

化学反应对称规则

轨道拓扑学和基元过程

〔英〕R. G. 皮尔逊 著

科学出版社

化学反应对称规则

轨道拓扑学和基元过程

〔美〕R. G. 皮尔逊 著

石宝林 封继康 李志儒 译

赵学庄 校

科学出版社

1986

内 容 简 介

本书是在分子轨道理论、群论和光谱学的基础上,主要以分子的对称性和分子轨道几何图象的拓扑性质为依据,系统讨论化学反应规律的一部专著。

全书共分六章。前三章侧重阐明理论基础,兼顾一些简单分子问题;第四和第五章分别讨论简单分子和复杂分子的反应机理;第六章主要探讨激发态分子的结构特点、化学性能及其反应规律等问题。

本书可供高等院校化学专业学生、研究生、教师和科研技术人员参考。

Ralph G. Pearson

SYMMETRY RULES FOR CHEMICAL REACTIONS

Orbital Topology and Elementary Processes

Wiley, 1976

化 学 反 应 对 称 规 则

轨道拓扑学和基元过程

[美] R. G. 皮尔逊 著

石宝林 封继康 李志儒 译

赵学庄 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

*

1986 年 7 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1986 年 7 月第一次印刷 印张: 17 7/8

印数: 0001—5,100 字数: 473,000

统一书号: 13031·3236

本社书号: 4091·13—4

定价: 5.00 元

序 言

本书试图对一个已知反应途径可能具有大的活化能(被禁阻的)还是小的活化能(被允许的)的判定方法,进行详细的论述。所用的方法常常取决于一个或多个对称元素的存在,这些元素对特定的反应途径从反应物到产物是始终保持着的。但是这些规则也可以在更一般的拓扑性质的基础上建立。

这些结果是与基于对称性求得的光谱跃迁的选择定则相一致的。当存在对称性时,利用群论可以进行十分严格的论述。如果不存在对称性,虽然不能进行那么严格的论述,但也不至于完全否定。

希望本书对那些关心化学反应机理的化学工作者(以及其他读者)有所裨益。全书采用分子轨道(MO)方法,因为看来它是目前讨论分子结构、化学键、化学键的变化以及分子的激发电子态的最有效方法。假定读者已经具备了分子轨道理论、群论和光谱学的初步知识,故对这些问题只作简单的回顾。

除了分子轨道的对称性质外,轨道的能量也是重要的。因此以一定的篇幅对如何从理论上和实验方法上来确定能量问题作了专门的讨论。

本书的大量篇幅都提供了各种课题的一系列应用练习。其目的至少应当使读者熟悉比简单双原子分子更复杂的分子的价壳层分子轨道的形状和性质,使他们了解如何从这些分子轨道导出分子的几何构型、化学反应的种类以及应用的反应机理。前线轨道(最高占据轨道 HOMO 和最低空轨道 LUMO)所起的关键性(但不是唯一的)作用也给予了重视。

我很抱歉,因为书中还是采用象 kcal/mol 和 Å 这样的单位而

未用 IUPAC¹⁾ 推荐的单位。这首先是因为前者已经用惯了,还由于我与许多其他化学家都更喜欢用这些单位,所以没有把它们改过来。熵的单位(它只出现两四处)是 cal/mol deg.

(以下从略)

R. G. 皮尔逊

1976 年 3 月

1) IUPAC 为国际理论与应用化学联合会的缩写——译者注。

目 录

第一章 化学反应的选择定则.....	1
§ 1.1 群论的应用	2
§ 1.2 势能面	6
§ 1.3 微扰理论的应用: Jahn-Teller 效应.....	13
§ 1.4 二级 Jahn-Teller 效应	18
§ 1.5 分子轨道理论	26
§ 1.6 分子轨道和反应途径	34
§ 1.7 状态和轨道相关	35
§ 1.8 双原子分子的反应	54
§ 1.9 键的对称规则	69
§ 1.10 反应坐标的预测	74
§ 1.11 Jahn-Teller 现象	78
§ 1.12 对力常数的进一步讨论	84
参考文献	87
第二章 其它基于对称性的规则.....	92
§ 2.1 拓扑学见解	94
§ 2.2 价键方法	108
§ 2.3 微扰理论的其它应用	111
§ 2.4 基于过渡态稳定性的方法	121
§ 2.5 对称规则的有效性	127
§ 2.6 活化能的估算	134
§ 2.7 影响速率的其它因素	142
§ 2.8 微观可逆性原理	153
参考文献	156
第三章 简单分子的分子轨道和形状.....	160
§ 3.1 XY_n 型分子的结构.....	162
§ 3.2 XY_2 型和 XY_4 型分子的结构.....	177

§ 3.3	XY_3 型分子的结构	195
§ 3.4	XY_6 型分子	203
§ 3.5	XY_7 和 XY_8 型分子	209
§ 3.6	X_2Y_2 型分子	212
§ 3.7	X_2Y_4 型分子	217
§ 3.8	X_2Y_6 型分子	222
§ 3.9	HXY , H_2XY 和 HXY_2 型分子	226
§ 3.10	共轭体系	228
§ 3.11	配位体的几何构型	236
§ 3.12	关于分子轨道的某些评论	241
	参考文献	247
第四章	简单分子的反应机理	254
§ 4.1	最小运动原理	254
§ 4.2	多面体重排	261
§ 4.3	离解反应	266
§ 4.4	XY_3 型分子的离解	276
§ 4.5	氧化加成反应	286
§ 4.6	亲电试剂和亲核试剂对简单分子的加成	301
§ 4.7	XY_3 型分子的反应	304
§ 4.8	XY_4 型分子的反应	308
§ 4.9	XY_5 型分子的反应	329
§ 4.10	XY_6 型分子的反应	332
§ 4.11	X_2Y_2 型分子的反应	335
§ 4.12	各种各样的加成反应	348
	参考文献	356
第五章	较复杂反应的机理	363
§ 5.1	若干环加成反应	364
§ 5.2	若干开环反应	378
§ 5.3	简单的开环	384
§ 5.4	若干 σ 迁移反应	397
§ 5.5	有机金属化合物的某些反应	407
§ 5.6	氧化加成反应	414
§ 5.7	配位体迁移反应	422

§ 5.8 氧化环化反应和其它环化反应	432
§ 5.9 某些催化反应的机理	440
§ 5.10 某些氧化还原反应	449
参考文献	453
第六章 光化反应	461
§ 6.1 非绝热过程	467
§ 6.2 微扰理论的应用	472
§ 6.3 相关图	476
§ 6.4 电子激发态的分子结构	485
§ 6.5 若干光化反应	500
§ 6.6 金属络合物的光化学	522
§ 6.7 活化能的分配	529
参考文献	537
作者索引	543
内容索引	559

第一章 化学反应的选择定则

“对称性”(symmetry)一词来源于希腊文 *synmetron*, 即同时量度之意。其含意是, 要想看到对称性就需考虑两个或更多的事物。这在一定意义上可以理解为两个或更多个事物是相同的, 如我们身体的左右两侧, 或者就一个统一体来说, 其相对比例是适当的, 如头和躯干的大小有适当的比例。人们对于对称性有很大的兴趣, 因为它与我们关于美的观念密切相关。不对称的事物显得难看, 除非能看到其更深刻的内在规律性图象, 从而再现对称性。

在物理科学中我们也在很大程度上依靠对称性, 即在次序、图形和规律性的认识上, 显然, 如果不存在这种次序, 要想了解自然是不可能的。事实上, 每当我们逐渐了解某些自然现象时, 就是因为已经通过某种途径觉察到了其中所包含的对称性。

Heisenberg 曾经说: “物理学家从数学家那里学会了由问题的对称规则产生守恒定律。我们知道的物理学中的所有守恒定律——能量守恒、动量守恒、角动量守恒等——都是根据自然规律中的基本对称性而建立的”。

例如, 空间的对称性即一切坐标系的等价性导致了动量守恒。时间的对称性导致了能量守恒。角动量守恒则依赖于空间转动的均匀性。在量子力学术语中, 我们发现任何一个用 A 表示的力学量, 如果服从等式 $HA = AH$, 则是一个运动不变量而守恒。 A 可以是一个算符 (如 $\frac{\partial}{\partial x}$), 或是一种操作的结果, 如两个粒子的交换。 H 是 Hamilton 算符。如果 $HA = AH$, 我们就说 A 和 H 对易, 这是对称性的一种类型。

在科学研究中, 一般经验表明, 若能较早地找到尽可能多的对称性, 将使问题很快得到解决。确实在很多情况下, 如果我们能找

出全部对称性,就有可能得到一个直接解,但不是完全解. 对称性的论证有一个很大的优点,那就是由它得到的结论往往是很准确的,即是一种很肯定的“是”或“非”的回答. 当然,这同时也意味着回答得不够详细.

§ 1.1 群论的应用

幸运的是,一种能够使我们精确并完整地应用对称性质的数学工具已经发展起来,这就是群论. 现代的化学工作者通常应该在这个领域有一定的训练. 我们假定读者对群论已经有所了解. 同样地,我们也假定读者具备初等量子力学和基本分子轨道理论的知识. 对于那些需要复习这些知识的读者,可查阅本章最后列入的参考文献.

在化学上我们还关心晶格中格点堆积的对称性,应用空间群理论很容易做到这一点. 如果不充分应用对称性质,则作为测定固体物质结构常规方法的X射线晶体学的发展是不可能的.

通常化学家更关心的是分子几何形状的对称性,例如甲烷分子的正四面体结构. 在这里所用的数学工具是点群理论. 分子中各原子核用一点集合来代表,它们在各种对称操作作用下相互交换. 每个分子都属于某个点群,如 C_{3v} , T_d , O_h 等. 每个点群以其具有的对称元素的种类和数目来表征.

对于每个对称元素(对称面、真轴、非真轴和对称中心),有一个对应的对称操作. 这些对称操作构成群. 每个群是进一步通过与它有关的对称类的数目和类型来表征的. 如果一个事物或函数真的存在对称性,则它一定可以分解成这些不同的对称类. 这些事物或函数称为群表示的基. 这些对称类由一定的不可约表示来定义.

把点群理论用于分子的性质时,就能得到若干重要的普遍性结论. 为此,人们必须引用波函数 Ψ_i 的对称性质, Ψ_i 是 Schrödinger 方程

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (1)$$

的解,这里 H 是分子的 Hamilton 算符. 存在一系列的波函数(即本征函数) Ψ_i 和一系列相对应的能量值(即本征值) E_i . Ψ_0 和 E_0 代表基态的值.

现在可以证明,群的对称操作作用于分子波函数的结果则产生点群的不可约表示. 其逆命题就是 Wigner 定理,该定理说,分子体系的所有本征函数都属于群的某一个对称类.

这个重要的结果适用于分子的精确波函数,但它直接包含了这样的限制,即要建立满意的近似波函数就应使它们也属于各种不同的对称类. 尤其是,原子轨道线性组合(LCAO)的分子轨道也要受到这种限制. 每一个分子轨道 φ_i 满足方程

$$h\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (2)$$

式中 h 是包含一个平均电子间势能项的单电子算符. 于是,每一个 φ_i 必须是一个有适当对称性的轨道.

因为每个分子轨道都是原子轨道的线性组合,故各个原子轨道(AO)的系数强烈地甚至完全由对称性决定. 如果已知一个分子轨道,则利用对称算符通常能投影出其它的分子轨道. 当然,所用的原子轨道基集合愈大,则仅由对称性决定的分子轨道就愈不完全. 另外,分子的对称性愈差,则由此规定的分子轨道也愈不完全.

某些近似的化学键理论,一方面惊人地简单,同时却取得了惊人的成功. 最有名的是有机化学中 π 电子的 Hückel 理论,以及无机化学中 d 电子的晶体场理论. 二者都只考虑极少的原子轨道,并且只考虑具有某些对称元素的分子. 显然,这些理论之所以如此成功是因为广泛应用对称性来确定所形成的分子轨道性质的结果.

分子的总波函数 Ψ_{tot} 与核的运动和电子的运动都有关. 按照 Born-Oppenheimer 近似,一般可以分离成两类运动,从而波函数可以表示成电子波函数 $\psi_i(r, R)$ 和振动波函数 $\chi_n(R)$ 的乘积.

1) 原书误为 Ψ_i ——译者注.

$$\Psi_{in} = \phi_i(r, R)\chi_n(R) \quad (3)$$

大写字母 R 代表核的位置,而小写的 r 则代表电子的位置。

Ψ_{in} 的对称性则是 ϕ_i 和 χ_n 的对称性的乘积,而后者在振动基态时总是全对称的(在分子的所有对称操作作用下不变)。因此适当的对称性就是由 $\phi_i(r, R)$ 所确定的电子态的对称性。这种状态用一个假定其中核的位置不变而电子的位置则迅速变化的波函数来描写。但是, ϕ_i 依赖于参量 R 。

光谱跃迁的强度决定于跃迁矩

$$\langle P \rangle_{if} = \int \Psi_i P \Psi_f d\tau \quad (4)$$

式中 P 是在状态 i 和 f 之间引起跃迁的微扰。通常 P 是偶极算符,其对称性和直角坐标 x, y, z 相同。在 Raman 光谱中,具有 R_x, R_y , 和 R_z 对称性的四极算符很重要,这里 R_x 代表绕 x 轴旋转,其余类推。

(4)式的积分遍及电子坐标和核坐标的全部变化范围,这使我们有可能应用群论的一般结果。为了使结果不为零,(4)式中的被积函数必须是全对称的,否则,一部分空间的负贡献将同其对应的正贡献抵消,从而使积分等于零。

这意味着, Ψ_i, P 和 Ψ_f 的直积必须包含全对称表示。这可写为

$$\Gamma_{\Psi_i} \times \Gamma_{\Psi_f} \subset \Gamma_P \quad (5)$$

式中 Γ 代表每个函数所属的对称类而 $\subset$ 读作“必须包含”。对于 0—0 跃迁(基振动态),它变为

$$\Gamma_{\phi_i} \times \Gamma_{\phi_f} \subset \Gamma_P \quad (6)$$

这是通常从一个电子态到另一个电子态跃迁的选择定则。应当指出,对于允许的跃迁,两个状态还必须具有相同的自旋多重度。

在分子轨道理论中,电子的跃迁几乎总是指一个电子从原来的占据轨道跃迁到一个空(或半空)轨道。此时(6)式成为

$$\Gamma_{\phi_i} \times \Gamma_{\phi_f} \subset \Gamma_P \quad (7)$$

下面我们考虑相同电子态中不同振动能级之间的跃迁,即红

外和 Raman 光谱。其选择定则除改用 χ_i 和 χ_f 外都与 (6) 或 (7) 式相同。如前所述, 每一个振动波函数必定属于该分子所属点群的一个对称类。特别是振动能级的第一激发态 ($\nu = 1$) 具有相应于振动本身的核运动的对称性。

分子的各种振动方式的性质对于我们来说是重要的。如果考虑的是分子中所有核的全部可能的运动, 则通常可以分解成整个分子的平动 (3 个自由度), 分子围绕质量中心的转动 (3 或 2 个自由度) 以及内部各个核的相对运动 ($3n - 5$ 或 $3n - 6$ 个自由度, 这里 n 是分子中原子的数目)。当分子处于其平衡构型时, 这些内部运动相应于分子的振动方式。每一个运动方式都能严格地划分为属于分子所属点群的某一个对称类。

我们对分子的平动和转动没有多大的兴趣。这两种运动相应于固定核的相对位置而与体系的势能 E 或波函数 ψ 的任何改变无关。但分子的振动运动则与这些量的改变相关。而且, 如果继续进一步振动造成核的位置改变, 就相应于分子发生可能的化学反应。

如果已知分子的组成及其几何构型, 则每个对称类型的振动数目就完全确定了。但是, 要准确地决定每一个振动对应于一种怎样的核运动还是一项困难的工作。这些核的运动沿着简正坐标进行, 并且由分子的构造和势能函数 (未知的) 所决定。但是, 还要定义什么是对称坐标。它们只不过是各核位移的对称性匹配的线性组合 (SALC)。对它们的选择可以有多种方式。通常是采用等价键的键长或键角的 SALC。

可以用分子的势场使同类的对称坐标互相混合形成简正坐标。但是, 这只有在此势场对应于每个简正坐标是 (至少近似是) 谐振子的势场时才可能。这意味着, 在坐标值等于零时能量必须有极小值。在核作任意排列的情况下, 这个条件不一定满足。于是, 对称坐标作为一个完全集合存在, 但是简正坐标则不是。

无论我们认为核的运动是对应于对称坐标的变化还是分子的实际振动都不是很重要的。有用的结论是, 所有可能的核运动都

可以分解为若干运动的集合,每一集合都具有一定的对称性标记。如果我们将反应坐标定义为分子发生异构化或分解时核位置变化的集合,则反应坐标也将有一定的对称性。在通常情况下,它是某一类对称性,在少数情况下,它可能是两类不同对称性的混合。

当考虑相互作用的两个或多个分子时,上述论证也成立。这时形成一个属于一定点群的超分子 (supermolecule), 而且其核运动具有完备的既定对称性。当然,任何一个分子或离子的点群只有在核间坐标值一定时才有定义。一个微小运动可以使其从一个点群变到另一个点群。但是,我们可以逐点地随之而变,有时键角和键长发生很大变化而不改变点群。除了在明确定义的限制情况下,一个全对称的振动方式具有不改变点群的性质。

§ 1.2 势 能 面

分子的总能量 E 包括电子和核的势能和动能,还包括少量的磁能。电子能和核的 Coulomb 能表示一种“势”能,核在其影响下进行振动。这个势能必须用 $3n - 5$ (或 $3n - 4$) 维空间中的一个 $3n - 6$ (对线型分子是 $3n - 5$) 维的超曲面来表示。分子的每一个电子态由其本身的超曲面来描述其特性。

通常我们只关心对应于基态的最低势能面。如果我们不断地移动一个分子(或几个分子)的核,则会碰到若干能量的极小值。这些极小值对应于反应物分子所能形成的几组异构体或反应产物。有时这样一个能量极小值可以对应于超曲面上所有核间坐标都有确定值的一个空穴。更经常的是极小值处于一个伸展到无穷远的长能谷中,这是因为这时某些原子已经离得相当远,以致再进一步远离也不会对能量发生影响。

反应机理的研究任务首先是必须揭露核怎样尽快地从一个能谷到另一个能谷。两个相邻的能谷之间有一条峰间通路。通路的顶端称为“鞍点”或“坳口”。在这一点上或非常靠近这一点的核的集合称为活化络合物。活化络合物可以说处于过渡态 (TS), 通过这个状态反应物转变为产物。

鞍点的能量通常要比谷底的能量高许多。这个能量差就是正反应和逆反应所必须克服的势垒。在扣除了反应物和活化络合物的零点振动能以后，活化络合物至少必须具有这么多额外的能量。

化学反应要通过一个势能面上的势垒才能发生的概念可追溯到 1915 年由 Marcelin 首先提出来的工作。包括 Evans 和 Polanyi, Pelzer 和 Wigner, 以及 London 在内的其他人在早期都作出了重要贡献。但是过渡态理论通常认为是 Eyring 发展起来的。《速率过程理论》第三章至今仍然是关于势能面和有效速率的最完整的讨论^[1]。

反应物分子或超分子只通过一个鞍点的反应称为一个“基元反应”。一个反应机理可以只包含一个基元过程，也可以有一系列这样的过程。只有一步的反应也称为“协同反应”。

决定基元反应速率的因素有三：

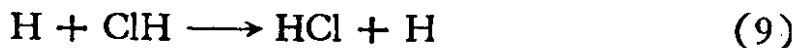
- (a) 势垒的高度，
- (b) 活化络合物的熵或几率，
- (c) 动态学效应¹⁾。

实验上反应速率用速率常数 k 表示，它可以有任何级，并且通常遵守 Arrhenius 关系式

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (8)$$

频率因子 A 决定于上述(b)和(c)，而 Arrhenius 活化能 E_a 则和势垒的高度密切相关(但并不相等)。

体系经历一个基元过程的实际途径或轨迹在多维空间中是难以直观地表示出来的。但是，若对反应过程加以若干限制，就可使问题大为简化。例如，图 1 表示下述反应势能的等高线



此处附加的限制是要求这三个原子在一条直线上。这时只有两个核间坐标 R_{HCl} 和 R_{ClH} 。

1) 详见第二章影响速率的其它因素，动态学部分——译者注。

在图 1 中用虚线表示从一个谷底经过鞍点到另一个谷底的一个特定的反应轨迹,这称为“反应坐标”,并定义为从基态反应物到活化络合物最小的能量途径。活化络合物是线型对称的分子 $\text{H}-\text{Cl}-\text{H}^\ddagger$ 。这样的分子处于稳定态时有四个振动方式。两个弯曲振动是简并的,并且属于 Π_u 类,一个对称伸缩振动属于 Σ_g , 一个非对称伸缩振动属于 Σ_u 。点群是 $D_{\infty h}$ 。

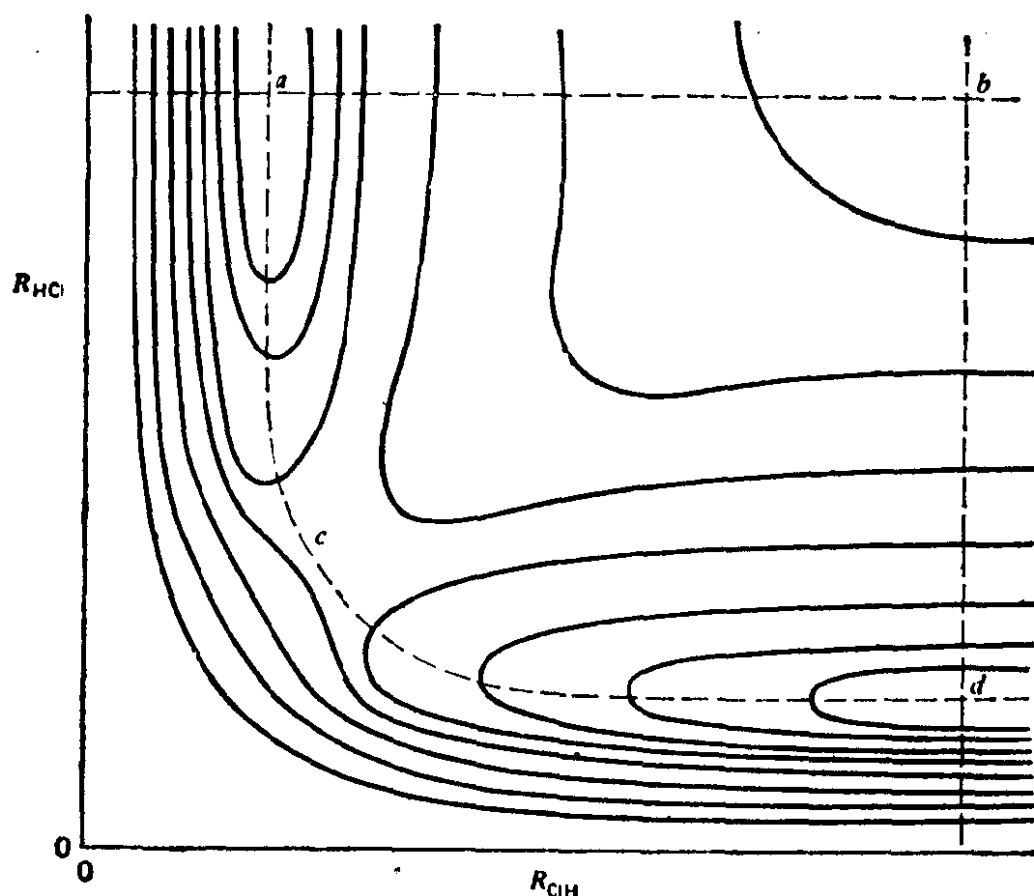


图 1 线型体系 HClH 的势能等高图。势能作为核间距的函数: a 和 d 是势能的极小值, b 是极大值, c 是鞍点

图 1 可以看出,反应坐标对应于稳定分子的非对称伸缩,所不同的是此运动不是谐运动,因为这相当于势能的极大值而不是极小值。对称伸缩可以看作是和反应坐标正交的运动。因为它存在着能量的极小值,所以这是一个真正的简正方式。两个弯曲方式由于我们最初的假设也存在着极小值。它们不能在我们的三维空

1) 原书误为 $\text{Cl}-\text{H}-\text{Cl}$ ——译者注。

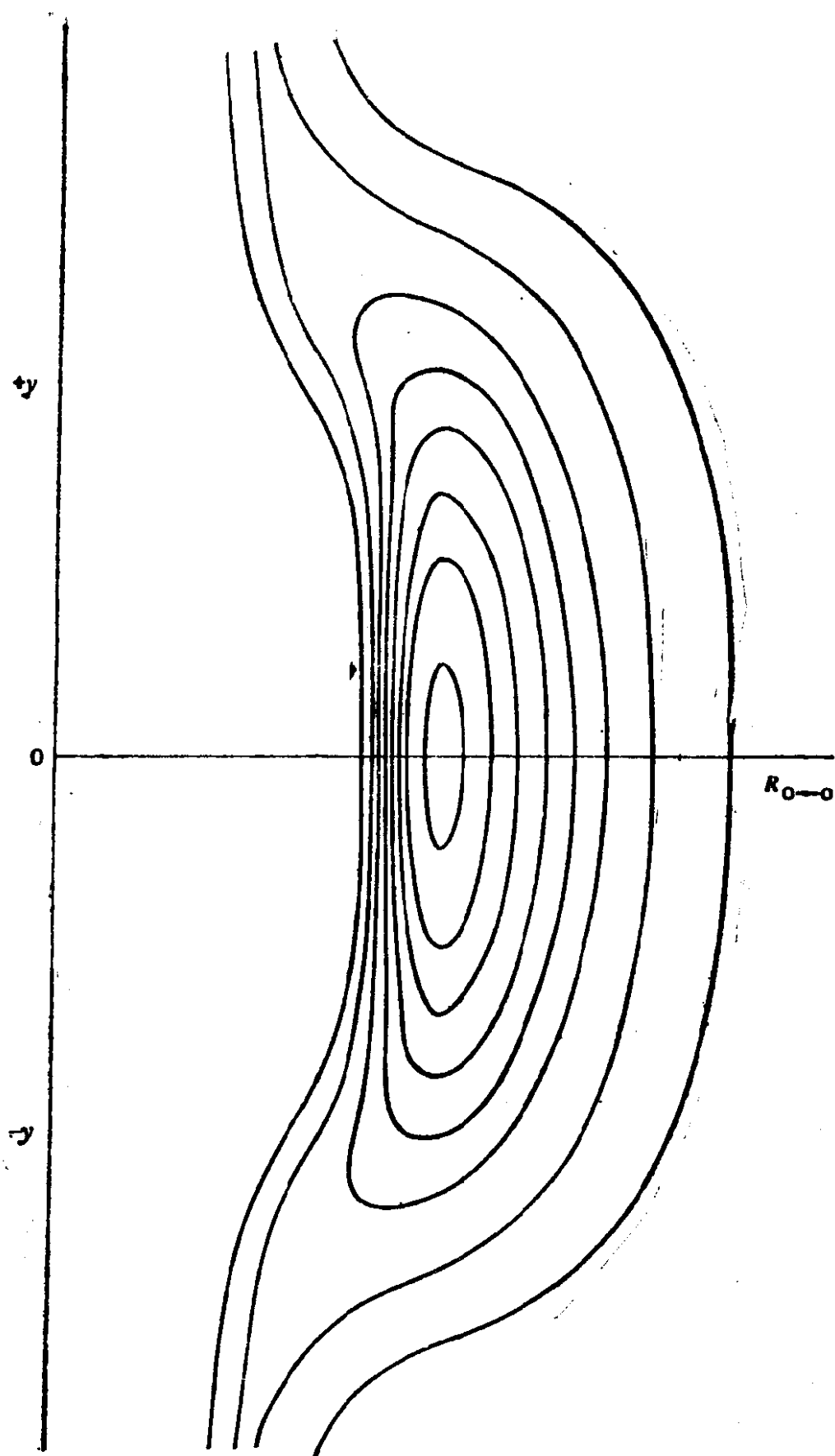


图2 线型对称分子(如 CO_2)的势能面;横坐标是O—O间的距离,纵坐标 y 代表C与O—O线的垂直距离(取自 G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol.3 Litton Educational Publishing, 1966. 经 Van Nostrand Reinhold Company 允许翻印)