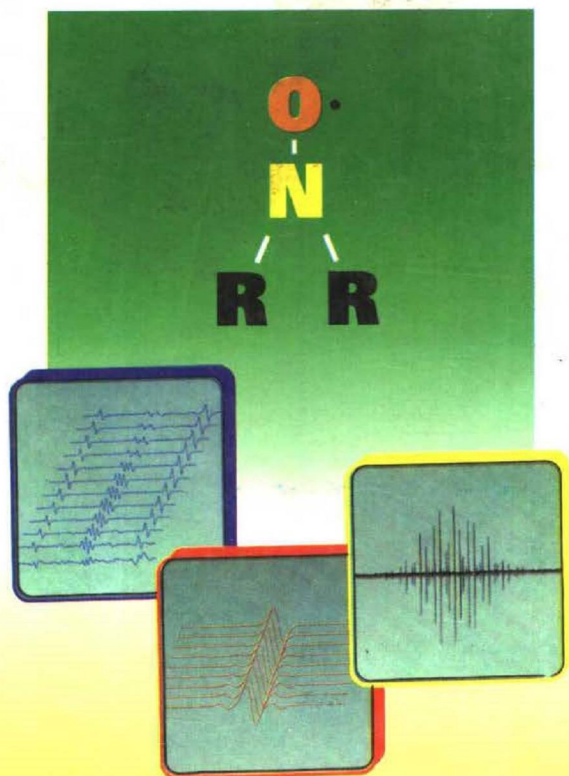


Studies on The Problems of Physical Organic Chemistry



物理有机化学 问题研究

王玉琨 著



陕西科学技术出版社

物理有机化学

问 题 研 究

Studies on The Problems of
Physical Organic Chemistry

王 玉 琨 著

陕西科学技术出版社

(陕)新登字第 002 号

物理有机化学问题研究

王玉琨 著

陕西科学技术出版社出版发行

(西安北大街 131 号)

西北工业大学印刷厂印刷

850 毫米×1168 毫米 1/32 开本 11.75 印张 28.5 万字

1998 年 5 月第 1 版 1998 年 5 月第 1 次印刷

印数: 1—500

ISBN 7—5369—2846—7/O · 98

定 价: 28.00 元

前言

物理有机化学已经成为化学学科中将合成化学与特殊物理技术相结合研究一些特殊问题的学科分支了。物理有机化学将化学中有关键、结构与性质、反应活性及动态学方面的理论,与量子力学、统计力学及现代数学的理论方法相结合,采用现代物理技术,如核磁共振、顺磁共振、光电子谱、电子能谱、拉曼光谱、X射线衍射、俄歇谱、微微秒级光谱技术及闪光光解技术,并结合现代计算机技术处理信号和谱图,研究物质的分子结构、性质、反应途径、中间体、过渡态及反应速率,探讨介质效应和一定结构环境中的反应性,涉及气相、溶液、晶体、夹层与包结物、液晶及胶束等系统。可见物理有机化学研究领域宽阔,还与其它学科如有机金属化学、生物化学、工业化学诸多领域交叉渗透、协同发展。

本书主要内容涉及作者多年来在物理有机化学领域的研究成果,有理论、方法及技术研究,有合成、分析鉴定、动力学研究,探讨了自由基、离子、分子的结构与性质,分子间相互作用及与溶剂效应有关的诸多物理有机化学热点问题。

全书共分三篇十一章。第一篇共两章,对作为本书所研究的物理有机化学问题的重要理论基础的有机分子轨道理论和电子自旋共振原理作了扼要介绍。

第二篇物理有机化学问题是本书的主要部分,共分四章。分别对稳定氮氧自由基的分子结构、电子结构、化

前言

学稳定性、物理化学性质和取代基效应进行了详细论述，讨论了溶剂效应与取代基的关系，探讨了溶剂分子及离子与自由基分子相互作用，提出了研究溶剂效应的实验指标。对活性氧中的超氧负离子基的产生、稳定性、捕获及反应进行了系统研究。还对单晶各向异性、絮凝动态过程等重要的物理化学现象进行深入研究。

第三篇分五章对溶剂效应与自由基分子结构的关系研究中涉及的诸多问题作了较详细介绍。

物理有机化学问题研究曾得到中国科学技术大学现代化学系刘有成教授、兰州大学化学系刘中立教授的指导。

参加本书研究工作的有刘有成、刘中立、王玉琨、刘庆彬、刘存英、汪秀智、李笃等。吴宜珍、江怡、程金龙、陈伟、陈平、刘佩琪、孔素玲、黄殿群、卫文华、潘建刚、柴文、陈能煜、陈宁等在分析测试中作了大量工作。全书由王玉琨统编、定稿。由于作者水平所限，书中疏漏、错误之处在所难免，敬请读者批评、指正。

对关心、支持和帮助使研究工作顺利进行，本书得以顺利出版的单位和个人表示谢意。

作 者

1998年2月于西安

Introduction

Researching the problems in chemistry by means of the modern experimental technologies of physical instruments, nowadays, physical organic chemistry is becoming one of the most active and important research fields in chemistry. The main intent has been to aim this book toward the level of the graduate student, that is a level of understanding which can include readers from chemically oriented to the physically oriented background. The attention of this book focused on some interesting problems in physical organic chemistry recent years, such as nitroxide and superoxide anion radicals, molecular electronic structure, solvent effects, etc.

The book is arranged so that a cover to cover reading should smoothly develop the necessary theory and background preceding the problems discussed to follow.

The first two chapters are primarily theoretical. They begin with the theory of quantum chemistry and then lead into detailed theoretical discussions of organic molecular orbital methods. Then the theoretical aspects and the instrumental methods of electron spin resonance (ESR) are covered. These backgrounds have constantly found applications to the problems of physical organic chemistry.

A special section is included on the problems of physical organic chemistry, which is the main part of the book. In chapter 3 discussions have been focused on the molecular electronic structure and properties of piperidine nitroxides and their derivatives. Then the 4-substituent effects of piperidine nitroxides have been studied detailed in chapter 4. In the following chapter solvent effects and microenvironmental effects have been discussed more detailed. The last chapter of this section covers the superoxide, its yielding methods, reactivities in aqueous solutions and in non-water solutions, and the reactions with quercetin.

The third section is devoted to an integrated coverage of the relationships between solvent effects and molecular structure of compounds used as probes.

It would be impossible to acknowledge adequately all the persons who worked with me or hepled me. Nevertheless certain persons have influenced and inspired me to a special degree and deserve my explicit thanks: Dr. Professor Liu Youcheng (Science and Technology University of China), Professor Liu Zhongli (Lanzhou University).

As always, I shall welcome comments from readers and try to correct all the mistakes that they will find.

第 1 篇 研究自由基分子电子结构的重要理论

第 1 章 有机分子轨道理论

- [3] 1.1 分子哈密顿算符
- [4] 1.2 Born-Oppenheimer 近似
- [6] 1.3 Hartree 自洽场方法
- [9] 1.4 轨道近似
- [10] 1.5 电子自旋与旋轨轨道
- [12] 1.6 Pauli 原理与 Slater 行列式
- [14] 1.7 定态微扰论
- [17] 1.8 变分法
- [20] 1.9 Hartree-Fock 方程
- [28] 1.10 闭壳层系统的 LCAO 分子轨道
- [31] 1.11 HMO 和 EHMO 理论
- [35] 1.12 Pople-Pariser-Parr (PPP) 分子轨道理论
- [39] 1.13 CNDO 法
- [43] 1.14 开壳层系统自洽场理论
- [50] 1.15 开壳层系统半经验自洽场方法
- [57] 1.16 从头算方法
- [63] 1.17 前线轨道理论在有机化学中的应用

第 2 章 电子自旋共振基本原理

- [76] 2.1 引言
- [78] 2.2 顺磁性物质
- [79] 2.3 磁矩与磁场的相互作用
- [82] 2.4 ESR 共振条件
- [85] 2.5 弛豫现象
- [87] 2.6 自旋-晶格弛豫
- [90] 2.7 自旋-自旋弛豫

目

录

- [92] 2. 8 ESR 谱线增宽效应
- [93] 2. 9 ESR 线型
- [98] 2. 10 ESR 谱线宽
- [100] 2. 11 ESR 谱线强度与自旋浓度测定
- [101] 2. 12 ESR g 因子
- [106] 2. 13 超精细耦合
- [113] 2. 14 ESR 超精细分裂

第 2 篇 物理有机化学问题

第 3 章 一些氮氧自由基及其衍生物的分子结构和性质

- [123] 3. 1 TMHPO 自由基的分子结构
- [131] 3. 2 吡啶氮氧自由基及衍生物的性质
- [151] 3. 3 TMHPO 自由基各向异性测定
- [153] 3. 4 TMHPNOH 的性质和絮凝
- [162] 3. 5 聚合物光稳定剂
- [168] 3. 6 t -BBNO 自由基 ESR 谱特征

第 4 章 吡啶氮氧自由基 4-位取代基效应

- [175] 4. 1 4-位取代基对分子构象的影响
- [192] 4. 2 溶剂效应与 4-位取代基的关系

第 5 章 氮氧自由基的溶剂效应和微环境效应

- [198] 5. 1 二元混合溶剂体系的溶剂效应
- [206] 5. 2 溶剂极性经验参数
- [214] 5. 3 溶剂与吡啶氮氧自由基分子间的相互作用
- [224] 5. 4 离子静电场对吡啶氮氧自由基 ESR 超精细分裂的影响

- [233] 5.5 氮氧自由基微环境效应的几种机制
 [242] 5.6 微环境对氮氧自由基各向同性 g 因子的影响
 [252] 5.7 拖尾自由基在胶束中的定位

第6章 超氧负离子基及其反应

- [261] 6.1 无水乙腈中超氧负离子基的产生及稳定性
 [269] 6.2 非水溶剂中超氧负离子基与槲皮素的反应
 [277] 6.3 水溶液中 O_2^- 的产生及自旋捕获
 [284] 6.4 含邻酚结构化合物的氧化反应
 [292] 6.5 活性氧

第3篇 溶剂效应与自由基分子结构的关系

绪言

第7章 吡啶氮氧自由基的分子结构与性质

- [305] 7.1 分子结构
 [309] 7.2 电子结构
 [312] 7.3 若干物理化学数据
 [313] 7.4 自由基固体样品的 ESR 谱

第8章 氮氧自由基溶液 ESR 谱的一般特征

- [319] 8.1 ESR 谱特征参量
 [320] 8.2 溶液中氮氧自由基 ESR 谱的特点
 [322] 8.3 浓度效应
 [323] 8.4 温度效应
 [324] 8.5 分子结构对超精细分裂的影响
 [325] 8.6 氮氧自由基超精细分裂常数的定量计算

第9章 氮氧自由基溶剂效应的实验现象

- [327] 9.1 紫外-可见光谱和 ^1H NMR 化学位移
- [328] 9.2 氮氧自由基超精细分裂常数 a_N 随溶剂极性的变化
- [332] 9.3 4-位取代基对 ESR a_N 的影响
- [333] 9.4 4-位取代的吡啶氮氧自由基的溶剂效应
- [336] 9.5 自由基电子结构与溶剂效应
- [338] 9.6 g 值随溶剂极性的变化

第10章 吡啶氮氧自由基 ESR a_N 值随溶剂极性增大而增加的解释

- [340] 10.1 定性解释
- [341] 10.2 极化机理
- [341] 10.3 微扰分子轨道解释
- [344] 10.4 反应场模型
- [345] 10.5 吡啶氮氧自由基与溶剂分子的相互作用对 ESR a_N 的影响
- [345] 10.6 研究溶剂化现象的实验

第11章 二元混合溶剂系中氮氧自由基的溶剂效应

- [347] 11.1 二元系中溶剂效应的实验现象
- [351] 11.2 二元混合溶剂系中吡啶氮氧自由基的优先溶剂化
- [353] 11.3 优先溶剂化的解释
- [356] 11.4 二元系中氮氧自由基 ESR a_N 值与其它溶剂极性经验参数的关系

主要参考文献

目 录

第1篇

研究自由基分子电子结构 的重要理论

原书空白

第1章

有机分子轨道理论

1.1 分子哈密顿算符

量子化学中为了书写和计算方便，常采用原子单位制，其中令

电子质量 $m_e=1$

电子电荷 $e=1$

常数 $\frac{h}{2\pi}=\hbar=1$

采用原子单位制，长度以 a_0 （玻尔半径）为单位， $1a_0=0.52918 \times 10^{-10} \text{ m}$ ；能量以 Eh 为单位， $1\text{Eh}=e^2/a_0 \approx 27.212 \text{ eV}$ 。

在非相对论近似下，不考虑电子自旋时，对于有 m 个核和 n 个电子的分子，采用原子单位制。

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^m \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^m \frac{z_k}{r_{ik}} \\ & + \sum_{k < l}^m \frac{z_k z_l}{R_{kl}} + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (1.1.1)$$

这里下标 k, l 标记核。 i, j 标记电子。式中全部核和电子的坐标都是质心坐标系中的坐标。各项的意义依次为核动能 (M_k 为原子单位制表示的第 k 个核的质量)、电子动能、核-电子吸引势、核-核排斥势和电子-电子排斥势。于是严格的 Schrödinger 方程可写

为

$$\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (1.1.2)$$

式中 E 是分子总能量；波函数 ψ 与电子坐标 r 及核坐标 R 有关。

原子可以看成质心相对静止的系统，而总能量即电子总能量。分子则不然，分子包括电子的运动及骨架的振动与转动的结合。因此要精确求解包含 $3(m+n)$ 个变量的偏微分方程几乎是不可能的。为了使问题简化，则须引入某些假设。

1.2 Born-Oppenheimer 近似

由于核和电子的相互作用十分复杂。要解波动方程不作许多近似是不可能的。首先可以近似地把电子的运动和分子的平动、转动和核的振动分开。

Born-Oppenheimer 指出，Schrödinger 方程的解可以展开为函数 $f(M^{-\frac{1}{4}})$ 的级数 (M 是核的平均质量)，如果 $f(M^{-\frac{1}{4}}) \ll 1$ ，则可求一组固定核位置的波动方程的解作为方程 (1.1.2) 的近似解。

显然由于核的质量比电子质量大得多，所以核的运动与电子运动比就慢得多。在核振动和转动的过程中可以认为核的运动只构成对系统的微扰。按 Born-Oppenheimer 近似，分子的总波函数可写成

$$\Psi(r, R) = \Psi_R(r)\Phi(R) \quad (1.2.1)$$

其中 $\Psi_R(r)$ 为相对于固定核位置的电子波函数。它只决定电子的量子态，并以核坐标 (R) 为参量，而与核的量子态无关。 $\Phi(R)$ 是核坐标的波函数。它描述在电子势场中的转动和振动。

于是 (1.1.1) 式所示的哈密顿算符可重写为

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{h} + \hat{V} \quad (1.2.2)$$

其中 $\hat{T}_R$ 是核动能算符； $\hat{V}$ 是包括核排斥和电子排斥的势能算符。

$$\hat{h} = \sum_i \hat{h}_i = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{z_k}{r_{ki}} \right) \quad (1.2.3)$$

算符 $\hat{h} + \hat{V}$ 称为电子算符并假定它满足 Schrödinger 方程

$$(\hat{h} + \hat{V})\Psi_R(r) = E'(R)\Psi_R(r) \quad (1.2.4)$$

当核坐标固定时, $E'(R)$ 是在 m 个固定核的势场中运动的 n 个电子的能量加上 m 个固定的核间的排斥能。因此称为固定核近似下的分子能量。对某一电子量子态最稳定的构型, 是使 $E'(R)$ 取最小值的核间距。对于电子基态, $E'(R)$ 取最小值的核间距就是通常所说的平衡核间距。

在 (1.1.1) 式中, 核排斥项 $\sum_{k < l} \frac{z_k z_l}{R_{kl}}$ 与电子坐标无关。因此对一组确定的核坐标, 可以将核排斥能作为常数, 由此得不包括核排斥项的电子波动方程

$$\left[-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k,i} \frac{z_k}{r_{ki}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi_R(r) = E(R) \Psi_R(r) \quad (1.2.5)$$

其中 $E(R)$ 是不包括核排斥能的电子总能量。

在 Born-Oppenheimer 近似下, 双原子分子的 $E'(R)$ 对核间距 R 作图得势能曲线见图 1.2.1。

对于更复杂的分子, 则可以画出能量依赖于分子构型的势能面和超面。

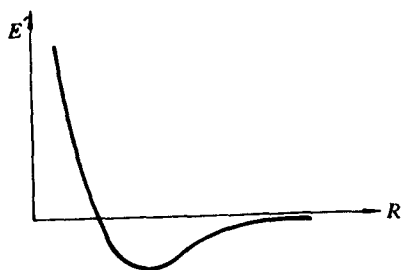


图 1.2.1 双原子分子势能曲线示意图

1.3 Hartree 自洽场方法

在 Born-Oppenheimer 近似下, 把问题归结为计算运动于一个或多个核势场中 n 个电子集合的波函数和能量, 即求解方程 (1.2.5), 于是哈密顿算符可写为

$$\hat{H} = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_{k,i} \frac{z_k}{r_{ki}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.3.1)$$

式中第一个求和表示电子动能; 第二个求和表示核对电子的吸引势能; 第三个求和则是电子-电子排斥势。

$$\text{令} \quad \hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{z_k}{r_{ki}} \quad (1.3.2)$$

它只与电子 i 的坐标有关。则 (1.3.1) 式可重写为

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.3.3)$$

如果此式中电子排斥项可以忽略, 则系统的 Schrödinger 方程

$$\hat{H}' \Psi' = E' \Psi' \quad (\text{加撇表示忽略了电子排斥}) \quad (1.3.4)$$

易于分离变量, 即本来是一个 $3n$ 个变量的方程 (1.3.4) 可化为一组等价的 n 个三变量方程。

$$\hat{H}'_i \psi_i = E'_i \psi_i \quad (\text{其中 } \hat{H}'_i = \hat{h}_i) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1.3.5)$$

这些单电子方程易于求解, 方程 (1.3.4) 的解在忽略电子相关的情况下 (见 1.4 节) 为

$$\left. \begin{aligned} \Psi' &= \prod_i \psi_i \\ E' &= \sum_i E'_i \end{aligned} \right\} \quad (1.3.6)$$

但是略去原子及分子中电子间排斥是不允许的。因为这种作用决不是很小。如苯分子电子间总排斥能约 1 keV/mol 或 $8.4 \times 10^4 \text{ kJ/mol}$ 。