

化学反应与电子轨道

〔日〕福井谦一 著

13

科学出版社

化学反应与电子轨道

〔日〕福井谦一 著

李荣森 译

赵成大 李福绵 王文江 校

科 学 出 版 社

1 9 8 5

内 容 简 介

本书介绍电子轨道方法及其在有机化学反应中的应用,重点介绍作者自己的前线轨道理论,这也是作者在1981年获得诺贝尔化学奖的主要内容。全书共分五章。前三章介绍化学反应和键、轨道相互作用、定向,第四章重点介绍立体选择,第五章介绍反应途径,并有14个附录,理论方面的数学论述都放在附录中。

本书可供理论化学、有机化学、生物化学及其它有关专业的大学生、研究生、教师和科技人员参考。

福井謙一

化学反応と電子の軌道

丸善株式会社, 1976

化学反应与电子轨道

〔日〕福井謙一 著

李荣森 译

赵成大 李福绵 王文江 校

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝内大街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

*

1985年10月第一版 开本: 850×1168 1/32

1985年10月第一次印刷 印张: 10 5/8

印数: 0001—6,400

字数: 276,000

统一书号: 13031·2974

本社书号: 4393·13—4

定价: 3.30 元

译 者 的 话

福井谦一教授是 1981 年诺贝尔化学奖获得者之一。他发现了电子轨道的对称性,对于确定化学反应途径起着重要的作用,并积极将这一理论发展到今天。自 1952 年以来,福井谦一教授一直提倡“前线电子理论”和“HOMO-LUMO”相互作用等概念,他是奠定 Woodward-Hoffmann 规则理论基础的最杰出的科学家之一。请读者们细读和玩味本书的序言、特定轨道和定向、共轭多烯的闭环、相关图方法以及相关图方法和轨道相互作用方法的比较等章节。就会很容易理解这一点。

本书用最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)相互作用,最透彻地解释了有机化学中的立体选择现象。在书中画出这两种轨道的图(位相),根据“图解”推论反应的立体选择性。这就是本书的主张。这种方法比画 Woodward-Hoffmann 规则的轨道相关图方法简单,而且有关微扰理论的数学基础也很清楚。本书可以说是渗透了作者心血的著作,是一本世界名著。但是由于我学习得不够,译文虽经几次校对,缺点和错误还是难免的,望读者批评指正。

在翻译过程中,曾得到李海、郭和夫、黄维垣、黄耀曾、任友达、徐荫晨同志的鼓励和帮助,在此谨表示衷心的感谢。

译 者

中文版序言

从古代炼丹术起,化学就被看成是一门“不进行实验就一无所知”的神秘的学问,今天还有许多化学家持有类似的观点。化学是具有如此鲜明的经验特色的学科,其主要原因在于它是研究由约百种元素组合成近乎无限多种化合物的学科,况且,每种元素在各种不同化合物中的存在形态又几乎是随不同分子而有所不同。针对化学的这种复杂性,人们试图将分子中原子存在状态的差异用原子的电荷量来表示。这相当于以游离原子为基准来研究分子中电子的移动量。这种电子移动是当原子形成分子时或者当分子与其它分子相互作用时或者分子经受某种变化时产生的。根据对静的和动的电子移动的考察,将许多复杂的化学现象进行整理综合,对各式各样的经验事实给以统一的说明,在1930年前后创立了“电子学说”。

电子学说带来了许多化学概念,这些概念反过来又支持了电子学说。众所周知,根据电子学说,分子结构和化学反应的许多问题得到了说明,对后来化学的发展起到了积极的作用。分析一下使用电子学说解释化学问题的过程,可以看出如下情况:化学事实先被移置到化学家头脑里建立起来的模型之中并用某种理论的语言作出类推的说明,进而再用它去解释其它的化学实验事实,同时利用它产生出下一个实验的指导思想。电子学说作为这种理论的语言一直用到四十年代。当时根据经验类推所使用的基本概念就是分子中“电子密度”这个概念。分子中电子密度的分布乃是由各原子所具有的电荷所给定的,因而不论是使用电子密度还是使用电荷,类推的结果大体是一样的。

于是,电子密度和以它为出发点的电子学说对于统一地解释化学事实做出了不可估量的贡献。如上述那样,化学事实可由通过

经验的类推得到理解，同时使用了一定的理论语言和类推的基本概念。经验的化学因采用这样的方法而在发展着。问题是这种理论语言和类推的基本概念，它们和电子学说以及电子密度是否充分符合。直到近年来随着有机化学的实验技术的发展和物理测试仪器性能的提高，新的实验结果不断出现，才逐渐感到要给这些结果以满意的说明，只用电子密度概念是不够用了。

另一方面，于 1925—1926 年诞生的量子力学，给出了原子、分子性质的非经验解释的可能性。1927 年，Heitler 和 London 据此解释了共价键，进而 Hückel, Mulliken 等发展了分子轨道法，为用量子力学的理论语言说明复杂的化学现象打下了基础。

量子力学诞生后不久，许多有才能的物理学家拥向这个领域，尝试用这个工具说明化学现象。然而，主要是由于求解 Schrödinger 方程中所遇到的数学上的困难，就连有几个电子的分子也很难得到足够精确的对化学有意义的结论。这使一时的热情冷了下来，许多物理学家又转而去搞其它效率高的工作了。

在此后约二十年间，由于有关量子力学的计算方法的理论逐渐完善，与此同时计算机的能力有了提高，其发展的迅猛是许多人所意想不到的。时至 1960 年前后，已经能够进行三十年前所不敢想象的那样大规模的而且有相当精度的计算了。在七十年代，已能对分子的稳定构型、结构参数、光谱数值、键解离能、分子内旋转势垒、反应热、聚合能、反应活化能、化学反应速率常数等做出相当可信的非经验计算了。

这样，计算机也就成为化学研究中的一种强有力的工具。它在促使一向视为有极强的经验个性的化学这门学科的“非经验化”方面起了积极的作用。化学数据，若不使用从经验得来的，而是能够预先求得的话，这当然是很有意义的，量子力学对化学的贡献至少有一半就是对“化学的事实做到非经验的说明和预测”。

而量子力学对化学贡献的另一半则是推动经验化学向理论化方面前进所起的作用。上述的理论计算要由以后的实验加以证实才有意义。然而，就这些并不是实验化学家们非常希望得到的

东西。对于实验化学来说，常常是从已有的实验事实出发进行类推得出“为何是这样”的解释，随后再利用所得的结论去预测和说明以后的实验结果。尽管进行某些大型的计算可以使精密的实验结果得到再现，但是要以为“不做计算就不能了解”也是不正确的。可以说，面对“为何是这样的”这一问题做出“计算机是如此说的吗”的回答大概是不能对经验化学的发展起到直接推动作用的。

从而，对经验化学的发展起着推进作用的量子力学的另一个侧面就不能不是沿着上述经验化学的方法论的路子去进行了，也就是说，要通过找出作为类推的基本概念而起作用的新的有效的理论概念以及它所驱使的量子力学的理论语言来实现。如前所述，实验化学的进步实际上是由于出现了要求产生新的理论概念的经验事实所致。

在电子学说中作为类推的基本概念，而起着重要作用的是电子密度的概念。它具有与实验紧密联系的性质，它不仅为实验化学家所熟悉，而且又是迄今理解分子结构、反应性等所不可缺少的概念。分子中电子密度的分布是由量子力学的波函数导出来的。由电子密度的分布再经过适当的定义，例如原子的电子密度，进而可以求出电荷。与在经验化学中电子学说并行的 Hückel, Wheland, Pauling 等用量子力学的电子密度计算试图去解释有关化学反应的定向性方面的工作，也在发展着。

另一方面，为了解释分子中电子的行为，而使用了电子的“轨道”这一概念。对于这个概念的发展有过重大贡献的是 Mulliken 的工作。所谓的电子轨道这个概念同时存在着得自正确波函数的概念，也有为了方便使用近似地表示波函数的概念。然而，因为电子轨道这一概念并不是直接与实际相联系的概念，所以从与经验的联系来看，它较之电子密度的概念是更为抽象的。从经验化学的方法论的特点来看，作为类推的基本概念而使用的东西总希望是尽可能与经验的距离较近的概念。如果只靠使用电子密度概念就可以解释所有问题的话，当然也就不再需要与经验较远的概念

了。然而,在有机化学的领域里,用电子密度概念难以说明的经验事实是早已存在的。其中之一就是不带取代基的芳香烃类,例如,象萘那样分子的取代反应定向性问题。萘的位置 1 不论对于正离子还是负离子试剂都比位置 2 易于发生反应。轨道概念可以有效地用于说明取代反应定向性问题就是从处理这类问题开始发现的。

在 1952 年我找到了如下规律,即芳香烃受亲电试剂进攻时易起取代反应的位置乃是分子中最高占据轨道 (HOMO) 上电子密度分布亦即该轨道的伸展程度最大的位置。那时分子中电子密度当然指的是所有轨道上占有电子的总和。由于当时区分仅在某特定轨道上电子的理由还不清楚,所以这一显著的结果尚未引起人们的注目。我称这种特定轨道为前线轨道。同一年 Mulliken 提出了在分子化合物中存在着电荷转移力的思想,这一理论很快就被用来说明前线电子的奇妙行为。此后前线电子理论又指出了对于亲核试剂的取代反应是最低的空轨道 (LUMO) 起着特殊的作用,从而它便推广到适用于整个化学反应的普遍理论了。

前线轨道理论不限于为了解释只用电子密度难以说明的关于定向性的经验事实而开始引入轨道概念的,其重要意义还在于首先指明将 HOMO, LUMO 这些特定轨道与其它轨道相区别,而这些特定轨道的重要性在环加成反应的选择定则中又显示了出来。1964 年我又说明了在 Diels-Alder 反应中反应的难易是与二烯的 HOMO 和二烯亲合物的 LUMO 的轨道对称性、两个键同时形成时的情况如何有关。在这样两个新的键协同形成的情况中,首次明确地看到了前线轨道的节结构或其对称性所起的重要作用。

然而,关于前线轨道的对称性所起的决定性的重要作用这一点,1965 年,Woodward 和 Hoffmann 发现共轭多烯在受热和光照的环化反应过程中有着显著的立体选择性时也作了说明。以此为开端创立的所谓 Woodward-Hoffmann 规则,对于有机化学、络合物化学做出了重大的贡献。

这样一来，在今天还否认电子轨道这一概念在经验化学中的必要性的人该是不多了吧。虽然特定轨道的想法开始是用于化学反应性问题的，可是后来由于许多人的努力，不仅化学反应，就是有关分子结构，分子的静态各种性质的解释也都被广泛使用着。就连在实验化学方面的论文中也常看到载有轨道姿态的插图。总括这些结果，我写了《化学反应与电子轨道》这本专著。关于这本书的意义和目的在序言中已有叙述，就不再重复了。

为了把电子轨道的想法应用于实际问题并不断地取得成果，量子化学就必须从现在尚为理论家所独有变成未来的以化学为研究目标的实验家们手中的不可缺少的武器才好。本书由于中国朋友们的努力已经译成了中文，这是著者的极大喜悦，倘若亲爱的中国朋友们特别是肩负下一代的青年朋友们读后而有所裨益的话，就是我的最大幸福了。

福井谦一

1981年8月6日于日本国京都市

序 言

电子的“轨道”不是实际存在的概念。然而,从理论上却是能够清楚定义的概念。用它可以描述各种现象。

使用电子轨道一词已经很久。但是,时至今日,这个词似乎还没有作为与我们的化学家有直接的、密切的关系的术语而被采用。

在以前的有机电子理论中,是根据分子的电子分布及其变化来解释化学现象的,而在 1952 年开始明确了特定轨道的电子密度和反应性的关系。1964 年进一步发现了不仅是轨道的电子密度,而且位相也与反应性有重要的关系。并在第二年又将特定轨道的对称性和立体选择性结合起来,于是,有机化学中普遍存在的立体选择现象便可以用轨道的性质进行解释了。

经过这样的历程,近来在化学研究中,为了探明分子结构和支配反应的因素并阐明其本质,都不免要借助轨道这个概念。尤其是近十年来随着基础理论的飞跃发展,这种趋势就更明显了。在权威性的学术杂志上几乎每期都刊登用轨道的作用说明一些有意义的新问题的文章。另外,也出版了只收录表示各类分子轨道伸展的图象的书籍。于是,它为化学工作者在日常的研究设计中展现出了必备的新途径。为此,就必须掌握正确利用轨道概念的方法。

为了适应这样的实际需要,将轨道和化学反应的关系做了容易理解的归纳,就写成了本书。因而,将一些理论性的描述尽可能地载入附录中。希望读者能熟悉轨道概念的使用方法,用它解释化学现象,将它用于化学研究工作和设计中。若能这样,本书就荣幸地起到了将非经验的因素注入至今经验性特别强的化学世界之中的作用。(以下从略)

福井谦一

1976 年 5 月

目 录

第一章 化学反应和键.....	1
§ 1.1 化学键	1
§ 1.2 原子轨道和分子轨道	2
§ 1.3 杂化轨道	7
§ 1.4 键轨道	10
§ 1.5 两个轨道的重叠	11
§ 1.6 定域轨道	15
§ 1.7 键交换	17
§ 1.8 反应速度	19
§ 1.9 反应坐标	21
第二章 轨道相互作用.....	23
§ 2.1 定向	23
§ 2.2 电子组态和特定轨道	24
§ 2.3 反应体系的稳定化机理	25
§ 2.4 轨道混合的一般规则	30
§ 2.5 特定轨道和键交换	33
§ 2.6 特定轨道和定向	37
§ 2.7 分子中轨道的混合	40
§ 2.8 Walsh 规则和轨道相互作用	43
§ 2.9 分子的形状和轨道	51
§ 2.10 轨道相互作用和杂化变化.....	55
§ 2.11 伴随着反应而发生的分子变形和特定轨道.....	57
第三章 定向.....	63
§ 3.1 授电子体和阳离子的相互作用	63
§ 3.2 授电子体的定向性	68
§ 3.3 受电子体的轨道和反应	74
§ 3.4 脂肪族 S_N2 及 $E2$ 反应.....	77

§ 3.5 不饱和化合物中 α -氢的亲核反应性	82
§ 3.6 羰基键的受电子性	84
§ 3.7 芳香族亲核取代	87
§ 3.8 自由基和激发分子的反应性	91
§ 3.9 自由基反应的定向性	96
§ 3.10 聚合反应的定向	102
§ 3.11 “超共轭”和轨道相互作用	107
§ 3.12 分子内重排时的反应性	112
§ 3.13 二重的轨道相互作用	114
§ 3.14 授电子体-受电子体之间的相互作用	117
§ 3.15 分子内的轨道相互作用和分子的稳定性	123
第四章 立体选择	132
§ 4.1 电环化相互作用	132
§ 4.2 共轭多烯的闭环	136
§ 4.3 环加成和电环化重排	140
§ 4.4 环烯的开环	154
§ 4.5 电环化相互作用中的次级效应	163
§ 4.6 区域选择性和周边选择性	168
§ 4.7 各种分子内的键交换和定域轨道	171
§ 4.8 挤出反应	181
§ 4.9 轨道变形引起的立体选择	189
§ 4.10 单重态-三重态的选择性	192
§ 4.11 多环化	196
§ 4.12 杂化变化中的 σ - π 相互作用	198
§ 4.13 非环化加成中的杂化变化	203
§ 4.14 立体选择的连续性	205
§ 4.15 双自由基和孤对电子的特定轨道	209
§ 4.16 均芳香性和螺旋共轭	215
§ 4.17 电子传递发生的预激发	218
§ 4.18 环式三体相互作用的立体选择	222
§ 4.19 特殊的三体相互作用	227
§ 4.20 轨道媒介引起的催化作用	231
第五章 反应途径	250

§ 5.1 核电子弛豫和特定轨道	250
§ 5.2 反应途径解析	252
§ 5.3 相关图法	254
§ 5.4 相关图法与轨道相互作用法的比较	260
附录	267
I 轨道相互作用	268
II 反应坐标的模式化	271
III 在相互作用体系中电子组态间的相互作用	273
IV 分子轨道的重叠和分子间相互作用	276
V 占据-空轨道相互作用的重要性	277
VI 离域化和键交换的位置的平行性	278
VII HOMO-LUMO 能级间隔减少的原理	281
VIII 对反应中心的 HOMO 和 LUMO 定域化的原理	283
IX “前线电子”的称呼	288
X 反应性指数	289
XI 三重态和反应	292
XII 三体相互作用	297
XIII 核构型和电子分布间的相互关系	306
XIV 复合分子模型	311
索引	321

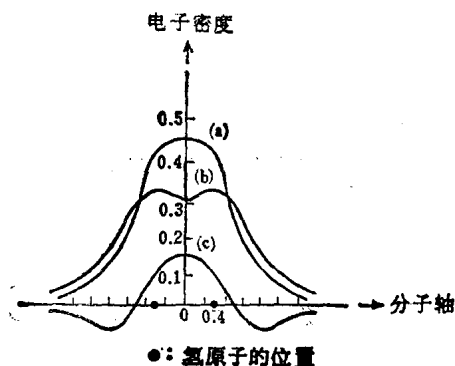
第一章 化学反应和键

§ 1.1 化 学 键

在表示化学键的一根线中，隐藏着伴随许许多多发现的成功和失败而发展起来的化学史。虽然这根线表示一对电子所形成的共价键，这是很明确的，但是其真实意义并不简单。在由两个原子 A 和 B 形成的双原子分子



中，所谓原子 A 和 B 各出一个电子，这不单是指两个原子接近到某种距离其电子密度的分布发生重叠，而且还意味着电子受原子核的吸引而聚集于 AB 间的区域中。根据 Kolos 和 Roothaan 关于氢分子的严格的精密计算^[1]，如图 1.1 所示，将氢分子的电子分布作为分子轴上距离的函数表示时，可以看到大部分电子吸引在核与核的中间^[2]。



- (a) 电子密度(在垂直于分子轴的平面内的积分值;原子单位)对分子轴方向的距离(原子单位)的分布曲线 (b) 对两个氢原子电子密度的简单和的分布曲线 (c) (a) 和 (b) 之差

图 1.1 氢分子的电子分布
(表示定性的倾向,不是精确复制的原图^[3])

Rudenberg^[3] 详细考察了一般分子中的电子密度分布,把电子密度分解为各个原子的贡献和各个原子对的贡献,来自各原子的贡献与经典的电子密度的概念相对应,而来自各原子对的贡献,则与电子运动波动力学的干涉效应相对应.干涉项就是由原子间的量子力学的相互作用而引起的部分,它起着把电子从原子中吸引出来并灌注到原子间键上的作用,它是共价键的起因.

Streitwieser 和 Owens^[4]用计算机求出了分子的电子密度分布,并设法用绘图机把它绘成可以用肉眼直接看见电子密度大小的三维面.从中可以看到,在氢分子那样的稳定键上,电子存积在原子间的区域中的状况.与此相反,象 HF 或 LiF 等的强离子键,或象 He₂ 那样的分子,在键中部几乎没有电子.至于象 LiH 或 BeH₂ 那样的键,其键性介于上述两种情况之间.

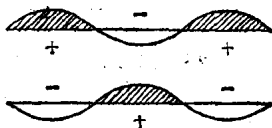
这样,在分子中的共价键上,电子是存积在原子和原子的中间区域上的,它是产生稳定键的主要原因.

§ 1.2 原子轨道和分子轨道

属于原子的轨道称为原子轨道,相应地,为描述分子的波函数所使用的轨道称为分子轨道.若在轨道上有电子时,电子密度的总和为 1,则称此轨道为归一化的.

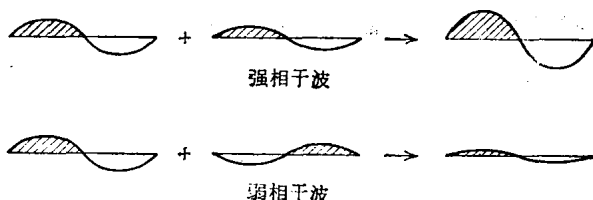
分子轨道一般是在整个分子上伸展的轨道,相互间是正交的,各个轨道上的电子都具有一定的能量.这与原子轨道的情况一样,称为轨道能量.在本书中只讨论这种有一定轨道能量的分子轨道,关于“正交”性质,将在下面讲述“位相”概念以后再作介绍.

我们知道,位相差为 180° 的两个波可用



表示.与此相同,在波函数或轨道中也含有表示位相的绝对值为 1 的因子,在讨论电磁现象时,它具有重要意义.但是在除此以

外的许多情况下,因为使用实数轨道,所以位相因子只有 $+1$ 和 -1 , 两种情况。可是, 对于一个波来说, 根据位相的情况又有相干加强的波和相干减弱的波, 干涉(两个波在相遇时, 用两个波的振幅之和表示该点的振幅的现象)的结果, 会出现振幅大的波和振幅小的波的情况。当轨道重叠时也产生类似的现象。



现在考虑由两个氢原子的轨道形成的氢分子轨道的形状。电子是在氢原子的 $1s$ 原子轨道上。当两个氢原子接近时, 根据它们的 $1s$ 轨道的重叠, 产生图 1.2 那样的两种情况。假使轨道是单独

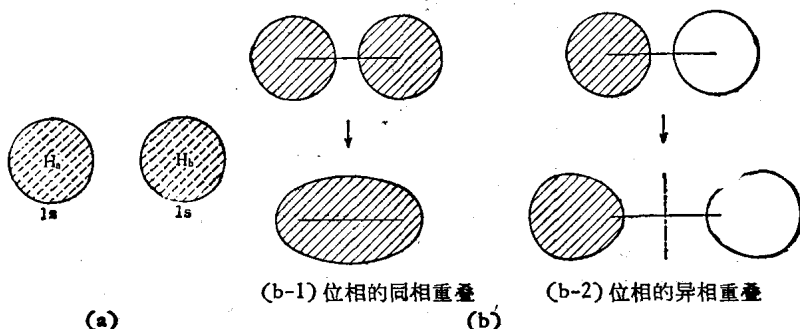


图 1.2 氢分子的分子轨道

存在的, 这些原子轨道的位相是完全不定的, 是无意义的 [图 1.2 (a)], 但是两个轨道相互重叠时, 则具有很大的意义 [(b-1), (b-2)]. 在图 1.2 (b) 中, 假定位相 (以下将位相因子简称为“位相”) 为 $+1$ 的轨道的伸展用带斜线的表示, 而位相为 -1 的用不带斜线的表示, 在 (b-1) 中两个氢原子的 $1s$ 轨道都以 $+1$ 的位相重叠 (都以 -1 的位相重叠的情况也全是等价的, 二者是无区别的)。就是将此以同位相的重叠称为位相的同相重叠 (in-phase overlapping)^[5]。由这种重叠所得到的分子轨道具有在原子之间的

区域中存积电子的性质，从而形成原子间的稳定键（参看附录IV）。这样的轨道称为成键轨道。反之，(b-2)是位相为+1的1s轨道和位相为-1者的重叠，即位相以相反的轨道重叠的情况，称为位相的异相重叠 (out-of-phase overlapping)^[9]。此时在原子间形成节面，该处的电子密度为零，电子进入这种分子轨道时键会减

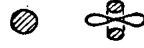
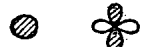
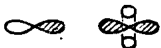
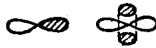
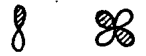
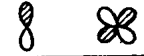
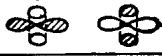
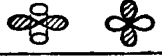
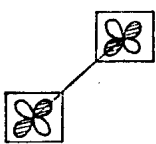
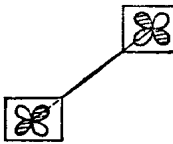
编号	原子轨道的组合	位相同相重叠	位相异相重叠
1	s-s(σ)		
2	s-p(σ)		
3	p-p(σ)		
4	p-p(π)		
5	s-d(σ)		
			
6	p-d(σ)		
			
7	p-d(π)		
8	d-d(σ)		
			
9	d-d(π)		
			

图 1.3 各种原子轨道的重叠