

H
JDHXCS

近代化学丛书

量子有机化学

上

朱永 韩世纲 朱平仇 编著

上海科学技术出版社

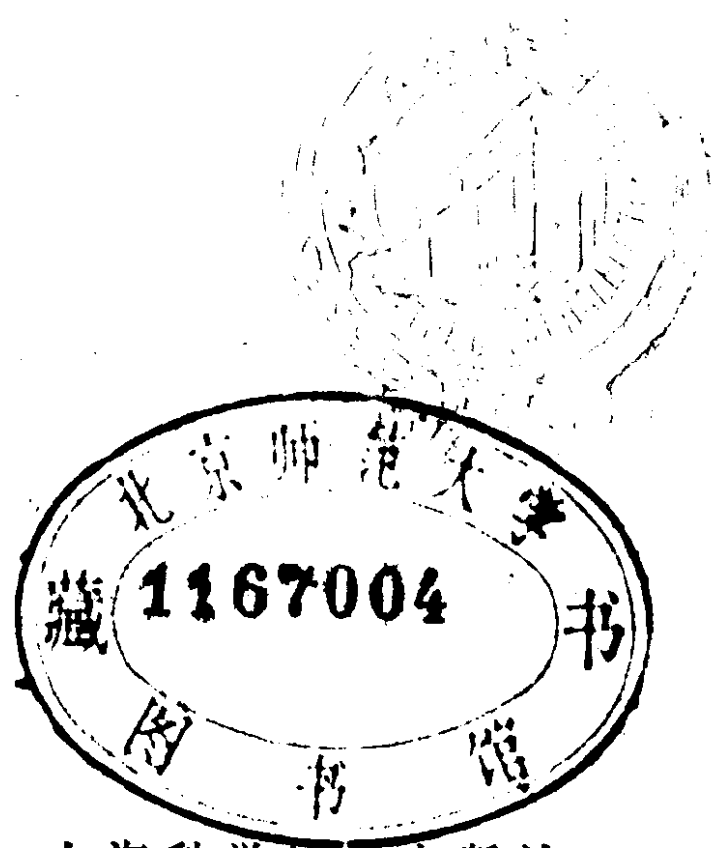
丁川/138/29

近代化学丛书

量子有机化学

上册

朱永 韩世纲 朱平仇 编著



上海科学技术出版社

内 容 简 介

本书主要介绍量子化学，特别是分子轨道法在近代有机化学中的应用。

全书分上、下二册，上册主要介绍分子轨道法的基础理论，下册主要介绍分子轨道法在有机反应中的应用。上册共分五章：顺次为导论，Hückel 分子轨道法 (HMO 法)，对称性和群论基础，HMO 法以外的半经验 MO 理论，微扰分子轨道法 (PMO 法) 及其应用。各章均尽量引用有机化学实例来帮助对基础理论的理解。

本书可作为高等学校有机化学和物理化学专业的高年级学生和研究生的教学参考书，也可供从事教学和科研人员参考。

近代化学丛书

量子有机化学

上册

朱永 韩世纲 朱平仇 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

发行所在上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 10.75 字数 284,000

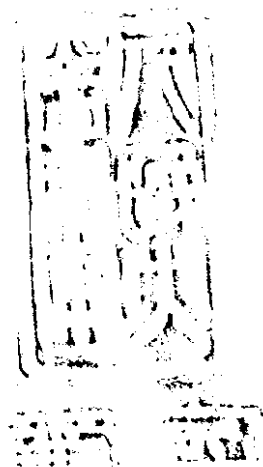
1983 年 11 月第 1 版 1983 年 11 月第 1 次印刷

印数 1—11,700

统一书号: 13119·1070 定价: (科五) 1.45 元

《近代化学丛书》编辑委员会

主任委员	唐敖庆				
副主任委员	卢嘉锡	蔡启瑞	徐光宪	黄耀曾	
委员	王葆仁	顾翼东	戴安邦	高怡生	
	吴征铠	金松寿	高 鸿	高小霞	
	刘铸晋	陈念贻			



序

化学是自然科学的主要基础学科之一。因此，化学科学在国民经济和科学技术领域中占有极其重要的地位，是农业、能源工业、材料科学、计算机工业、激光技术、空间技术、高能物理和遗传工程等不可缺少的基础。由于学科之间的相互渗透和交叉，以及新的实验手段和计算机的广泛应用，大大推动了近代化学的发展，产生了许多分支学科和边缘学科，如计算机化学及其应用、激光化学、量子有机化学等等，所以，化学科学正处在一个崭新的发展时代。

建设社会主义四个现代化和化学学科赶超世界先进技术水平，需要千千万万个有才干的化学工作者为之共同努力。为了更好地进行工作，并取得成果，必须具有渊博的知识，了解化学科学的发展现状和动态，善于吸取相邻学科的新成就，牢固地掌握近代化学的基础理论。因此，对青年化学工作者的造就和培养，就显得十分紧迫和重要。为此目的，我和卢嘉锡等十五位同志应上海科学技术出版社的要求，组织编写了《近代化学丛书》。

该《丛书》按专题比较系统地、深入地论述某一领域的基础理论，是一套具有较高理论水平的著作。

该《丛书》注意理论联系实际，在论述基础理论的同时，注重结合教学和科研工作，反映近代化学发展的最新成果，以供高等院校有关专业高年级学生、研究生、教师及有关科研和工程技术人员参考。

该《丛书》包括近代无机化学、理论有机化学、量子有机化学、稀土物理化学、界面及胶体化学、原子簇化合物、计算机化学及其应用、表面化学、半导体物理化学、金属有机在有机合成中的应用、

有机催化、激光化学、海洋化学、地球化学等内容,分册陆续出版.

还应说明,该《丛书》的著作者,虽有良好的写作愿望和积极性,并在教学和科研方面具有丰富经验,但由于阅历和理论水平不同,各分册之内容深浅、繁简取舍等很难取得统一.同时,还可能存在一些不妥,甚至错误之处,敬希读者谅解并予以指正.倘若该《丛书》能成为广大化学工作者确有参考价值的基础理论读物,对四个现代化建设有所贡献的话,那么,我们组织编写这套《丛书》的目的就算达到了.

唐敖庆

一九八二年十二月于长春

序 言

以价键法为骨架的经典电子理论在有机化学中使用了三十余年,有机化学家借助这个理论所提供的化学图象(例如分子的价键结构)颇有成效地指导着化学思维和预见分子的性质。然而,在使用过程中,有机化学家逐渐发现这个只能给出定性结论的理论,有时并不可靠。

分子轨道法是另一种预见分子行为的处理方法。实际上,简单的分子轨道法早在三十年代即已建立,由于分子轨道概念不同于经典理论中的定域键模型,未能获得有机化学家的普遍重视。在经过长期的摸索之后,这个方法的优点及其潜力才被揭示出来。许多用经典理论不能获得满意解释或无法解决的问题,即使最简单的分子轨道法也能给出精辟的预见。用 HMO 法解释关于芳性的 $4n+2$ 规则和引出 Woodward-Hoffmann 规则,便是这方面的两个典型例子。因此,目前普遍认为分子轨道法是个好得多的处理方法,的确可以成为有机化学家的一个思考化学问题的良好基础。五十年代以后,随着量子化学和计算技术的进展,已经建立了多种近似程度不同的分子轨道处理方法,并在有机化学中得到日渐广泛的应用。

本书是编者将多年来在南京大学和西安交通大学开设的“理论有机化学”、“量子化学”等部份讲义综合扩充而成,由朱永作总体安排和指导,韩世纲负责执笔。全书从有机化学家的立场出发,在初级水平上介绍了常用的半经验分子轨道法,并侧重简单的分子轨道法(HMO 法、PMO 法和 FEMO 法)及其在有机化学问题的应用上。这些简单的处理方法固然近似较多,但在预见(不是事后解释)有机分子的行为时,可能比精密的计算方法更为成功和应用更加广泛,同时也较容易为有机化学家所接受。

J. D. Robert 早在 1962 年就指出过*，任何一个有高中代数基础的有机化学家都能对经典的有机系统进行电子能量和分布的半经验计算。并且进而说：“一个近代有机化学家没有任何借口不能应用 LCAO 法(原子轨道线性组合法)。”在对有机分子结构和反应性能的了解取得显著进展的今天，有机化学家了解和熟悉 LCAO-MO 法的要求应当更为迫切，编写本书就是为了适应这一需要。

由于编者的水平所限，书中难免有很多错误和疏忽之处，望国内专家和同志们不吝指正。

在编写本书过程中，高济宇、戴安邦、曾成、游效曾、赵昇皓、余从焯等同志都曾给予过帮助，李慰、杨嘉钰同志曾协助整理原稿，我们在此敬表谢忱。我们还特别怀念已故的李景晟先生，因为他在十五年以前就鼓励我们编写了本书的初稿。

编 者 1980 年 11 月

* John D. Roberts, "Notes on Molecular Orbital Calculations" 2nd Printing, W. A. Benjamin Inc. (1962).

目 录

第一章 导论	1
§ 1.1 丁二烯的经典结构和性质	1
§ 1.2 简单分子轨道理论的启示	5
§ 1.3 丁二烯和环丁二烯	9
§ 1.4 小结	12
第二章 Hückel 分子轨道 (HMO) 法	14
§ 2.1 引言	14
§ 2.2 原子轨道和分子轨道	14
§ 2.3 Hückel 分子轨道 (HMO) 法对平面共轭烃的处理	25
§ 2.4 HMO 法处理共轭烃的实例	33
§ 2.5 交替烃	53
§ 2.6 含杂原子的共轭体系	59
§ 2.7 电荷密度、键级和自由价	66
§ 2.8 Hückel 参数的实验拟合	84
§ 2.9 HMO 的图形理论	92
第三章 对称性和群论基础	98
§ 3.1 引言	98
§ 3.2 分子的对称性	98
§ 3.3 群的概念和分子对称点群	108
§ 3.4 群的表示和表示的约化	124
§ 3.5 分子点群的应用举例	141
第四章 HMO 法以外的半经验 MO 理论	160
§ 4.1 引言	160
§ 4.2 HMO 法的改进	160
§ 4.3 自由电子分子轨道法	168
§ 4.4 π 电子的半经验自洽场分子轨道理论	174
§ 4.5 推广的 Hückel 分子轨道法	192

§ 4.6	价基集合的半经验自洽场分子轨道理论	206
§ 4.7	组态相互作用	219
第五章	微扰分子轨道(PMO)法及其应用	228
§ 5.1	引言	228
§ 5.2	微扰理论基础	229
§ 5.3	微扰分子轨道法的基本原理	236
§ 5.4	分子内微扰	238
§ 5.5	分子间结合	249
§ 5.6	杂芳环的 PMO 处理	260
§ 5.7	$4n+2$ 芳性规则	265
§ 5.8	LCMO 法	288
附录 I	一些简单分子的 Hückel 分子轨道能量、系数、 电荷密度和键级	306
II	分子图	314
III	一些对称点群的特征标表	320

第一章 导 论

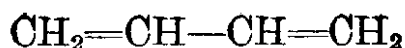
在现代实验技术基础上发展起来的近代有机化学，以实践和理论密切关联并相互促进为特征。今天，它正面临着一个更新的转折时期。有机化学积累了浩瀚的实验资料，测定分子结构和能态方法的日臻完善，量子化学、特别是分子轨道法在有机化学中的应用日益广泛，都在为有机化学建立新的理论体系准备条件。近年来的发展形势表明，分子轨道法对于有机分子的结构、物理性质、反应活性和机理，都能提供系统而可信的说明和作出指导实践的预见。Woodward 和 Hoffmann 根据大量实验事实（包括维生素 B₁₂ 的合成）和分子轨道理论总结出来的轨道对称守恒定则，极大地推动了实验工作和预见了一些新型分子，这是分子轨道理论能够有效地指导有机化学实践的一个典型例子。

本书限于介绍分子轨道法，其中包括 Hückel 分子轨道法、微扰分子轨道法、前线分子轨道法和半经验的自洽场分子轨道法，并侧重这些方法对有机化合物的应用。我们力求用简明的数学物理知识取得对这些方法的理解，目的是希望读者能在经典有机理论的基础上提高一步，对晚近发展起来的量子有机化学这一新的领域有一个初步的了解，以适应“离开量子化学就不能论述现代化学”的时代气氛。

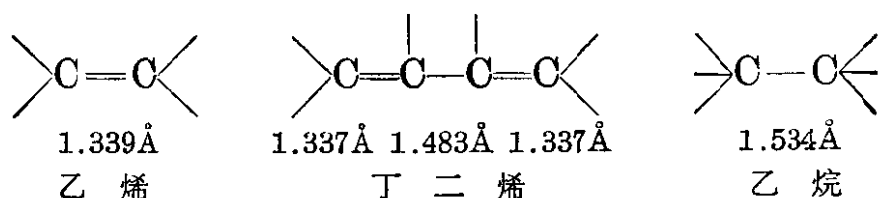
为了能够在一开头就具体地描绘分子轨道法在有机化学中的作用，本章将环绕丁二烯这个例子，概要地说明简单的分子轨道法以怎样的方式来解释有机分子的结构和性能，这对读者阅读本书以后各章或许有所裨益。

§ 1.1 丁二烯的经典结构和性质

1,3-丁二烯是个共轭二烯，它的价键结构式是：



因为式中所包含的功能团只是两个碳-碳双键,人们很自然会预测它应该有类似于乙烯的性质.可是这种推测只在有限的程度上符合实际,而远远没有表明 1,3-丁二烯的特色.拿键长来看,

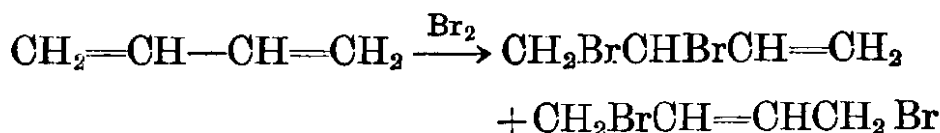


碳—碳共价单键的键长在一般情况下是变动较小的,可是这里有明显的变化——中央的碳—碳键肯定地比一般碳—碳单键短.丁二烯的紫外光谱和乙烯的有明显的不同:

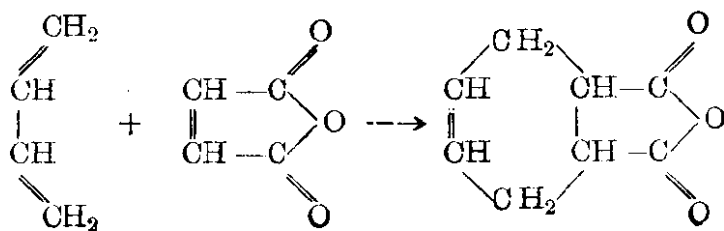
	$\lambda_{\text{max}}(\text{Å})$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1930
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	2170

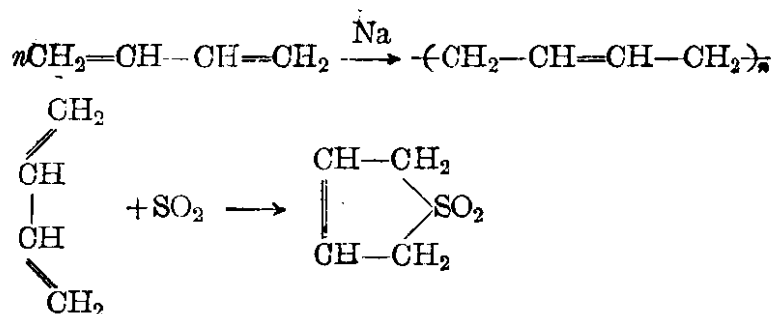
1,3-丁二烯的吸收峰显著地向长波区域移动.此外,丁二烯的摩尔折射度、生成能都比按加和性规则所得的计算值(将分子中各原子和各键的贡献值相加)大些.如果乙烯和 1,3-丁二烯中各碳原子间的结合状态是一样的,当然不会出现这种差异.

化学性质方面,最突出的是它和卤素的加成反应.反应中除了“正常”的 1,2-加成产物外,还出现“反常”的(约 1/3 左右) 1,4-加成产物:



此外,1,3-丁二烯可以进行 Diels-Alder 反应,很容易聚合,可以和二氧化硫结合成环状的砜等等:

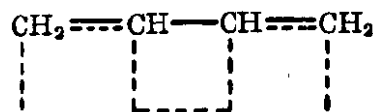




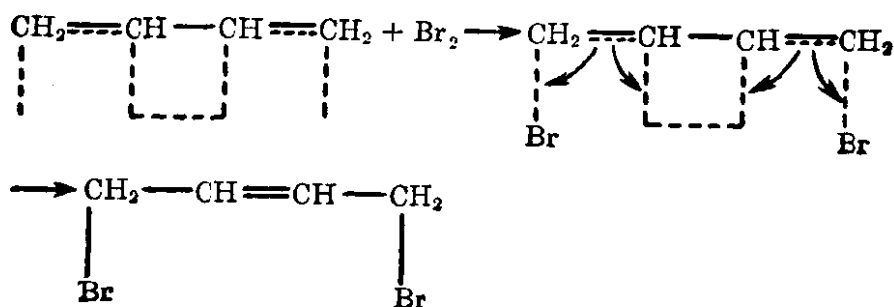
在所有这些反应中，都出现了和卤素 1, 4-加成中同样的情况：共轭链两端的碳原子有较高的活性，反应后双键“转移”到了共轭链的中央。

丁二烯的这一系列独特的性质，任何致力于研究有机化学理论的人都不会放过它，而任何一个理论也必须在这里接受考验。

多少年来，许多人提出过各种理论。1899 年 Thiele 提出了余价学说，他认为中间两个碳的余价可以相互连结，



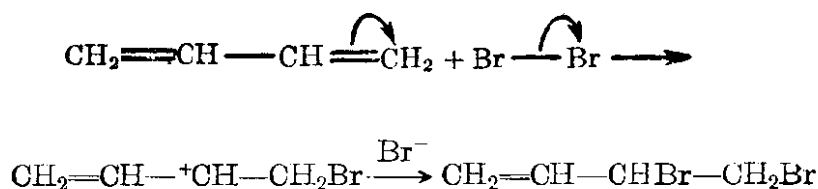
用此来解释 1, 4-加成产物的形成。



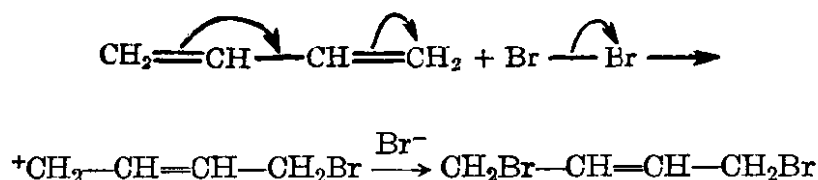
这个反应后来证明是离子型反应，如果不拿这一点来苛求的话，余价学说解释 1, 4-加成还是可用的。不过，即使在当时，也立即产生这样一个为难的问题：如何说明它的 1, 2-加成呢？

Ingold 在价键电子理论的基础上，根据烯烃加成是离子型反应这一事实，提出了共轭效应来解释 1, 3-丁二烯的 1, 2-和 1, 4-加成。他用弯箭号表示电子在分子中的移动，加成反应的历程可以表示为：

1, 2-加成:

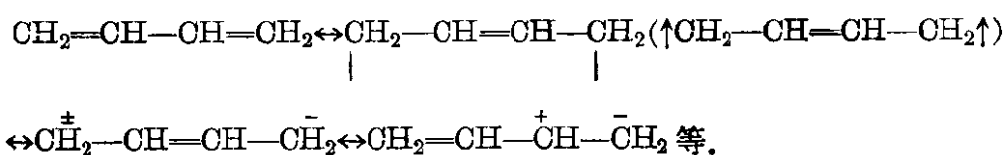


1, 4-加成:



这个理论还同时成功地解释了产物分配比例和反应介质性能的关系。共轭效应这一观念在有机化学中流传极广，影响很大。但它基本上是个经验理论，所能说明的事实是很有限的，并不能认为它已真正系统地解决了这个难题。

Pauling 根据价键理论(电子配对法)，在经典结构式的基础上，提出了共振论。他认为 1, 3-丁二烯可以用下列诸共振结构式来表示:



每一结构对应于一个波函数，分子的波函数就是由这些结构的波函数线性迭加而成。通过近似计算，得出了共振能，用它来说明共轭二烯比非共轭二烯稳定。但是定量应用这个理论包含着巨大的数学复杂性，因此，我们确实需要一种数学处理比较容易的定量或半定量的有机化学理论。

就 1, 3-丁二烯来说，一个能够接受的理论必须能解释:

- i. 物理性质上所表现出来的共轭双键电子的特殊活性。其中特别是分子中碳—碳键键长的变动，生成能低于非共轭体系的等。
- ii. 化学反应性能所表现的特异性。如离子型加成反应中，1, 2-和 1, 4-加成产物的形成，游离基型或四中心型反应中 1, 4-两个碳原子的特殊活性。

在试图用经典的价键结构式来表达 1,3-丁二烯的结构和解释它的性能方面,已作了巨大的努力,但收效并不很大.看来,似乎也已到了尽头.从经验性理论来看,面临着的正是“山重水复疑无路”的局面.能否冲破价键结构式的限制,另辟蹊径,出现“柳暗花明又一村”的景象呢?

§ 1.2 简单分子轨道理论的启示

作为一种有机化学的半定量理论,简单的分子轨道理论或许是个富有成效的手段.这个理论认为:1,3-丁二烯分子中的 σ 电子和 π 电子可以分开处理.所有的 σ 电子组成一个分子骨架,构成双键的 π 电子(4个 π 电子)则环绕整个分子骨架运动.从这个基本观点出发,可以得到丁二烯 π 电子的分子轨道和其能级分布,再用它们来解释丁二烯的各种性能.

1. 丁二烯的分子轨道和其能级

1,3-丁二烯分子中每个碳原子的成键状态和乙烯分子中的碳一样,都是以 sp^2 杂化轨道形成三个 σ -键,这些 σ -键构成的分子的骨架如图1-1.每个碳原子都余下一个 π - p 轨道和一个 π 电子(总共4个 π 电子),当分子中所有的原子都在同一平面内时,这四个 π - p 轨道 ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 、 ϕ_4 都垂直于分子平面(图1-2),并可能相互平行地侧面重叠形成四个 π 电子分子轨道(Molecular Orbital,简称MO) ψ_i ($i=1,2,3,4$),每一个MO都包含着四个碳原子.分子轨道除了包含的原子核不止一个以外,在许多方面都和我们所熟悉的原子轨道(Atomic Orbital,简称AO,如 s 轨道, p 轨道等等)相似,每个分子轨道中也是最多容纳两个电子.每个分子轨道具有一定的能量,这能量常用 α 和 β 表示. α 和 β 可以看成是两个能量单位,它们都是取负值的量.四个分子轨道能量不同(图1-3),其中两个能量较低的 ψ_1 和 ψ_2 称为成键轨道,两个能量较高的 ψ_3 和 ψ_4 称为反键轨道.就象一个原子轨道对应于一个波函数那样,

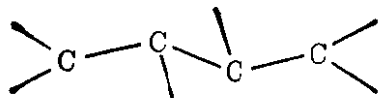


图 1-1 1,3-丁二烯分子中的 σ -键骨架

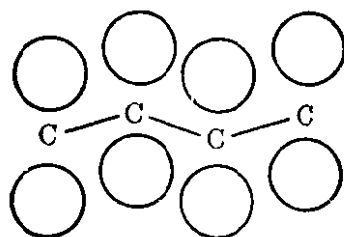


图 1-2 四个对称轴相互平行的 p 轨道

每个分子轨道也对应于一个波函数(表 2-2)。这些波函数也可以用图解方法形象地表示出来(见图 2-11 和图 2-12)。

丁二烯分子在基态时,只有两个能量较低成键分子轨道(ψ_1 和 ψ_2) 持有电子, 每个成键轨道中容纳自旋相反的两个 π 电子形成一个封闭壳层的电子组态:

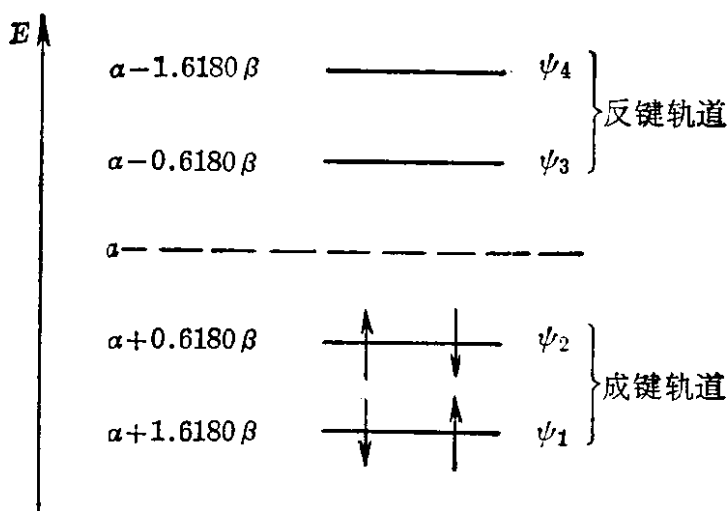


图 1-3 1,3-丁二烯的分子轨道能级和电子组态

整个分子的 π -电荷云就是两个成键分子轨道电荷云分布图象的迭加,有如图 1-4.

和一般的价键电子理论一样, 这里 π 电子也是自旋配对地成键. 不过这里每个 π 电子都处在分子轨道上, 而分子轨道并不局限在某两个原子核之间, 而是遍布于整个分子, 所以这种键称为离域键. 一般的 σ -键和乙烯等非共轭分子中的 π -键, 其成键电荷

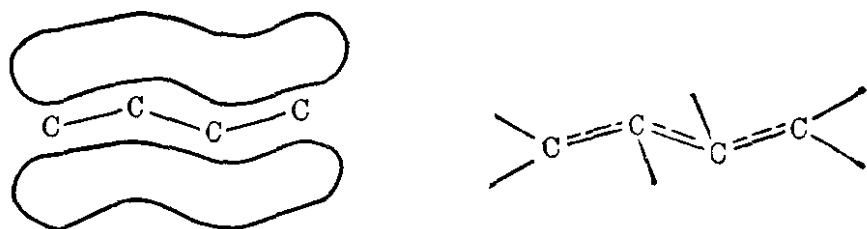


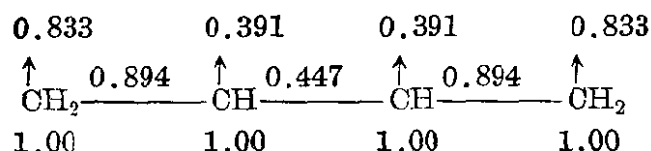
图 1-4 1,3-丁二烯的 π -电荷云形象

云局限于两个原子之间,称为定域键。

上面就是简单分子轨道理论对于 1,3-丁二烯的描述。

2. 分子图

利用分子轨道及其能级就可以讨论分子的性能。简单的分子轨道理论是用所谓电性指数来指示分子的性能,这些电性指数可以根据分子轨道中各原子轨道的系数来计算,计算的方法异常地简单,在第二章将详细介绍。常用的电性指数有 π -电荷密度(q)、 π -键级(p)和自由价(F)等。把这些电性指数的数值依一定的方式标记在分子骨架上,就构成分子图。通常 π -电子密度记在元素符号的近旁, π -键级记在两原子之间的联线上,用箭号指出的数字则是自由价。下面是 1,3-丁二烯的分子图:



3. 理论和实验

现在我们用分子轨道理论的成果来解释 1,3-丁二烯的各种特性。

在 1,3-丁二烯分子中,由于形成了离域键,相邻的各对碳原子之间都有 π -电荷云分布,它由 π -键级来量度。在相邻的每一对原子之间,电荷云密度愈大, π -键级愈大,碳原子间结合愈强,键长愈短。纯碳—碳单键的 π -键级是零,纯碳—碳双键(乙烯中)的 π -键级是 1。根据丁二烯分子图中各键的 π -键级值,可以明确地解释中央的碳—碳键(C₂—C₃)比一般碳—碳单键短的事实。