. 塞勒姆教授是著名的理论化学家，他在化学反应历程的研究方面作出了很多贡献，1981 年曾荣获由法国科学院颁发的国家化学奖。本书是他在汇集了迄今为止所有的研究成果并综合了从 1886 到 1980 年间共 700 多篇文献的基础上，首次对电子控制化学反应历程进行了比较完整的探讨，并提出了一些最新的解释。本书取材广泛，内容新颖，论述简明精辟并列举了大量实例。因此，本书无论是对理论化学工作者还是实验化学工作者，乃至那些需要对化学反应有所了解的从事物理学、生物学和生物化学研究的工作者都是一本不可缺少的参考书。

在本书翻译过程中始终得到江元生教授的关怀和鼓励，此外，王作新教授在百忙中校订了全书，在此一并致谢。

由于译者水平所限，疏漏和错误之处在所难免，敬请读者批评指正。

一九八五年六月于北京

前 言

探索的目的就是有所发现,而且也包括对客观事物的充分理解。从这个意义上说,本书则是一本探索性的书,因为在很多章节中,我都设法在深度和广度上不满足于停留在现今化学文献中所给出的说明或解释上。

有些读者会发现我少列出了一些文献。确实,在本书中我特意采用了历史发展的观点,对七十年代的文献做了某些限制。对这部分文献的引用与其说与它们的数量成正比不如说与它们在加深我们的认识中所起的实际作用成正比。因而,有相当数量的文献是引自五十和六十年代乃至三十和四十年代的。

我非常感谢 Gerald Segal 教授, James McIver 教授, Weston Borden 教授, Nguyen Trong Anh 教授, Josef Michl 教授, Ken Houk 教授, Olivier Kahn 教授和 Alberte Pullman 教授等对本书各章节内容的安排所提出的建设性意见。此外, Monique Grisez 和 Francoise Pariset 也对本书提供很多有益的帮助,在此一并致谢。

最后想说明的一点是,本书反映了理论化学家的观点,也是理论化学家对实验化学家语言的一种翻译。能实现这一点完全归功于在过去的半个世纪中致力于使理论化学发展成为今天这样活跃领域的所有科学工作者的不懈努力。

L. 塞勒姆

目 录

引论：化学中的共振·····	1
第一章 方法和方法论·····	4
1.1 波函数和电子态·····	4
1.2 共价键中双电子的价键波函数·····	5
1.3 函数的混合：共振的定量描述·····	7
1.4 广义价键法·····	10
1.5 分子轨道法·····	12
1.6 组态相互作用和多组态 SCF 方法·····	15
1.7 SCF 计算中的基组·····	17
1.8 半经验方法：PCILO 法、推广的 Hückel 法和 $X\alpha$ 法·····	20
1.9 半经验方法：忽略微分重叠法·····	22
1.10 由光谱数据计算能量·····	24
1.11 激发态能量的计算·····	27
参考文献·····	29
第二章 势能面·····	33
2.1 势能面的一般形式·····	33
2.2 Arrhenius 速率定律：活化能和活化熵·····	39
2.3 过渡结构或过渡态：一般对称性质·····	41
2.4 反应坐标的不同类型·····	45
2.5 计算反应途径的梯度法和其它方法·····	48
2.6 最小运动原理·····	52
2.7 过渡态构型的取代基效应和空间效应·····	55
2.8 Hammond 假设·····	57
2.9 自由能关系·····	60

2.10 竞争途径和 Curtin-Hammett 原理	62
参考文献	66
第三章 活性种和重要的中间物的电子结构	71
3.1 双自由基和两性离子以及双自由基和两性离子的 四种态	72
3.2 亚甲基、环亚基和等电子分子	77
3.3 氧	81
3.4 扭转乙烯或“二亚甲基” $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 和类似结 构	86
3.5 臭氧	90
3.6 三亚甲基 $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 和类似结构	94
3.7 亚甲基乙烯 $\text{CH}=\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}_2$	97
3.8 烯丙基自由基 $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	99
3.9 环丁二烯	103
3.10 三亚甲基甲烷	106
参考文献	110
第四章 受轨道对称性控制的电子	115
4.1 相互逼近的两个氢原子	115
4.2 一个“禁阻”反应: 两个乙烯分子的同面二聚反 应	117
4.3 一个“允许”反应: 乙烯和丁二烯的 Diels-Alder 环 加成反应	124
4.4 轨道实际是如何相关的: 自然相关	127
4.5 轨道对称性允许、禁阻和节面	130
4.6 允许性, 禁阻性以及芳香和反芳香过渡态	133
4.7 金属原子对轨道对称性禁阻反应的影响	137
4.8 电子激发对轨道对称性控制反应的影响	140
4.9 无对称性的对称性控制反应	142
4.10 “最高对称性”下的轨道相关	147
参考文献	149

第五章 电子态的对称性控制.....	152
5.1 从轨道对称性相关到态对称性相关	152
5.2 Woodward-Hoffmann (周环) 反应的态相关图: 热 反应	157
5.3 Woodward-Hoffmann (周环) 反应的态相关图: 光 化学反应	159
5.4 位于四原子环状过渡态上方激发态极小的性质	162
5.5 从激发反应物直接通到基态产物的态相关图	166
5.6 与初级产物有关的态相关图的性质	170
5.7 真实交叉点附近的避免相交	173
5.8 模型过于简单造成的避免相交	176
5.9 对称性相同的态之间能相交吗?	182
5.10 Landau-Zener 定律.....	187
参考文献	191
第六章 由反应物的性质预测反应途径.....	195
6.1 引言: 探索反应途径的“微扰法”	195
6.2 前线轨道理论	198
6.3 前线轨道相互作用控制的化学反应	202
6.4 酸和碱的硬度和软度	206
6.5 光化学反应中的前线轨道相互作用	210
6.6 轨道相互作用的其它类型: 给体-受体相互作用 和下层轨道的控制	212
6.7 弛豫性: 理论	216
6.8 弛豫性: 应用	219
6.9 根据包含与反应中心等价的分子片的晶体结构来 推测反应途径	224
6.10 “静态”反应能力指数	226
参考文献	231
第七章 自旋规则: 电子交换的各种表现形式.....	235
7.1 交换: 分子轨道的和价键的概念	235

7.2 Hund 规则和为什么相同轨道组态的三重态比单重态能量低	238
7.3 违反 Hund 规则的情况和动态自旋极化	241
7.4 不同类型的自旋密度波	244
7.5 Heisenberg Hamilton 算符及其应用	248
7.6 自由基反应的基本处理方法	252
7.7 超交换	256
7.8 双核桥联络合物的铁磁性和反铁磁性	259
7.9 自旋-轨道偶合: 一般性质	263
7.10 自旋-轨道偶合: 细致效应	266
参考文献	268
第八章 溶剂性质和研究溶剂效应的各种模型	271
8.1 反应速率的溶剂效应: 以溶剂化作为反应坐标	271
8.2 吸收和发射光谱的溶剂效应	275
8.3 溶剂化造成的稳定性顺序的颠倒	279
8.4 溶剂化电子	282
8.5 溶剂化作用的连续介质理论: 虚拟电荷法	286
8.6 溶剂化作用的连续介质理论: 感应场法	290
8.7 按模型处理并采用分立溶剂分子的理论	293
8.8 按精确的量子力学处理并采用分立溶剂分子的理论	297
8.9 溶剂运动诱导的化学反应: 电子转移	301
8.10 紧缚离子对和溶剂间开离子对	305
参考文献	309
内容索引	313

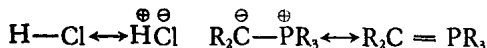
引论：化学中的共振

由 Pauling 和 Wheland^[1] 提出的共振是化学的核心概念。这种见解即分子“踌躇”于不同结构之间，它效仿所有这些结构的特性，并最终采取界于它们之间的一种结构。共振对于了解电子的行为是很重要的*。

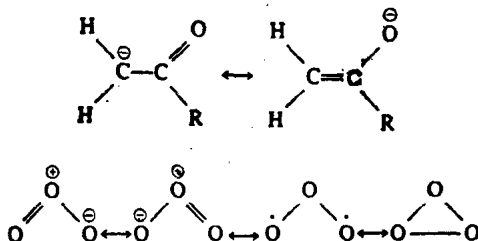
共振可以是涉及单键与双键交替分布形式之间的，如在熟知的苯分子中的情况：



它也可以是涉及共价键和离子键之间的竞争，如在氯化氢中或膦内鎓盐中的情况：



用共振可以解释一个净电荷实际上分配在几个原子上，就如在烯醇酯阴离子中的情况，这时还会发生不饱和位置的重新分布。有未配对的电子存在时，会出现多种可能形式的共振，如在臭氧中，可以同时存在未配对的双自由基结构和两性离子结构：



* 关于在有机化学中结构不确定性的历史叙述，可参看文献[2]。

(见 3.5 节)。

想要了解分子的化学性质，数清楚电子数是至关重要的要求。对于少数可能还不熟悉这种方法的读者，我们给出计算电子数的一些基本实例(表 I-1)。

表 I-1 一些简单基团的全同对称等电子表^a

σ	π		
	0	1	2
0		  	  
1		  	  
2	 	  	  
3			

^a 这里的电子数指的是原子上易移动的电子(每个 σ 键都在中心原子很近的地方增加不易移动的 σ 电子)。原子上的点代表 π 电子,下方的代表 σ 电子。从左至右每进一列净电荷增加一个,而从第二行到第三行,第三行到第四行净电荷也增加一个。

在这种全同对称等电子表中,我们把不仅总电子数相同,而且 σ 和 π 电子数也分别相同的基团排列在一起。我们借助

σ 和 π 来识别每个电子所占据的原子轨道、杂化轨道和分子轨道的特性,以及它们的对称性,即关于这个原子周围的几个键所形成的局部平面而言, σ 是对称的, π 是反对称的(对于只有一个键的原子的情况,后面会谈到的)。很明显,这些对称性用于:

1. 区分总电子数相同的电子结构。

2. 使等电子概念更加精细,因为处于不同中心原子上、包含相同总电子数,并且 σ 和 π 电子数也相同的两个集团之间的化学相似性,一定会比有同样中心原子但 σ 和 π 电子数不同的两个集团之间的化学相似性要显著得多。

3. 基于反应中 σ 和 π 电子数的变化,建立基团之间的反应规则。

在 1.2 节和 1.3 节中,读者会看到如何将共振结构转换成更定量的描述。在第三章中将通过许多反应中间物,给出分子轨道理论、价键理论和共振论之间相互关系的详尽论述。

参 考 文 献

- [1] L. Pauling and G. W. Wheland, *J. Chem. phys.*, 1, 362 (1933); L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond" (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960), p. 220.
- [2] C. A. Russell, "The History of Valence" (Leicester University Press, Leicester, UK, 1971), pp. 296 sqq.

第一章 方法和方法论

在过去的半个世纪(1930—1980)中,化学家们很难更改他们对分子中的电子所持的观点,他们或者按 G.N. Lewis 所提出的原则,把电子考虑成在化学键中配对,或者把它们看成完全离域地运动在整个分子上。在第一种情况下,价键波函数适合于描述电子对;在第二种情况下,则用分子轨道波函数来描述每一个电子。尽管价键法的重要性正在增长,但实际上,计算能量和化学性质所用的数值法绝大部分属于分子轨道理论。

1.1 波函数和电子态

实际上,迄今对有机和无机反应的所有研究工作都是在 Born-Oppenheimer^[1] 近似下进行的。通常认为电子比核轻得多(质子质量至少是电子质量的 1836 倍),因此运动的速度比核快得多。当分子中的电子掠过整个核的全部空间时,核基本上保持静止不动。为了计算分子中所有电子的性质,除了对轻分子反应中的核-电子偶合进行精细研究外,通常的作法都是把核视为静止的。因而,对于每一种分子构型,都是在固定核坐标情况下来计算它的电子波函数和电子的定态,得到能量为 E_0 (或简化为 E) 的电子基态和能量为 E_1, E_2, E_3 等的电子激发态。

这些电子的能量可由固定核的波动方程得到,即

$$(V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e)\psi = E\psi \quad (1-1)$$

式中 V_{nn} , V_{ne} 和 V_{ee} 分别代表核与核之间、核与电子之间以

及电子与电子之间的 Coulomb 相互作用, T_e 代表电子的动能。

倘若我们对于不同的固定核构型重复同样的运算, 就可以得到一组新的能量 $E'_0, E'_1, \dots$ 。对于一个给定的态, 这组能量 $E, E', E'', \dots$ 就形成一个势能面(图 1-1)。由于势能面上每一点都对应于一个不同的核构型, 因此这个势能面实际上描绘了分子能量随核坐标变化的关系, 就可以把势能面所描述的势能理解为核经受的势能。在动态学含义上, 可认为分子在这个势能面上运动。

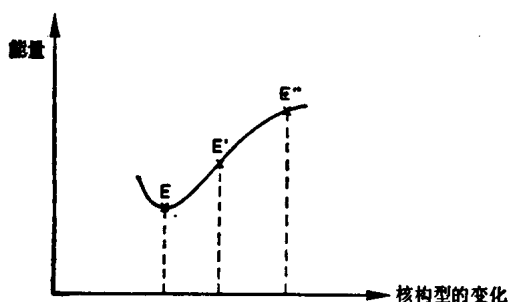


图 1-1 一个电子态的势能面

1.2 共价键中双电子的价键波函数

Heitler 和 London^[2]曾提出如下氢分子波函数

$$\begin{aligned} \psi^{\text{cov}} = & \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}} [\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2)] \\ & \times \sqrt{\frac{1}{2}} (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \end{aligned} \quad (1-2)$$

目前还没有比它更简单的。它表明, 当电子 1 在原子轨道 ϕ_A 上时, 电子 2 在原子轨道 ϕ_B 上, 或者倒过来。方程 (1-2) 中的 S 是两个原子轨道 ϕ_A 和 ϕ_B 之间的重叠积分

$$S = \int \phi_A \phi_B d\tau \quad (1-3)$$

波函数的自旋部分 (α_1 代表电子 1 自旋向上; β_2 代表电子 2 自旋向下) 表明在单重态中电子是配对的。若这两个电子存在于同一个键中, 但具有不配对的平行自旋, 其波函数应当是三重激发的波函数

$$\begin{aligned} {}^3\Psi = & \frac{1}{\sqrt{2-2S^2}} [\phi_A(1)\phi_B(2) - \phi_B(1)\phi_A(2)] \\ & \times \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) \end{aligned} \quad (1-4)$$

在图 1-2 中给出了相应的势能随核间距离 R 变化的曲线。

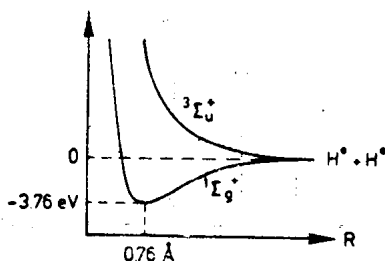


图 1-2 H_2 的单重基态和最低三重态的势能曲线, 采用指数严格为 1 的 $1s$ 轨道新组成的 Heitler-London 波函数

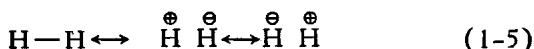
单重基态的波函数是典型的简单价键函数, 它有如下的性质: (1) 成键是共价的, 两个电子或者共同占据成键区, 或者在一给定时刻独自占据一个原子的区域; (2) 两个电子是比较充分“相关”的, 彼此分开; (3) 两个电子不会因同时受到一个核的吸引而跑到一起(原子间区除外)。然而, 当原子间距离很大, 分子分离成两个原子时, 这个函数可以恰当地给出最后导致的强度。

除电子在成键区互相回避外, 三重态的波函数也具备上述性质。在三重态, 两电子出现在成键区的几率比把这两个

原子简单地并排放在一起而不发生任何相互作用的情况下还要小。

1.3 函数的混合：共振的定量描述

同样可以将氢分子描述成共价结构和离子结构的共振混合



若把一个离子项

$$\begin{aligned} \psi^{\text{ionic}} = & \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}} [\phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)] \\ & \times \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \end{aligned} \quad (1-6)$$

加到前面的共价项 (1-2) 上时, 会使价键波函数得到改善。

$$\psi = \psi^{\text{cov}} + \lambda \psi^{\text{ionic}} \quad (1-7)$$

其中的混合系数由变分法确定, 以保证电子总能量最佳。尽管这两个组分波函数 (1-2) 和 (1-6) 远非正交的^[3], 用混合系数来表示这个键中共价性和离子性各自所占的百分数还是方便的 (在平衡情况下为 93% 和 7%)。

对于具有一系列共振结构 I, II, III 等的更复杂的体系来说将选择相应的函数 $\psi_I, \psi_{II}, \psi_{III}$ 等的线性组合作为波函数

$$\psi = \sum a_n \psi_n \quad (1-8)$$

其中 ψ_n 是“正则”价键结构的波函数¹⁾。往往单个结构的这种波函数就是相当复杂的, 它是原子轨道和自旋轨道的反对称化乘积^[4], 可以将它简化为 Slater 行列式的组合。表 1-1 给出最简单原子基团中包含二、三或四个原子基团的一些例子, 共振结构列在旁边, 其中符号 $|\phi_A\phi_B\phi_C|$ 是行列式的缩写

1) 对于给定原子轨道的体系, 线性独立的波函数的数目只限于在所谓 Rumer 图上没有交叉线的那些结构(“正则”集)^[4]。

表 1-1 二、三和四个原子基团的价键波函数

A B (两中心, 两电子)	
一个单重态 $ \phi_A\bar{\phi}_B + \phi_B\bar{\phi}_A $ [同(1-2)]	A——B
一个三重态 $ \phi_A\bar{\phi}_B - \phi_B\bar{\phi}_A $ [同(1-4)]	$\vec{A} \dots \vec{B}$
A B C (三中心, 三电子)	
两个二重态 $ \phi_A\bar{\phi}_B + \phi_B\bar{\phi}_A)\phi_C $	$\begin{array}{c} \uparrow \\ C \\ A \text{---} B \end{array}$
$ 2\phi_A\phi_B\bar{\phi}_C + (\phi_A\bar{\phi}_B - \phi_B\bar{\phi}_A)\phi_C $	$\begin{array}{c} \uparrow \\ C \\ \uparrow \quad \uparrow \\ A \dots B \end{array}$
一个四重态 $ \phi_A\phi_B\phi_C $	$\begin{array}{c} \uparrow \\ C \\ \uparrow \quad \uparrow \\ A \dots B \end{array}$
A B C D (四中心, 四个电子)	
两个单重态 $ \phi_A\bar{\phi}_B + \phi_B\bar{\phi}_A)(\phi_C\bar{\phi}_D + \phi_D\bar{\phi}_C) $	$\begin{array}{c} A \text{---} B \\ C \text{---} D \end{array}$
$ \phi_A\phi_B\bar{\phi}_C\bar{\phi}_D + \phi_B\bar{\phi}_C\bar{\phi}_D\phi_A\bar{\phi}_B - \frac{1}{2}(\phi_A\bar{\phi}_B - \phi_B\bar{\phi}_A)(\phi_C\bar{\phi}_D - \phi_D\bar{\phi}_C) $	$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ A \dots B \\ \uparrow \quad \uparrow \\ C \dots D \end{array}$
三个三重态 (我们写出 $S_z = 1$ 的分量)	$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ A \dots B \\ \uparrow \quad \uparrow \\ C \dots D \end{array} \xrightarrow{(-)} \begin{array}{c} \vec{A} \dots \vec{B} \\ \uparrow \quad \uparrow \\ \vec{C} \dots \vec{D} \end{array}$
$ \phi_A\phi_B(\phi_C\bar{\phi}_D - \phi_D\bar{\phi}_C) $	$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ A \dots B \\ C \text{---} D \end{array}$
$ \phi_A\phi_B(\phi_C\bar{\phi}_D + \phi_D\bar{\phi}_C) $	$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ A \dots B \\ C \text{---} D \end{array}$
$ \phi_C\phi_D(\phi_A\bar{\phi}_B + \phi_B\bar{\phi}_A) $	$\begin{array}{c} A \text{---} B \\ \uparrow \quad \uparrow \\ C \dots D \end{array}$
一个五重态 $ \phi_A\phi_B\phi_C\phi_D $	$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ A \dots B \\ \uparrow \quad \uparrow \\ C \dots D \end{array}$

“虚线表示电子对之间的“三重态偶合”,实线表示“单重态偶合”。