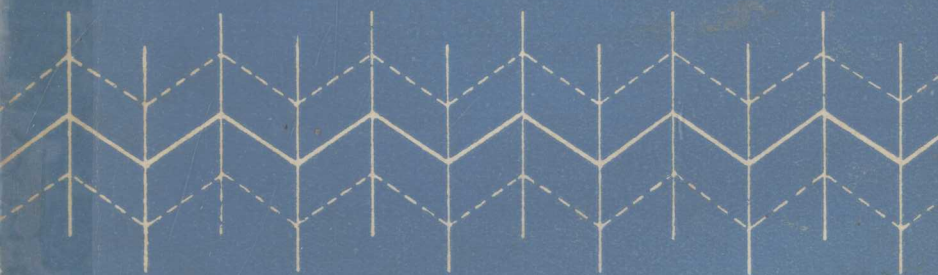


# 共轭体系的 简单分子轨道理论

刘育亭



新疆人民出版社



共轭体系的  
简单分子轨道理论

刘育亭

新疆人民出版社

1980年

西林彭

# 共轭体系的简单分子轨道理论

刘 育 亭

\*

新疆人民出版社出版

新疆新华书店发行

北京印刷一厂排版

新疆新华印刷厂印刷

\*

787×1092 毫米 32 开本  $8\frac{7}{8}$  印张

1980 年 8 月第 1 版 1981 年 2 月第 1 次印刷

印数: 1—2,400

统一书号: 13098·12 定价: 0.82 元

## 内 容 简 介

本书由浅入深地论述了经休克尔简化的分子轨道理论( $HMO$ )的基本原理,波函数的计算方法,以及它在有机化学中的应用。目的是给有一定专业基础的化学工作者阐述这个理论的基本内容,以作进一步研究量子有机化学的阶梯。全书共十章。除第三章和第五章涉及矩阵和群论之外,其余各章所用到的数学知识极为有限,都是通过实例来说明计算方法的,因而步骤明晰,浅显易懂。每章之后的习题都附有答案或提示,便于读者自学。

本书可供高等院校有机化学、生物化学和生物物理、以及物理化学专业的高年级学生和研究生、青年教师和研究人员阅读参考。

## 序

近二、三十年来,量子化学对化学各门专业深远而巨大的影响已渐渐为人们所领会。由量子化学引进到化学各园地里的新观念,如共价-离子共振 (covalent-ionic resonance)、 $\pi$  和  $\sigma$  电子轨道、杂化 (hybridization)、孤对 (lone pair)、原子价态、核磁共振的环流 (ring currents)、最高占有轨道 (HOMO)、最低未占有轨道 (LUOMO)、成键和反键轨道、定域和离域轨道等等,都成了现代化学工作人员的日常语言。作为一位现代的化学工作者,如对这些观念的来源和应用一无所知,不但无法了解许多现代化学文献,更谈不上在化学科研上作出有意义的贡献。因此,愈来愈多从事化学实验工作的人员,也开始注意修习量子化学。但是一般来说,由于他们的数理基础可能较差,而且他们修习量子力学的目的只是在获得一些量子理论的观念和某些结果,俾便把这些观念和结果应用到有机、无机等化学问题上,帮助他们解释许多化学现象和实验结果或提供他们设计实验的理论构想。要达到这些目的,并不需要很深的量子理论知识。

虽然分子轨道理论在定量方面的发展早已超越了简单的 Hückel 分子轨道方法,但现代计算机技术还

没有完全取代 Hückel 方法中简单直觉构想所得到的简单计算方法和许多相当可靠的结果。至少对平面、共轭、非极性交替的碳氢化合物等来说，这简单计算所得的结果是相当有意义的。所以简单的 Hückel 分子轨道方法不但能解释许多化学现象，而且还有助于了解许多化学上的新观念和术语的来源，甚至帮助设计一些实验。本书对简单的 Hückel 轨道方法作了相当详尽的说明。群论和图论已被广泛应用到化学上以精简对化学知识的描述和探讨方法。图论在列举同分异构体，预测新型的化学反应和在固态化学上的研究都已取得一定的成果。在未来的应用方面可能推广到伊辛模型 (ising model)、扩散和立体化学等许多问题上；而本书对群论和图论也作了适当的介绍。此外，本书还对电子数字计算机的使用、有机分子的电子吸收光谱、化学反应活性、分子轨道对称守恒原理和协同反应的芳香型过渡态理论等也作了浅近易懂的描述。所以本书可能是对想要获得一些基本的量子化学知识的人有相当帮助的一本入门书。

美国波士顿学院理论化学教授 潘毓刚  
中国科学院兰州化学物理研究所名誉教授

序于甘肃兰州大学旅次

一九八〇年十月二十九日

## 前 言

近十几年来,利用分子轨道理论来描述共轭体系的结构,说明它们的特性,已经成为有机化学教科书的习惯形式。而其中又以简单分子轨道理论计算所得的一些结果被引用得最多。能级和轨道这些名词在书中出现的频率,几乎要赶上原子和电子的出现次数。但是这种叙述,却往往采取了“量子化”的“跃迁”方式。分子轨道能级的高低究竟是如何确定的?波函数具体形式如何?其中的一些数值究竟来自何处?这些数值和分子的哪些性质相关联等等问题,在基础的有机化学书中都无法作进一步的说明。许多有机化学工作者也都认为,由量子力学概念所构筑的分子轨道理论,以及和它有关的计算工作,在他们面前好像是矗立着一座难以逾越的“能垒”。

其实,休克尔的简单分子轨道理论(HMO)概念非常简明。只要稍有一点耐心,会展开行列式,会解代数方程,掌握分子轨道理论的计算方法,并没有任何困难。根据作者在教学实践中的体会,通过一个 20 学时至 30 学时的短期辅导,就可以让学过有机化学的同志掌握这些内容。如果他们学过电子计算机的算法语言,想要利用这里提供的计算程序,对复杂的分子试作高级近似方法的计算,也不会有多少困难。

但是,这毕竟是一本叙述分子轨道理论初阶的书。如果读者读完这本书之后,能消除前面提到的几个疑问,而且还有兴趣再深入阅读一些有关书籍,作者认为他写这本书的目的也就达到了。

刘育亭

1979 年,新疆大学

# 目 录

|                                        |    |
|----------------------------------------|----|
| 第一章 分子轨道和分子图 .....                     | 1  |
| 1-1 分子轨道 .....                         | 1  |
| 1-2 分子图 .....                          | 4  |
| 1-3 分子的反应性能和分子图 .....                  | 7  |
| 1-4 丁二烯-[1,3]的 $\pi$ 电子密度、键级和自由价 ..... | 8  |
| 习题 参考文献 .....                          | 12 |
| ✓ 第二章 简单的分子轨道理论 .....                  | 16 |
| 2-1 简单的分子轨道理论 .....                    | 17 |
| 2-2 分子轨道能级和系数的计算 .....                 | 24 |
| 2-3 共轭多烯的分子轨道波函数 .....                 | 37 |
| 2-4 $\pi$ 电子密度 .....                   | 40 |
| 2-5 键级和自由价 .....                       | 42 |
| 习题 参考文献 .....                          | 45 |
| 第三章 群论和图论的应用 .....                     | 52 |
| 3-1 丁二烯-[1,3]的中间轨道波函数 .....            | 52 |
| 3-2 群论的应用 .....                        | 55 |
| 3-3 三乙烯基甲基 .....                       | 65 |
| 3-4 图论的应用 .....                        | 70 |
| 习题 参考文献 .....                          | 76 |
| 第四章 含杂原子的共轭分子 .....                    | 82 |
| 4-1 吡啶 .....                           | 82 |
| 4-2 苯酚和苯胺 .....                        | 86 |
| 4-3 萘的一元取代衍生物 .....                    | 91 |
| 习题 参考文献 .....                          | 92 |



|                                            |     |
|--------------------------------------------|-----|
| 第五章 电子数字计算机的使用 .....                       | 95  |
| 5-1 雅可比方法 .....                            | 96  |
| 5-2 雅可比方法的电子计算机源程序 .....                   | 99  |
| 5-3 $QL$ 方法的电子计算机源程序 .....                 | 108 |
| 习题 参考文献 .....                              | 116 |
| ✓第六章 交替烃和非交替烃 .....                        | 118 |
| 6-1 定义 .....                               | 118 |
| 6-2 交替烃的分子轨道波函数和能级 .....                   | 119 |
| 6-3 交替烃的 $\pi$ 电子密度 .....                  | 122 |
| 6-4 奇碳交替烃的非键轨道(NBMO 法) .....               | 123 |
| 6-5 轮烯和芳香性( $4m+2$ 规律) .....               | 125 |
| 6-6 非交替烃 .....                             | 133 |
| 6-7 键积分和库仑积分 .....                         | 136 |
| 习题 参考文献 .....                              | 137 |
| 第七章 有机分子的电子吸收光谱 .....                      | 141 |
| 7-1 电子的激发和吸收光谱 .....                       | 141 |
| 7-2 共轭烯烃的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 ..... | 144 |
| 7-3 芳香烃的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 .....  | 149 |
| 7-4 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 .....         | 154 |
| 7-5 电子吸收光谱的取代效应 .....                      | 158 |
| 7-6 分子间的作用对电子吸收光谱的影响 .....                 | 162 |
| 习题 参考文献 .....                              | 168 |
| 第八章 化学反应活性 .....                           | 172 |
| 8-1 反应进程的能量变化 .....                        | 172 |
| 8-2 反应活性研究的静态方法 .....                      | 174 |
| 8-3 反应活性研究的动态方法 .....                      | 180 |
| 8-4 定域能和杜瓦数的计算方法 .....                     | 182 |
| 习题 参考文献 .....                              | 187 |
| 第九章 分子轨道对称守恒原理 .....                       | 192 |

|      |                |     |
|------|----------------|-----|
| 9-1  | 电环合反应的立体专一性    | 192 |
| 9-2  | 环加成反应的选择规律     | 201 |
| 9-3  | 狄尔斯-阿德尔双烯加成反应  | 205 |
| 9-4  | 环消除反应          | 209 |
| 9-5  | $\sigma$ 键迁移反应 | 211 |
|      | 习题 参考文献        | 220 |
| 第十章  | 协同反应的芳香型过渡状态理论 | 226 |
| 10-1 | 芳香体系和反芳香体系     | 226 |
| 10-2 | 电环合反应          | 229 |
| 10-3 | $\sigma$ 键迁移反应 | 232 |
|      | 习题 参考文献        | 246 |
| 附录一  | 名词简释           | 248 |
| 附录二  | 行列式的展开和多项式的求解  | 253 |
| 附录三  | 矩阵的某些定义和性质     | 256 |
| 附录四  | 群论的基本知识        | 262 |
| 附录五  | 点群特征标表         | 270 |

# 第一章 分子轨道和分子图

## 1-1 分子轨道

分子轨道是描述分子中电子运动状态的波函数。

这里我们应该先回顾一下，“轨道”这个概念在原子物理和近代化学发展过程中经历的变革。

1911年，卢瑟福(E. Rutherford)提出了原子的天体模型，他认为一个原子中所有的电子都沿着一定的轨道绕着原子核运转，这和行星环绕太阳运转相似，这就是所谓的核型原子的结构学说。两年之后，波尔(N. Bohr)也发表了他的原子结构学说，他应用了量子理论，大胆地提出了所谓量子轨道的概念，认为电子围绕着原子核可以在无数的一切可能的轨道上旋转，不过必须符合一定的量子条件。无论卢瑟福还是波尔，他们都认为电子运行的轨道就是一个确定的路线。

但是在本世纪二十年代以后，电子轨道的概念有了根本的变化。由于我们无法精确测量在一个原子内的某一个电子的速度，也无法在某一瞬间准确地肯定它的位置，所以放弃了那种用确定的路线来描述电子运动的想法。既然电子具有波动性，那就可以用波动方程来描述它。这个波动方程的解称为波函数。所以描述分子中电子运动状态的单电子波函数 $\psi$ 就称为分子轨道。1926年波恩(M. Born)提出，通过 $\psi^2 d\tau$ 可以将 $\psi$ 与电子的某种物理学上可观察的性质联系起来(如果 $\psi$ 是复数则一般地写作， $\psi^* \psi d\tau$ )，他将 $\psi^2 d\tau$ 解释为在微体积元 $d\tau$ 中发现电子的几率，并且可以将 $\psi^2$ 看作是一种电子云。

用分子轨道理论来处理分子中的电子行为，和原子轨道所使用的观点完全相同。它假定分子中的原子先按一定的空间位置排列，然后电子逐个地加到由原子核和先加入的电子组成的自洽场中去，构成分子整体。也就是说处理原子所用的自洽场方法的基本思想，也可以同样妥善地用于分子。这个理论有几条基本假设：

1. 分子中的每一个电子的运动状态都可以用一个特定的波函数  $\psi$  来描述，这个单电子的波函数  $\psi$  称为分子轨道，或者叫做分子轨函，它表示电子波的振幅。如果令  $d\tau$  表示空间的微体积元，那么一个电子在这微体积内出现的相对几率就可以用  $\psi^2 d\tau$  来表示，如果将  $\psi$  归一化，即

$$\int \psi^2 d\tau = 1$$

那么  $\psi^2 d\tau$  就表示电子在  $d\tau$  内存在的确切几率，而  $\psi^2$  就称为几率密度或电子云密度。

2. 每个分子轨道  $\psi_i$  都有一个相应的能量值  $E_i$ 。  $E_i$  近似地等于这个轨道上的电子电离所需要的能量。分子的总能量  $E$  等于被电子占据着的分子轨道中电子能量的总和。

3. 每个分子轨道最多只能容纳两个电子，这两个电子的自旋方向必须相反(泡利原理)。

4. 在不违背泡利原理的原则下，在基态时分子中的电子将尽先占据能量最低的分子轨道(构造原理)。

5. 如果再假定分子轨道可以用原子轨道  $\phi$  的线性组合来表示，例如一个双原子分子的分子轨道：

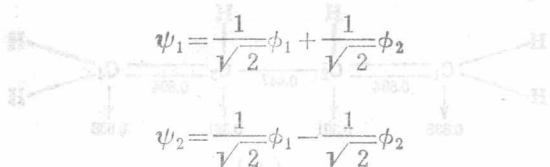
$$\psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B$$

这就叫做原子轨道线性组合近似法(LGAO)的分子轨道。

这里  $\phi_A$  和  $\phi_B$  表示组成该分子的两个原子的电子波函

数——原子轨道， $c_A$  和  $c_B$  是原子轨道的系数，如何求得这些系数，使得  $\psi$  是电子的波动方程的最佳近似解，是分子轨道计算中的一个关键问题。

在考虑有机化合物分子中的电子运动状态时，一个很简单的乙烯分子，就有 6 个原子核和 16 个电子，它们共同组成一个自洽场。要很精确地解决这 22 个质点的波动方程，求得它的解，是相当困难的。但是我们可以把乙烯分子中的碳和氢的原子核看成基本上是固定的，它们之间构成  $\sigma$  键的电子也可以看成是定域于两核之间，因此剩下来我们就只要考虑碳-碳之间的  $\pi$  电子的行为。这样，乙烯分子中两个  $\pi$  电子的波函数就是：



$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2\end{aligned}\quad (1-1)$$

其中  $\psi_1$  的能量比  $\psi_2$  低。

同样，对于一个共轭分子，也可以先假定分子中的各个原子都由  $\sigma$  键构成基本上固定的分子骨架，剩余的  $\pi$  电子就在这分子骨架中运动，所以我们也只要讨论这些  $\pi$  电子的行为。同时还假定碳原子无论处于分子中的什么位置，它对  $\pi$  电子的作用都相同。任何碳-碳原子直接相连时，它们之间的作用也相同。如果碳原子之间不直接以  $\sigma$  键相连，则原子轨道之间的相互作用可忽略不计。这就是休克尔 (E. Hückel) 提出来的简单分子轨道法，通常简称为 HMO 法。

用 HMO 法处理丁二烯-[1,3]分子， $\pi$  电子的波函数有下列形式：

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= 0.3717 \phi_1 + 0.6015 \phi_2 + 0.6015 \phi_3 + 0.3717 \phi_4 \\
 \psi_2 &= 0.6015 \phi_1 + 0.3717 \phi_2 - 0.3717 \phi_3 - 0.6015 \phi_4 \\
 \psi_3 &= 0.6015 \phi_1 - 0.3717 \phi_2 - 0.3717 \phi_3 + 0.6015 \phi_4 \\
 \psi_4 &= 0.3717 \phi_1 - 0.6015 \phi_2 + 0.6015 \phi_3 - 0.3717 \phi_4
 \end{aligned}
 \quad (1-2)$$

它们的能量依次地以  $\psi_1$  为最低,  $\psi_4$  最高。这四个波函数也就是通常所谓的丁二烯-[1,3]的分子轨道。

## 1-2 分子图

用分子轨道理论计算得到的一些重要结果, 通常都总结在分子图中, 通过分子图可以了解这个分子的某些性质。图 1-1 是丁二烯-[1,3](a)、苯(b)、萘(c)和蒽(d)的分子图。

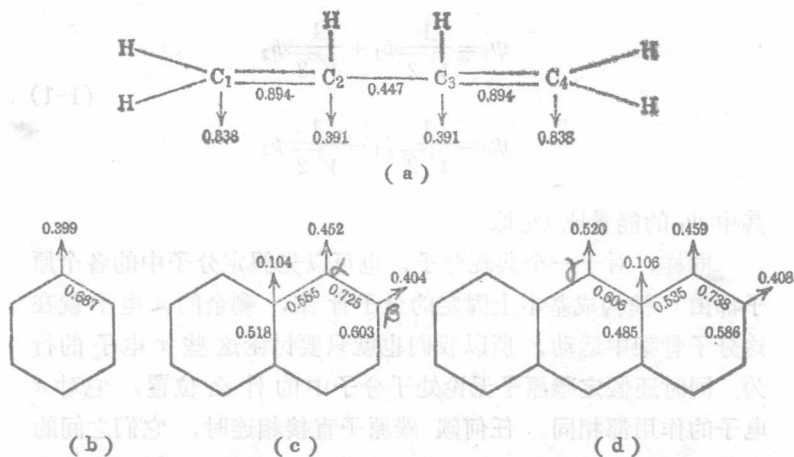


图 1-1 丁二烯-[1,3]、苯、萘、蒽的分子图

图中箭头所指的数字表示该原子的自由价指数(或简称自由价), 一个分子中碳原子上的自由价指数愈大, 表示在该原子上发生反应形成新键的几率愈大, 因此自由价的涵义和梯勒

(J. Thiele) 所谓的“余价”的涵义十分相近，不过更增添了新的数量概念。一个原子的自由价为零时，表示在该原子上几乎完全没有形成新键的可能。

苯分子的六个碳原子，在进行反应时，受试剂攻击的情况完全等同。根据分子轨道法计算的结果，这六个碳原子上的自由价也相同，都是 0.399。

在萘分子中，各个碳原子所处的地位不相同，因此  $\alpha$ -碳原子和  $\beta$ -碳原子的自由价不同，分子轨道法计算的结果表明： $\alpha$ -位的自由价为 0.452，而  $\beta$ -位是 0.404，两个桥碳原子的自由价是 0.104，这说明在桥碳原子上发生反应或形成一个新的化学键，比在  $\alpha$ 、 $\beta$ -位上发生反应或形成新键的几率要小得多。

在蒽分子中，9 位、1、2 位以及桥头的碳原子所处的地位彼此不同，因此在分子图中反映出四种不同的自由价，其中 9、10 位是反应最敏感的地方，自由价指数最高。

分子图中每个键上所标明的数字表示  $\pi$  键键级，它反映了  $\pi$  电子的成键作用。键级数值愈大，说明键愈牢固。除了  $\pi$  键键级外，当然还有反映  $\sigma$  电子行为的  $\sigma$  键键级。 $\pi$  键键级与  $\sigma$  键键级之和称为总键级。例如苯分子的 6 个碳-碳键， $\pi$  键键级都是 0.667， $\sigma$  键键级都是 1.000，因此总键级为 1.667。

图 1-2 是另外两个例子——吡啶(a)和噻唑(b)的分子图。

在吡啶的分子图中，没有标出自由价指数。碳、氮原子附近所标明的数字

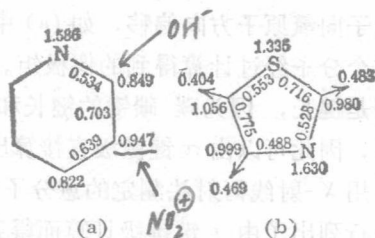


图 1-2 吡啶和噻唑的分子图

是该原子的  $\pi$  电子密度。 $\pi$  电子密度为 1.000 的碳原子表示它是中性的，因为假定在苯分子中，每个碳原子的  $\pi$  电荷都是 1。而吡啶分子中 2、3-位碳原子的  $\pi$  电子密度分别为 0.849 和 0.947，如果从单位电荷中分别减去这个数值，就得到 2-、3-位碳原子的净电荷 +0.151 和 +0.053。同样，氮原子的  $\pi$  电子密度为 1.586，而净电荷就应记作 -0.586。

以上这些量，即  $\pi$  电子密度、自由价和  $\pi$  键键级都反映了这类共轭分子的一些结构特征和重要性质，它们总称为分子的结构指数。

如果把结构指数都集中记在一个分子图中，就会使图形显得杂乱不清，因此为了明晰起见也可以象图 1-3 所示，用三个图分别标记上述三个数值。

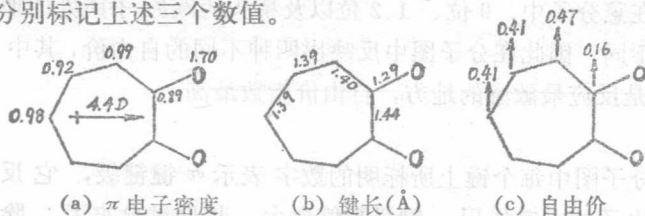
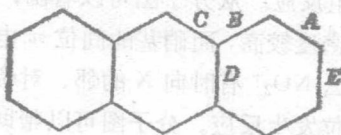


图 1-3 萆酚酮的分子图

在图 1-3 中，假定萆酚酮(Tropolone)中的两个氧原子是等价的。因此从  $\pi$  电子密度的相对大小可以得知分子中的  $\pi$  电子向氧原子方向偏移，如 (a) 中箭头方向所示。4.4 D 是对这个分子经过计算得到的偶极矩。(b) 中的数值不是  $\pi$  键键级，而是键长，因为碳-碳键的键长和  $\pi$  键键级有着密切的线性关系，因此可以由  $\pi$  键键级直接算出键长。表 1-1 列出了 1960 年用 X-射线衍射法测定的萆分子中碳-碳键的键长<sup>[1]</sup>，表中另一行列出了由  $\pi$  键键级计算而得到的键长数值<sup>[2]</sup>，两者之差别列在  $\Delta$  项下，从这里可以看到计算值和实验值是相当接近的。



表 1-1 萘分子中碳-碳键的键长 (单位: Å)



| 键 | X-射线衍射法 | 分子轨道法 | $\Delta$ |
|---|---------|-------|----------|
| A | 1.368   | 1.382 | +0.014   |
| B | 1.436   | 1.420 | -0.016   |
| C | 1.399   | 1.406 | +0.007   |
| D | 1.428   | 1.430 | +0.002   |
| E | 1.419   | 1.410 | -0.009   |

$\Delta$  的均方根值 = 0.012

### 1-3 分子的反应性能和分子图

有机化合物的取代反应, 可以分为均裂取代和非均裂取代两种类型。非均裂取代又可以分为亲电试剂的取代反应和亲核试剂的取代反应。而均裂取代则属于游离基反应。

芳香族化合物的硝化反应是一个典型的非均裂取代反应。例如当  $C_6H_5X$  进行硝化反应时, 起作用的进攻试剂是正离子  $NO_2^+$ , 当  $X=CH_3, F, Cl, OH, NHR$

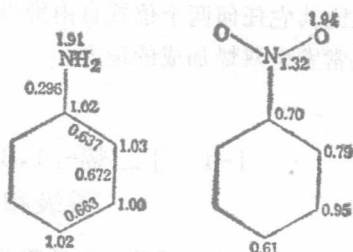


图 1-4 苯胺和硝基苯的  $\pi$  电子密度