

轨道对称性守恒

[美] R. B. 伍德沃德 著
R. 霍夫曼

21.1

科学出版社

内 容 简 介

本书是一本阐述有机化学反应轨道对称性守恒原理的专著,对各种协同反应的立体特征性,及在加热或光作用下发生的可能性作了系统的总结和预测。全书写得通俗、详尽,并大量采用图示方式,使读者便于掌握原理的内容及其应用。

本书对从事有机化学、物理化学和结构化学的科技人员及大专院校师生有参考价值。

R. B. Woodward, R. Hoffmann

THE CONSERVATION OF ORBITAL SYMMETRY

Verlag Chemie GmbH

Academic Press Inc.

1970

轨 道 对 称 性 守 恒

[美] R. B. 伍德沃德 著
R. 霍夫曼 著

王志中 杨忠志 译

江元生 校

科学出版社出版

北京朝阳门内大街157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

1978年3月第一版 开本: 787×1092 1/32

1978年3月第一次印刷

印数: 0001—12000 字数: 187,000

统一书号: 13031·692

本社书号: 1000·13—4

定价: 0.65 元

译 者 的 话

1965年伍德沃德和霍夫曼提出了著名的化学反应轨道对称性守恒原理。这一原理是现阶段理论有机化学和量子化学的重要成就之一,它系统地解释了协同反应的反应规律,包括有机化合物的重排、异构化和环化反应等等。使用这一原理无须进行复杂的计算,只须考察反应物与产物的对称性质,就可以说明和预言各种电环化反应、环加成反应和 σ 迁移重排等的立体特征性,以及反应是加热进行的,还是在光作用下进行的。

本书第一部分,阐述一般原理,并给出一些简单例子。第二部分叙述了几类协同反应,剖析了大量实例。全书引用了丰富的参考资料。

轨道对称性守恒原理问世十年以来,已显示出它对有机合成的指导作用,最著名的例子是指导维生素 B_{12} 的合成。我们本着毛主席关于“洋为中用”的教导,译出此书,可供国内化学工作者参考。由于译者水平所限,译文中错误在所难免,望读者批评指正。

1976年6月

目 录

一	引论	1
二	轨道和成键	2
三	相关图	9
	3.1 构成相关图的一般说明	25
	3.2 构成相关图的注意事项	29
四	轨道对称性守恒	34
五	电环化反应理论	35
	5.1 电环化反应的举例	45
六	环加成和环裂解反应的理论	62
	6.1 环加成和环裂解的例示	70
	6.2 环己二烯酮和环己烯酮光化学中的[2+2]环加成反应	85
	6.3 [2+2+2] 环加成反应	96
	6.4 棱形烷	102
	6.5 [2+2+2+2] 环加成反应	108
七	σ 迁移反应理论	110
	7.1 σ 迁移反应举例	115
	7.2 连续 σ 迁移	126
八	基团转移和消除	135
九	次级效应	139
十	其它应用	145
	10.1 螯变反应	145
	10.2 烯酮的环加成反应	156
十一	周环反应的普遍选择定则	161
十二	例外情况	166
十三	其它理论工作	169
十四	结论	171
	参考文献	172

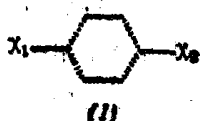
一 引 论

在以理论观点处理化学成键现象的各类方法中,可以十分满意地认为分子轨道方法在有机化学工作者手中是最富有成果的,同时也最适合于他们的需要。虽然如此,除少数明显例外,该方法主要地还是用于研究分子的静态性质(基态和激发态),并且很少探讨这一方法用于反应体系的可能性。

在 1965 年的一系列初始通讯中^[1-3],我们奠定了所有协同反应理论处理的某些基础。这些思想创始的历史在别处已有描述^[4]。所阐明的基本原理是,当反应物与产物的轨道对称性相合时反应易于发生,而不相合时反应就难于发生。或者更简洁地说,在协同反应中轨道对称性守恒。这一原理已获得广泛的兴趣;原理的应用、经受的一些考验和被证明的一些预言已给人以深刻的印象。在本文中,我们相当详细地发展自己的观点,评论过去三年我们和其他作者的一些新发展,同时做了某些新的预言。

二 轨道和成键

回顾一下有关成键的分子轨道理论基本方面是有价值的^[5,6]。分子轨道是由原子轨道组合而构成的,并且是被电子对占据的。当两个等价的原子轨道 χ_1 和 χ_2 组合时,它们总是给出一个成键组合与一个相应的反键轨道(1)。成键组合是以

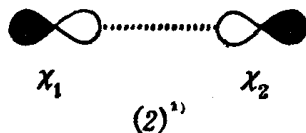


正的重叠和电子密度集中在原子核之间区域为特征的。反之,反键组合显示负的重叠,同时在原子核之间区域出现节面。

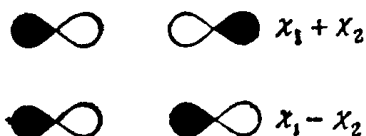
当 χ_1 和 χ_2 是 s 轨道时,那么成键组合就是 $\chi_1 + \chi_2$, 而反键组合是 $\chi_1 - \chi_2$ 。



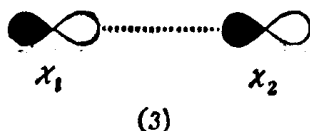
若 χ_1 和 χ_2 是 p 轨道,它们按(2)所示取向以 σ 方式相互作用,那么成键组合仍是 $\chi_1 + \chi_2$, 而反键组合也还是 $\chi_1 - \chi_2$ 。



1) 本书中波函数的位相,无色代表正的,黑色表示负的。当位相无关紧要时,用斜线表示。



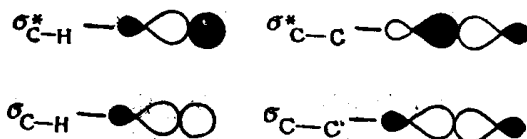
然而,重要的是注意到,若基原子轨道开始就以某种其它方式[比如(3)]任意取向时,那么由于 $x'_2 = -x_2$, 则成键组合应当是 $x_1 - x'_2$, 而反键组合是 $x_1 + x'_2$. 还必须记住,用-1



乘整个波函数不影响其能量. 因此,负瓣与负瓣重叠精确地等价于正瓣与正瓣重叠,而 $-x_1 - x_2$ 与成键轨道 $x_1 + x_2$ 相同.



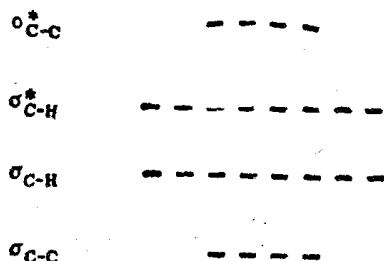
描写烃类的 σ 键是简单的. 每种形式化学键的生成就导致一个 σ 和 σ^* 轨道. 对于 C—H 和 C—C 情况来说, 这些轨道是



在我们的描绘中, 分子轨道被表示为未指明杂化方式的两个杂化轨道的重叠. 应当着重指出, 这只是想用它作为一种艺术的、便于记忆的图案: σ 轨道的唯一特点是, 围绕键轴近似于圆柱地对称, 电子密度集中在核之间区域, 同时原子之

间没有节面¹⁾。

比如,环丁烷成键简图(4)示出四个 C—C σ 能级和八个 C—H σ 能级,每一个 σ 能级又有一个相配的 σ^* 能级。



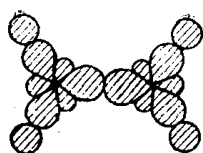
(4)

我们没有考虑碳原子的 $1s$ 轨道。每个 σ 能级由两个电子占据。光谱学研究指出,占据能级与空能级间距离应是 10 电子伏的数量级。

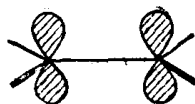
我们已构成的轨道是半定域的。它们仅仅非定域于两个原子。这样一些轨道便于分析分子的某些性质(这些性质依赖于所有被占据的分子轨道):键长、能量和偶极矩。它们不是分子的真实分子轨道。真实分子轨道是完全非定域的,从属于分子的完整对称性。为了讨论依赖于一个或两个特定分子轨道的物理性质(诸如光谱或者电离势),构成这些等价的非定域轨道是绝对必要的。将在第三章叙述有关非定域化的力学。

除了 σ 键,有机分子还可能包含非定域的 π 轨道。从而,我们描述乙烯的电子结构如下:有四个 σ 型 C—H 键和一个 π 型 C—C 键(5)。各产生一个 σ 和一个 σ^* 能级,而五对电子被置于 σ 能级上。还剩下两个电子和垂直于分子平面的两

1) 严格说来,这里讲的是 σ 成键轨道——译者注。



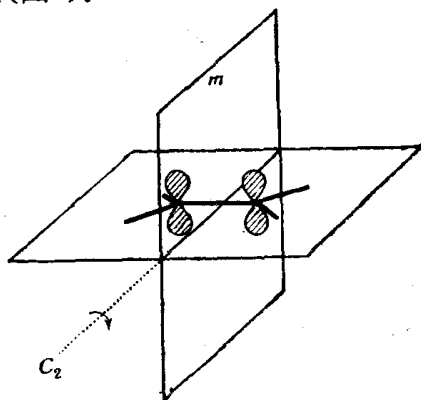
(5)



(6)

个 p 原子轨道 (6)。两个 p 轨道组合给出 π 和 π^* 轨道,其差别在于原子间没有或有节面(图1)。

存在两个独立的对称操作,可借用它们分类这些轨道;一个是垂直于分子平面并平分分子的镜面 m ,另一个是通过 C—C 键中心的二重旋转轴 C_2 。应细心地注意到,在各个上述操作的作用下,乙烯轨道的对称性质截然相反。从而, π 轨道相对于镜面 m 是对称的(S),而相对于旋转轴 C_2 是反对称的(A)。



两个 $2p_z$ 轨道间的重叠明显地小于包含在 σ 相互作用中的重叠,所以 π 键弱于 σ 键。同时, π 与 π^* 能级分别地比 σ 和 σ^* 能级提高与降低(图1)。

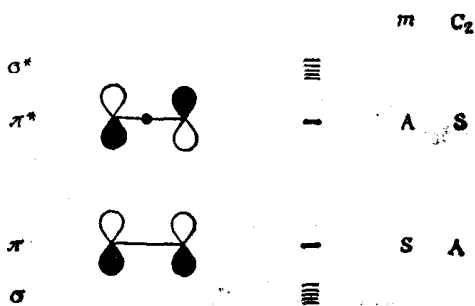


图1 乙烯的分子轨道和 π 与 π^* 轨道的对称性质

(A = 反对称的, S = 对称的; 水平短线表示轨道的相对能量)

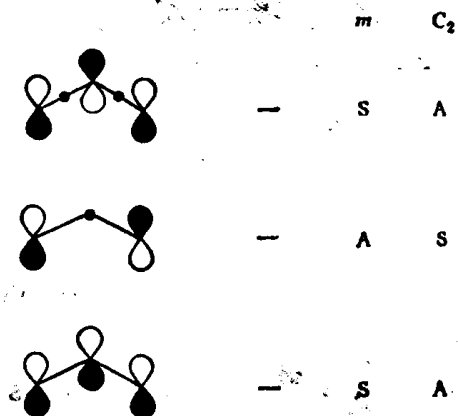
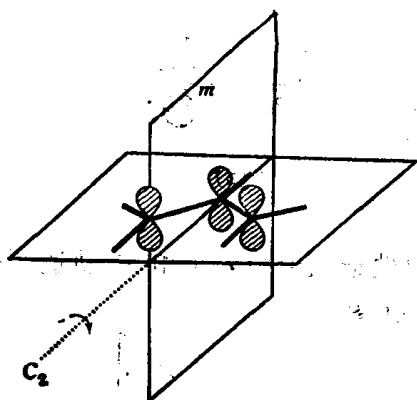


图2 烯丙基体系的 π 分子轨道
(A = 反对称的, S = 对称的)

三个轨道的烯丙基体系的 π 分子轨道示于图2中。应当十分注意它们的节点结构。鉴于作为 π 轨道的特性，它们在烯丙基体系所在平面的反映下，全是反对称的。在烯丙基正离子中，双重占据的最低轨道没有附加的节面。当中的非键轨道（它在烯丙基自由基中是单重占据的，而在烯丙基负离子中是双重占据的）有一个节面，节面的存在排除了中央碳原子 $2p$ 轨道的任何贡献。最高能量轨道具有两个节面。

对称顺式排列的四轨道丁二烯体系的分子轨道示于图3中^[71]。必须再次注意节点结构和交替对称性质。能量

随节点数目增加而增高的关系不是一种偶然事件，而是经典

1) 全书中分子轨道是用原子轨道表示的，它们的相互作用才给出真实的分子轨道；由于我们一般仅对节点性质感兴趣，所以我们忽略原子轨道贡献的系数不完全相同的事实。

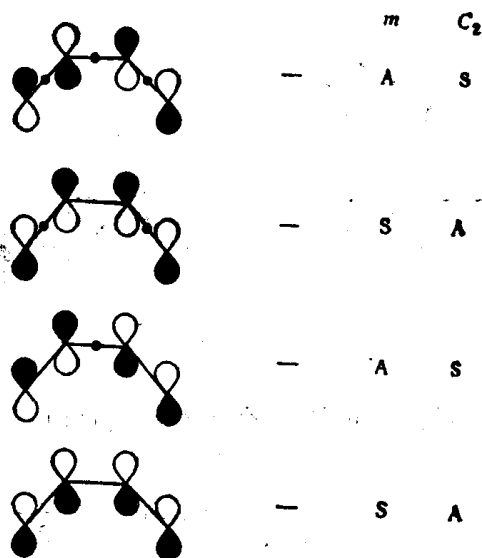
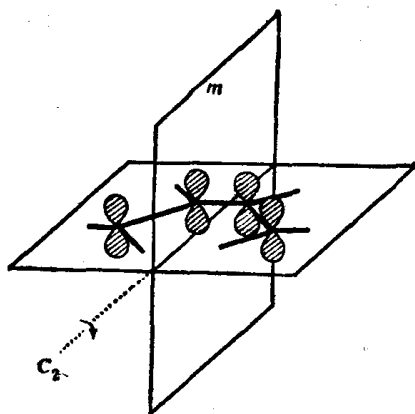


图3 另-顺式丁二烯的 π 分子轨道

(A = 反对称的, S = 对称的)

力学或量子力学的一般性结果。多烯轨道的包络线与一维方盒中粒子的波函数曲线相重合(7)。最低轨道没有节点,次高者有一个节点,再高者有两个节点等等,直到最高能量轨道

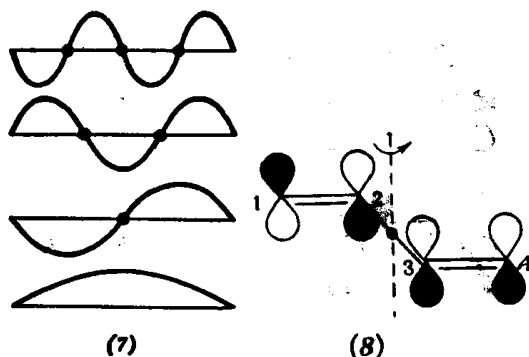
具有可能的极大个数的节点。包含 n 个碳原子的多烯或多烯基体系,第 k 个分子轨道的一般表示式为

$$\Psi_k = \sum_{i=1}^n C_{ki} \Phi_i$$

其中 Φ_i 是从一端起顺次编数的原子轨道。系数由下式给出

$$C_{ki} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{\pi k i}{n+1}$$

这些轨道的对称性随能量增加而交替变化。



如果 n 是偶数,就有 $\frac{n}{2}$ 个成键 π 轨道和 $\frac{n}{2}$ 个反键 π 轨道。若 n 是奇数,则有 $\frac{n-1}{2}$ 个成键轨道, $\frac{n-1}{2}$ 个反键轨道和一个非键轨道。

极其重要的最后一点是,对于存在的分子对称元素来说,没有一个分子轨道可以同时是对称的和反对称的。于是,若从原子 2 和 3 看,轨道(8)在旋转 180° 时是对称的,但若考虑原子 1 和 4 时,则是反对称的;所以,它不是丁二烯的一个可采用的分子轨道。

三 相 关 图

早在 1930 年左右, 首先由 Hund 和 Mulliken 画出的联合原子-分离原子双原子相关图在理论化学中占有重要地位^[8-10]。在构成这种图时, 人们设想两个原子从无穷远相互接近的过程。分离原子能级按能量增加次序放在图的一边。于是, 我们设想, 原子的接近经过物理上真实的分子区域进入物理上不可能的原子核结合的过程。所得到的联合原子的能级也是已知的; 把它们放到图的另一边。而后, 依据整个假想反应中保持的对称性将初始分离原子和最终联合原子的轨道进行分类。注意到量子力学的不相交规则 [即只允许不相同对称性的能级相交 (图 4)], 用这种方法将相同对称性的能级联起来, 从较为熟知的分离原子和联合原子的能级结构, 已获得有关与分子对应的过渡区能级结构的重要资料。恰恰是这类图形提供了氧分子以三重基态存在的合理性。

以完全类似的方式, 可以画出诸如环加成之类的协同反应的相关图。人们在一边写出反应物的近似已知能级, 而在另一边写出产物的能级。假定某种接近的几何图形, 人们就可以按整个接近过程中保持的对称性将两边的能级分类, 然后把相同对称性的能级联起来。这样一种分子相关图给出有关过渡区的有价值资料, 在这种情况下它表示反应的过渡态。

我们来详细说明构成分子相关图的过程。选取的第一个例子是两个乙烯分子生成环丁烷的极大对称性接近 (图 5)。正如通常的理论讨论, 借助尽可能地使情况简化, 但保留主要的物理特征, 即可透彻地了解问题。在这个例子中, 我们只处

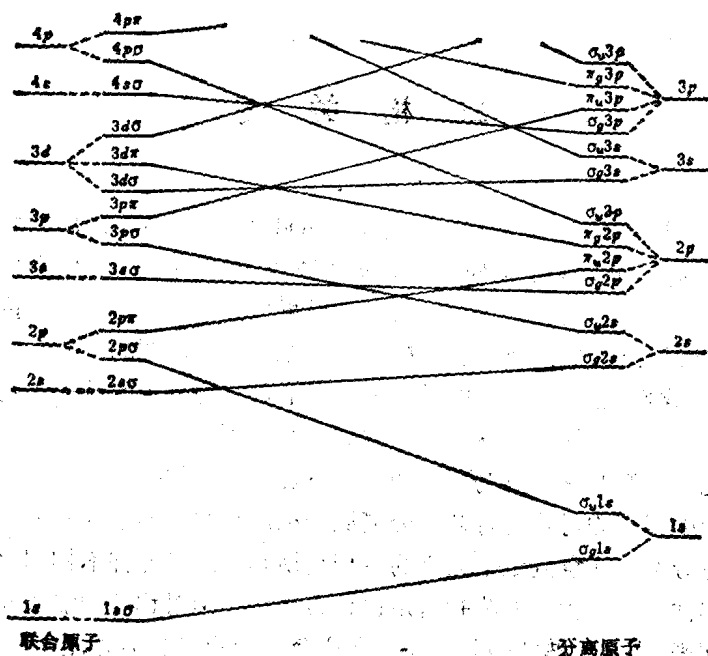


图 4 一个典型的原子相关图

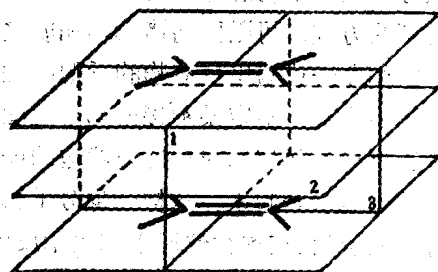


图 5 两个乙烯分子的平行接近

理四个轨道(两个乙烯分子的四个 π 轨道)的相关图。在反应过程中,这四个 π 轨道变为环丁烷的四个 σ 轨道。我们可以

无虑地从相关图中略去乙烯骨架的 C—H 和 C—C σ 键, 因为它们当它们在反应中经受变动时, 它们的个数、能量的近似位置以及对称性质是不变的。

构成相关图的第一步是选出主要的一些键, 并把它们置于反应物和产物的近似能级上; 对于上述情况, 结果示于图 6 中, 图中水平虚线是非键能级——近似于一个自由碳的 $2p$ 轨道电子的能量。我们已按能量把 σ 与 σ^* 分开得比 π 与 π^* 之间距离大些; 虽然很少有理由怀疑这种指定, 然而重要的是着重指出, 这对以后的讨论决不是重要的。为了指明竖直方向能量标度的数量级, 我们可以把 σ 与 π^* 之间的距离近似地选为 5 电子伏^[7]。

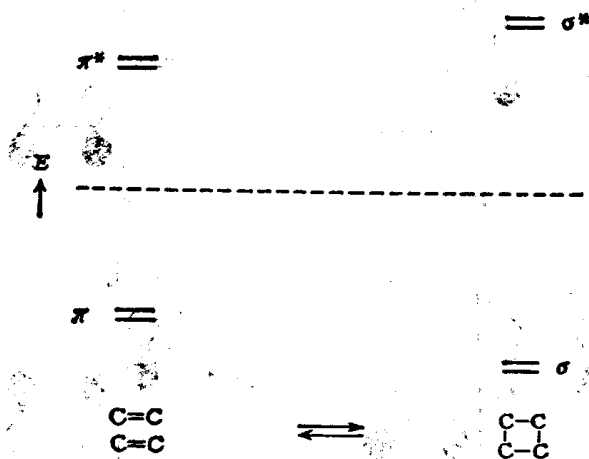
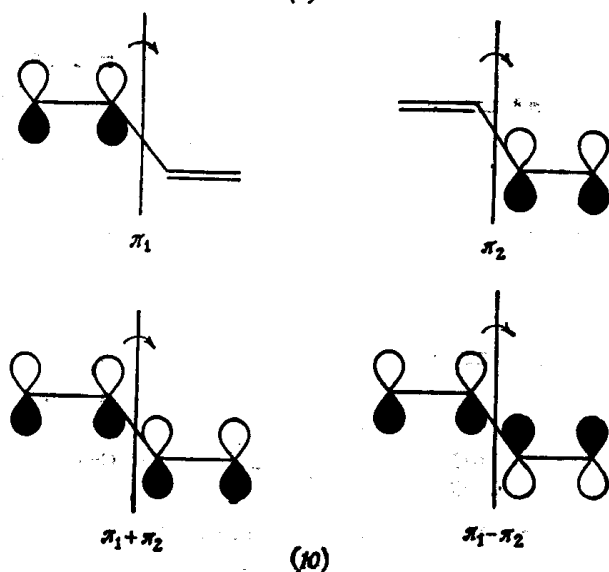
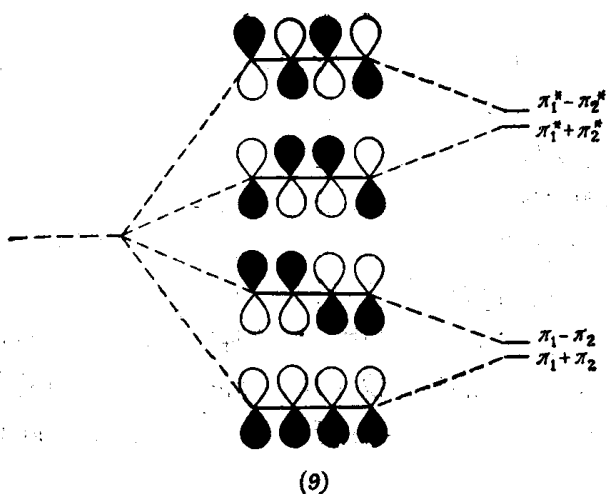


图 6 由图 5 所示几何图形的两个乙烯分子生成环丁烷的主要轨道之能级

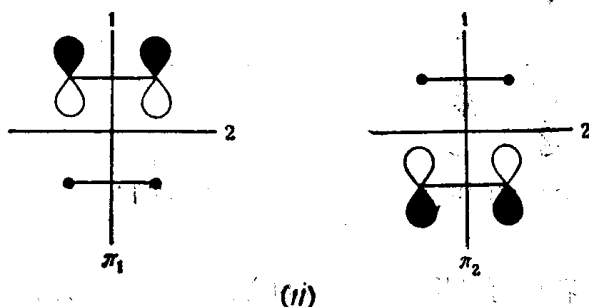
下一步是写出反应物与产物的真实分子轨道。为此, 离开主题谈一下建造相互作用体系的分子轨道的问题。考虑一个另-反式丁二烯。推导丁二烯四个分子轨道的一种方法是使所有四个原子轨道如(9)式左边所示方式相互作用。



还有另一种方法是把丁二烯看作由两个半定域双键相互作用产生的。让我们研究两个乙烯的成键 π 轨道。虽然 π_1 和 π_2 描写孤立的双键是完全满意的，但是它们用作丁二烯的分子轨道则是不真实的组合。相对于任意一个可能存在的分子

对称元素来说, 分子轨道必须是对称的或反对称的。对于刚刚提到的情况, 决定的对称操作是绕二重轴旋转 180° 。可利用的且满足对称性条件的明显组合是 $\pi_1 \pm \pi_2$ (10)。当然, 这些轨道原来与考虑全部四个原子轨道直接相互作用而构成的两个能量最低的丁二烯轨道是拓扑地相同的。

现在, 我们着手处理两个相互靠近的乙烯分子轨道的类似问题。画出平面 3 中的轨道截面 (见图 5), 图 (11) 表示两



个乙烯分子的定域 π 键。它们不是要选择的用于讨论两个乙烯分子复合体分子轨道的合适组合; 在平面 2 的反映作用下既非对称也非反对称。另外一种明显的组合是 $\pi_1 + \pi_2$ 和 $\pi_1 - \pi_2$ (12)。

前者相对于平面 1 和 2 的反映都是对称的 (简记为 S,S,

