

理论有机化学

戴乾圜 著

北京工业大学出版社

内 容 提 要

本书是为有机化学、环境化学、生物化学、应用化学，其它实验化学以及精细化工的高年级学生及研究生所编写的量子有机化学导论或教材。全书对群论、分子轨道理论、微扰理论以及定量共振论的阐述，形象、生动、通俗易懂。本书不回避数学，但却能引发兴趣，易为实验工作者所接受。书中附有著者自编的程序，在Sharp PC 1501计算机上即可使用，书中的插图、结构式及参数表大多由计算机绘制，这对普及计算机及量化计算，都是有益的。本书也可作为大专院校有关专业的教师和学生以及科学研究人员的参考书。

理论有机化学

戴乾圆 著

*

北京工业大学出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京工业大学印刷厂 印刷

*

1989年11月第1版 1989年11月第1次印刷

787×1092毫米16开本 16.875印张 387千字

印数：00001~4000册

ISBN7-5639-0032-2/G·20 定价：3.80元

目 录

序

前言

第一章 分子对称和群论	(1)
1.1 对称操作.....	(1)
1.2 群和点群.....	(8)
1.3 群的类型和分子的对称性.....	(6)
1.4 矩阵代数.....	(12)
1.5 矩阵表示.....	(15)
1.6 特征标表.....	(22)
1.7 振动光谱上的应用.....	(25)
习题.....	(30)
参考资料.....	(31)
第二章 有机分子量子化学探讨的背景	(32)
2.1 物质理论从经典力学到波动力学的发展.....	(32)
2.2 经典波动方程.....	(34)
2.3 Schrödinger 波动方程.....	(38)
2.4 Schrödinger 方程的化学应用.....	(41)
2.5 价键理论和分子轨道理论.....	(48)
习题.....	(54)
参考资料.....	(55)
第三章 Hückel 分子轨道法	(56)
3.1 自由电子理论.....	(56)
3.2 Hückel 分子轨道法概要.....	(62)
3.3 HMO 的图论方法.....	(77)
3.4 HMO 的群论方法.....	(84)
3.5 HMO 的矩阵解法.....	(97)
3.6 HMO 方法的基本参数.....	(106)
习题.....	(115)
参考资料.....	(117)
第四章 微扰分子轨道理论	(118)
4.1 一级微扰理论.....	(119)
4.2 一级微扰理论的应用.....	(121)
4.3 杂原子的微扰参数.....	(125)
4.4 交变烃和成对定理.....	(128)
4.5 无键分子轨道系数.....	(134)

4.6 二级微扰理论.....	(142)
4.7 极化度参数.....	(149)
4.8 分子轨道的线性组合和前线轨道参数.....	(161)
习题.....	(168)
参考资料.....	(170)
第五章 定量共振论方法.....	(171)
5.1 共振论及其发展.....	(171)
5.2 共振论的定性应用.....	(179)
5.3 分子基态性质的定量共振论处理.....	(181)
5.4 共振结构的计数.....	(186)
5.5 分子物理性质及化学活性的定量共振论处理.....	(190)
5.6 分子激发态性质的定量共振论处理.....	(194)
5.7 可逆反应上的应用.....	(199)
习题.....	(201)
参考资料.....	(202)
附录 I 特征标表.....	(203)
附录 II 若干π电子系的HMO参数.....	(212)
附录 III 若干计算程序.....	(242)
索引.....	(253)

序

有机化学中的理论问题，在量子力学的基础上，发展成为共振理论及分子轨道两个学派。这两派之间曾经有过长期的争论，但近年来，越来越多的研究，都说明这两种不同的处理方法，所得的结果，从定性上讲是一致的，并没有严重的矛盾，而是相辅相成的。在初级有机化学教科书中，对这两种方法，一般均作了简单的介绍，但是关于它们的推导及数学处理则不能加以叙述，因此初学者只能采取知其然而不知其所以然的记忆方法，而有机化学的迅速发展，早已越过了纯记忆的时代，现在高等学校的有机化学的课程设置，一般均开设一门“量子有机化学”，以便学生进一步了解有机化学的理论内容。这类课程，在国外已相当普遍，某些学校并定为化学系的一门必修课。我国自十年动乱后，才开始注意到这门课程。为了这个需要，戴乾圜教授编写了这本简明“有机理论化学”教程，曾在北京工业大学及北京大学试用，收到了很好的效果。根据学生的反映，这门课程可以起着承上启下的作用：一方面是使叙述性的处理上升到数学上理解阶段；另一方面是为进一步学习高级的理论问题，打下基础。因此本书不仅限于有机化学专业课程的使用，对其它专业的理论学习也起着同等的作用。

本书对量子力学的计算以及分子轨道和定量共振论均作了初步的介绍。后者是近年来发展起来的一项研究课题，得到了许多简化的计算方法，而其结果与前者所得的是一致的。量子化学的计算之所以得到今天的发展，这是与计算机的应用分不开的。作者在本书中，把这个问题也表现出来，他编写了可在价廉的Sharp PC 1500A计算机进行HMO等计算程序。书中的HMO数据表皆由计算机输出。除此外，全书的图案及结构式等均由计算机自行绘制。在学习这门简明课程的同时，使学生对计算机在有机化学中的使用及威力有一初步了解，对目前的教学，也是有益处的。

序者深信，这本教材和这门课程在高校的化学教学上，将作出贡献，并希望在今后的实用中得到进一步发展。

邢其毅

1988年秋于北京大学

前 言

Woodward-Hoffmann 规则的创立,意味着有机化学的理论观点完成了一个崭新的飞跃。长期以来,建立在经典力学基础上的有机化学理论,终于以波动力学武装了起来,从而使我们的视野豁然开阔。当前,形形色色的物理方法,包括各种波谱方法、色谱方法已经是有机化学工作者手中不可须臾以离的工具,对此我们已经深有感触。实际上,量子化学方法及其相关的计算技能,也是当代的有机化学工作者不可缺少的手段,有机化学工作者正在逐步充分地认识到这一点。

“理论有机化学”这一概念,相对于有机化学的实验事实而言,具有相对的含义,五、六十年代的理论有机化学主要是将热力学和动力学方法与有机化学实验相结合的成果。当前,理论有机化学的含义则主要是指量子化学及其相关的数学物理方法在有机化学中的应用。因此,五、六十年代的理论有机化学,是热力学和动力学的产物,以讨论电子理论和反应机理为主,当前这些内容已经与有机化学的叙述性材料相结合,成为基础有机化学的一个组成部分。因此,目前本书的标题“理论有机化学”也适应这一趋势,以讨论有机量子化学及其相关的数学物理方法为主*。

当然,作为有机化学工作者的传统观点,我们主要强调应用,而不过分地强调理论推导的严格性。我们希望通过这一简短的60学时的课程,能使学生掌握有机分子的初级量子化学计算方法,包括目前借计算机进行有关计算的方法,因此本课程主要讨论简单分子轨道法、定量共振论及其应用等方面。对于高级分子轨道法及其它对于多数有机分子计算量较大的方法,将不予讨论,而只是为理论化学工作可能引用的有关常规计算程序打下概念性的基础。群论等内容,虽然不是本课程的主旨,但都是本课程所需要的工具,因此将紧密围绕我们的主题,介绍一些入门性的概念。

新一代的有机化学工作者,将不仅能从事有机化学的实验工作,也将能进行必要的理论计算,本课程希望在促进这一前景的实现中,发挥点滴的作用。年长的有机化学工作者,在不断跟上时代步伐的时刻,往往感到量子化学是迈进中的一个障碍,因此作者也奢望本书能对同行们的业务更新,提供一份参考资料。当前,在实验有机化学工作者中,普及初等量子化学计算方法,显然是一迫切的任务。但是作者相信,在计算机日益普及的条件下,实验有机化学工作者普遍要求高级量子化学计算方法的日子,也正在到来。

本书是根据作者在北京工业大学历届有机化学专业研究生班和高年级学生中的讲稿，以及在北京大学有机化学研究生班的讲义，整理撰写而成。邢其毅教授始终关心本课程的讲授，亲自审阅了手稿并为本书写序，作者敬致衷心的感谢。张敦信、裴伟伟同志曾担任本课程的辅导，给予作者许多帮助，亦并致感谢。

书中的插图及结构式皆由计算机绘制（Sharp PC1500, BASIC语言），其中的结构式，系用作者所提出的“化学结构式打图程序”绘得，该程序只需输入简单的特征码，即可绘制任意常用结构式（有关内容将另文发表）。但是由于技术原因和照像制版的成本较高，部分插图不得不采用了手工绘制。北工大出版社的工作人员克服了许多困难，保证了多数插图及结构式仍是由作者用计算机绘制的，这使作者有很深的印象。

作者是一个实验有机化学工作者，限于条件和工作中的需要，近年来边学习边实践，进行了一些所能从事的点滴理论工作。这一本书，可以看成是作者企图使理论与自己手头上的实验工作相结合的一些体会罢了，书中疏误之处，尚望批评指正。

*关于理论有机化学的这一定义，是国内外多数人的看法，但是也存在着不同的看法。

第一章 分子对称和群论

群论 (Group Theory) 是一门数学, 它的发展与结晶学、分子结构的研究有着密切的渊源关系。群论的概念对于立体化学的研究, 对于简单分子轨道理论的计算, 对于在高级分子轨道计算中简化积分求值的计算量以及研究波谱行为等等方面, 皆有重要的意义。群论是理论化学计算的重要辅助工具之一, 同时它也有其独立的重要性, 因此我们以一专门的章节予以讨论。

1.1 对 称 操 作

我们凭借直观指出: 某个分子是高度对称的或者是缺乏对称性的, 实际上, 这时我们已经有意或者无意地使用了一个数学概念, 这个概念就是对称操作。对称操作是使物体完成一种运动之后, 物体的任意点皆与原始物体的相应等价点相重合, 即物体经历这一动作以后, 物体与原始物体的取向和位置在表面上是不可区分的, 或者简捷地讲, 对称操作是把物体引入其等价构型的操作。对称元素是借以实现对称操作的几何实体, 如一个点、一条直线或一个平面。对称操作通过对称元素而被定义, 而对称元素的存在则通过对称操作而体现出来, 两者是互不相同而又彼此紧密联系的概念。下面我们讨论各种类型的对称操作及其相应的对称元素。物质结构研究与结晶学研究所用的符号是不同的, 前者使用的是 Schoenflies^S 提出的符号系统, 也是除结晶学研究以外, 化学工作者普遍使用的系统, 因此以下的讨论中我们都使用 Schoenflies 符号。

恒等操作的符号用 E 表示, E 是德文 Einheit 的缩写, 含义是恒等、同一、不变之意, 因此恒等操作就是对物体或分子不进行任何操作, 这在化学上是沒有意义的, 然而在群论数学上则具有不可缺少的含义。

旋转操作是围绕一轴发生旋转的对称操作。例如, 三氯甲烷的分子围绕通过 C—H 键的轴, 旋转 120° 、 240° 、 360° , 则分子皆与自身重合。当一个物体沿一轴旋转 θ 角, 得到物体

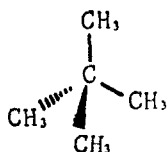


图1.1 三氯甲烷分子的旋转轴

的等价构型, 而 $\frac{2\pi}{\theta} = n$, n 为整数, 同时必然旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 乘以任意整数 K 的角, 物体皆能与自身重合, 这样的转动操作称为真转动, 以 C_n 标记; 这样的旋转轴称为 n 次真轴, 以 C_n 标记。当

其旋转 k 乘 $\frac{2\pi}{n}$ 时,以 C_n^k 标记,显然 $C_n^n = E$,即旋转 360° 以后,回到原始位置, C_n 一般约定是沿顺时针方向操作,若沿反时针方向旋转,可以 C_n^{-k} 标记,显然 $C_n^k = C_n^{(n-k)}$ 。上述三氯甲烷,具有一个 C_3 的三次真轴,沿此轴旋转 $2\pi/3$ 、 $2 \times 2\pi/3$ 、 $3 \times 2\pi/3$,可依次用符号 C_3 、 C_3^2 、 C_3^3 表示,其中 C_3^3 的上角号可以省略, C_3^3 就是 C_3 。因此,只有 C_3 、 C_3^2 、 C_3^3 才是独立的操作,而其中的 C_3^3 就是 E 。对于苯分子,我们可以找到一垂直于分子平面的六次真轴,其相应的对称操作为 C_6 、 C_6^2 、 C_6^3 、 C_6^4 、 C_6^5 、 C_6^6 ,其中 C_6^2 、 C_6^3 、 C_6^4 、 C_6^5 可以写成 C_3 、 C_2 、 C_3^2 和 E 。因此,也可写成 C_6 、 C_3 、 C_2 、 C_3^2 、 C_6^5 、 E 的序列。通常皆尽可能用最小的下角号。

反映操作是沿一平面反映的操作,以 σ 标记。希腊文 σ 是德文Spiegel(镜子)的借音,即这种操作相当于沿镜面的反映,其对称元素就是与镜面相当的对称平面,也用符号 σ 表示。对称面又可分为三种类型,其与分子的旋转主轴垂直者可以 σ_h 标记, h 表示平面是水平的(Horizontal)。如反式二氯乙烯中与其 C_2 轴垂直的平面就是 σ_h (图1.2)。若此对称面包含着主轴,那么这种直立的(Vertical)平面以 σ_v 标记,如顺式二氯乙烯中的两个通过主轴的对称面(图1.3)。若对称面包含主轴,并且平分与主轴垂直的两个二重轴之间的

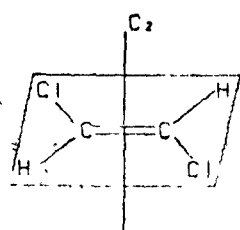


图1.2 σ_h 平面

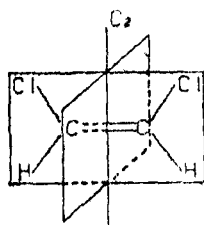


图1.3 σ_v 平面

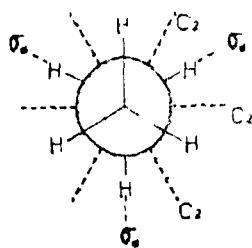


图1.4 σ_d 平面

夹角,则以 σ_d 标记, d 的含意是二面角的(Dihedral)意思, σ_d 可称为翼面。例如交叉式乙烷中,从其Newman投影式可以看出,与纸面垂直而穿过 $C-C$ 键有一 C_2 轴,而穿过 $C-C$ 键的中心并与之垂直,有三个 C_2 轴,箭头所示的方向,是三个 σ_d 对称平面,显然 σ_d 是 σ_v 的一种特殊类型。

反演操作是围绕一个中心而发生的反演,若此中心为笛卡尔坐标的原点 O ,则通过反演操作,点 A 移动到 A' ,这时 $OA=OA'$,此点的坐标 (X, Y, Z) 移动到 $(-X, -Y, -Z)$ 。若此种反演操作使分子进入其等价构型时,则分子有一对称中心的对称元素,并以符号 i 标记,如反式-1,3-二氯环丁烷中丁烷环的中心。全交叉式乙烷中 $C-C$ 键的中心,则是有关分子的对称中心。自然,反演两次则相当于恒等操作,即 $i^2 = E$,同样若 n 为偶数,则 $i^n = E$ 。

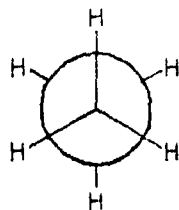
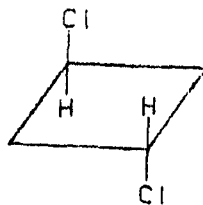


图1.5 具对称中心的分子

旋转反映操作是绕一轴旋转，然后通过与轴垂直的平面反映，而得到分子的等价构型的操作。这种转动称为非真转动，相应的对称轴称为非真轴。若首先沿一平面反映，再绕一轴旋转，得到的最后结果与上述的方式完全相同。反映与旋转的先后次序，不影响最终结果。非真轴及相应的旋转反映操作，皆可以用符号 S_n 表示。例如，甲烷的分子可以有 $S_4 \rightarrow S_4^2 \rightarrow S_4^3 \rightarrow S_4^4$ 的一组操作。可以看出，分子的 S_4 非真轴就是分子的 C_2 真轴，如虚线所示。分子中的 S_4 是独立的，但 S_4^2 实际上就是 C_2 ，即 C_2 ； S_4^4 实际是由两次 C_4 旋转和两次沿 σ 平面

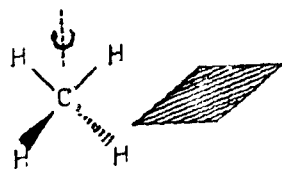


图1.6 具旋转反映对称的分子

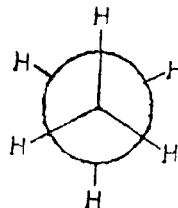


图1.7 S_6 轴的实例

的反映所构成。偶数次的反映与 E 是等同的。有意义的只是 C_2^2 ，即 C_2 操作，因此 S_4^2 应写成 C_2 。同理， S_4^4 是由 C_4^4 与 σ_4 构成，两者皆等同于恒等操作，因此 $S_4^4 = E$ ，于是 S_4 通常应写成 S_4 、 C_2 、 S_4^3 、 E 。其中只有 S_4 、 S_4^3 才是独立的操作。实际上，偶数阶的 S_n 轴，皆存在一个 $C_{n/2}$ 轴并且 S_n^2 为 E 。例如，全交叉式乙烷有一 S_6 轴，它所产生的操作 S_6 、 S_6^2 、 S_6^3 、 S_6^4 、 S_6^5 、 S_6^6 中， $S_6^2 = C_3 = C_3^2$ ， $S_6^4 = S_2 = i$ ， $S_6^3 = C_2 = C_2^2$ ， $S_6^6 = E$ ，而只有 S_6 和 S_6^5 不能用其它方式写出。因此，这一组操作可以写成 S_6 ， C_3 ， i ， C_2 ， S_6^5 和 E 。此外，若分子中存在一个 C_n 轴，并且还有一个垂直于它的 σ_h 平面时，自然也存在 S_n ；不过这时的 S_n 不是独立的，而可以写成其它形式的对称操作。

1.2 群和点群

在晶体的理论模型中，可沿单位晶胞移动一有限的距离，通过这种操作，可以得到与原始晶体不能区分的构型。如图1.8，是空间群的范畴，这对结晶学和固体物理学皆是有意义



图1.8 空间群

的。但我们不讨论这一类群，我们所讨论的群是物体通过对称操作至少有一个点不发生变化者，因此称为点群。

从数学上来看，物体的对称操作也构成一组集合。可以看出，对称操作集合的各元素之间，服从以下4条规律。数学上凡是服从以下4条定则的集合，皆称之为群。我们现在以对称操作集合作为实例，来讨论这几条法则。

(1) 闭合律 是指群中任意两个元素的乘积或者任意一个元素的平方必然得到群中的一个元素。现在以三甲胺分子为例，来说明这一法则。三甲胺分子有6种独立的对称操作，除恒等操作 E 以外，它有一个三次轴并有相应的 C_3 、 C_3^2 、 C_3^3 操作，其中 $C_3^3 = E$ ，因而独立的对称操作只有 C_3 、 C_3^2 。此外，通过氮原子核还有3个对称面。3个对称面皆与 C_3 轴重

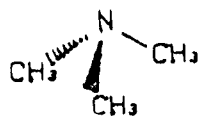


图1.9 C_{3v} 点群实例

合，因而是 σ_v ，分别以 σ_v 、 σ_v' 、 σ_v'' 标记。这一点群的集合称为 C_{3v} 群，它有6个元素，即

$$C_{3v} = \{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\} \quad (1.1)$$

现在我们倘若俯视观察三甲胺分子，并将3个甲基以(a)、(b)、(c)标记(图1.10左)，若

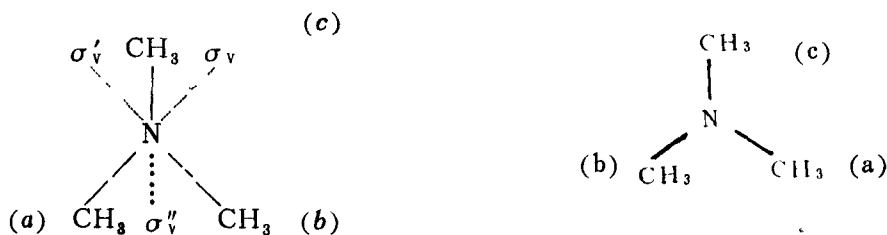


图1.10 三甲胺的 $\sigma_v \cdot C_3$ 操作

首先进行 σ_v 操作，再以 C_3 操作，于是总的结果是(a)与(c)的交换位置，而(b)不变(图1.10右)。这两个操作的总结果与 σ_v' 操作等价，这也是一种乘法，我们说 σ_v 左乘 C_3 等价于 σ_v' ，可记作：

$$\sigma_v C_3 = \sigma_v' \quad (1.2)$$

群的乘法是不能任意交换的。可以看出，若以 σ_v 右乘 C_3 ，则结果将不同，这时将得到 σ_v'' 。

$$C_3 \sigma_v = \sigma_v'' \quad (1.3)$$

现在若以 C_{3v} 点群6个元素构成一个乘法表的列表头和行表头，并约定以列元素乘行元素，且在其交点处，写下其结果，于是得到了 C_{3v} 点群的乘法表。

表1.1 C_{3v} 点群的乘法表

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_v''	σ_v	σ_v'
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_v'	σ_v''	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	σ_v''	E	C_3	C_3^2
σ_v'	σ_v'	σ_v''	σ_v	C_3^2	E	C_3
σ_v''	σ_v''	σ_v	σ_v'	C_3	C_3^2	E

可以看出，在乘法表中，每一行和每一列的元素都只出现一次，并且各行之间与各列之间排布的方式都是不同的，由于各个元素都是独立的，因此必然得到上述结果。乘法表的这一特征称为重排定理。

从乘法表可以看出，点群的元素之间的乘积符合上述的闭合律。一般地讲，群的乘法是不能任意交换的，但有的点群是可以交换的，即一元素左或右乘另一元素得到同样的结果，这

样的群称为交换群或阿贝尔群。

(2) **结合律** 是群元素的第二个特点, 即连乘的元素按任意次序组合, 所得的结果相同。如以上述 C_{3v} 的元素为例, 下述关系必然成立:

$$(\sigma_v' C_3^2) \sigma_v = \sigma_v' (C_3^2 \sigma_v) \quad (1.4)$$

式左的结果为 $\sigma_v \sigma_v = E$, 式右为 $\sigma_v' \sigma_v' = E$, 因此两方的结果皆为 E :

$$\sigma_v \sigma_v = E = \sigma_v' \sigma_v' = E \quad (1.5)$$

因此, 群的任意个元素的连乘积中, 结合律必须成立。点群是群的一个特例, 因此皆遵守结合律。

(3) 群中存在**单位元素**, 单位元素与群中任意元素的乘积仍得到该元素, 并且可与任意元素交换。点群中的 E 就是这样的**单位元素**或称为恒等元素, 如:

$$EC_3^2 = C_3^2 E = C_3^2 \quad (1.6)$$

(4) 群中每一个元素皆必有一个**逆元素**, 此逆元素也是该群中的一个元素, 即元素 X 与其逆元素 X^{-1} 的乘积等于单位元素。对于点群就是 E , 即 $XX^{-1} = X^{-1}X = E$ 。上述 C_{3v} 点群中, C_3^2 与 C_3^{-1} 是等同的, 因此 C_3^2 与 C_3 互呈逆元素的关系, 即

$$C_3 C_3^2 = C_3^2 C_3 = E \quad (1.7)$$

因此, 群是这样的一个元素的集合, 其元素间的乘法服从**闭合律**, **结合律**, 并存在**单位元素**和**逆元素**。用数学语言来表达, 则一群元素的集合:

$$\mathcal{G} = \{a, b, c, d \dots\}$$

则必有: 1) $ab = c, bc = d \dots$; 2) $a(bc) = (ab)c \dots$; 3) $1 \cdot a = a \cdot 1 = a$; 4) $aa^{-1} = a^{-1}a = 1$ 。

由对称操作所构成的群, 称为**对称群**, 即点群。这是最重要和最有实际意义的群。此外, 许多事物的集合都可以纳入群的数学范畴。例如零和所有正负整数也构成一个群, 代数加法是此群的运算规律, 零是其恒等元素。其中任意两数相加皆得到其中的一个数而服从**闭合律**, 并服从加法的**结合律**, 并都有一相加为零的**逆元素**。其元素的数目有无穷个。有无穷多个元素的群称为**无限群**。又如 $1, -1, i$ 及 $-i$ (其中 $i = \sqrt{-1}$) 也是一个群的例子。1 是其单位元素, 根据代数乘法皆遵从**闭合律**、**结合律**。1 的逆元素为 1, 而 $-1, i, -i$ 的相应逆元素为 $-1, -i$ 及 i 。以下 4 个矩阵 A, B, C, D , 根据矩阵乘法也构成一个群, 其中 A 是单位矩阵, 因而是单位元素, 其相互的乘积得到其中之一, 并皆可找到其逆元素。

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad C = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad D = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.8)$$

后面的两个例子, 其元素的数目是有限的。由有限数目元素所构成的群, 称为**有限群**。我们所讨论的由对称操作所构成的点群也是一种有限群。

在一个集合 $\mathcal{F} = \{a, b, c, d \dots\}$ 中, 若集合中的元素服从加法的**闭合律** ($a + b = c \dots$)、**结合律** ($a + [b + c] = [a + b] + c$), 存在**单位元素** ($0 + a = a + 0 = a$)、**逆元素** ($[-a] + a = a + [-a] = 0$) 以及服从**交换律** ($a + b = b + a$) 和相应上述**乘法律** ($ab = c, a[bc] = [ab]c, 1 \times a = a \times 1 = a, aa^{-1} = a^{-1}a = 1$), 并且服从加法的**分配律者** ($a[b + c] = ab + ac, [b + c]a = ba + ca$), 这样的集合称为**域 (Field)**。服从上述所有加法律并只服从乘法的**闭合律**及**结合律**的集合则称为**环 (Ring)**。域和环在数学上是与群密切有关的领域。虽然

域和环在理论量子力学中也是有用的，但在化学上则还很少使用。这里简单提到，只是为了强调群是一数学概念。

现在进一步讨论有关群的两个重要概念。检查 C_{3v} 点群的乘法表，可以发现在这一六阶群中有一些较小的子群。自然，恒等元素本身可以构成一个一阶群，但这是平庸的。虽然这对任何群都是正确的，但是可以看出， E 与 σ_v ； E 与 σ_v' 和 E 与 σ_v'' 可组成 3 个非平庸的二阶群。此外， E 、 C_3 、 C_3^2 还构成一个三阶群。

	E	$E \sigma_v$	$E \sigma_v'$	$E \sigma_v''$	$E C_3 C_3^2$
E	E	$E \sigma_v$	$E \sigma_v'$	$E \sigma_v''$	$E C_3 C_3^2$
		σ_v	σ_v'	σ_v''	C_3
		$\sigma_v E$	$\sigma_v' E$	$\sigma_v'' E$	C_3^2
					$C_3^2 E C_3$

(1.9)

这些在群中可以找到的较小的群，称为该群的子群。群中元素的数目称为群的阶。若一个群的阶为 h ，那么其子群的阶 g 必为 h 的整除数，即 $h/g=k$ ， k 为整数。如以上六阶群子群的阶为 1、2、3。这是一个普遍性的定理，其证明从略。

在群的元素中，可以把各个元素分类成更小的集合。通常使用相似变换的方法，使群的元素进一步分类，如 A 和 X 是群的两个元素，而 $X^{-1}AX$ 将等于群中的某一个元素 B ，即

$$X^{-1}AX = B \quad (1.10)$$

B 是借 A 而实现的相似变换。不难证明，若 A 可借相似变换生成 B ，则 B 也可借群中的某一元素而相似变换成 A 。因此， A 与 B 间的关系称为是相互共轭的。群中所有相互共轭的元素的集合，构成群中的一个类。因此，可借群中所有的元素逐个地对各个元素进行相似变换，而将元素加以分类。显然，借群中任何元素对 E 进行相似变换皆会得到 E 本身，因此 E 本身组成一类，并且不与其它元素共轭，这是一个一阶的类。在上述 C_{3v} 点群中，若以各个元素对 C_3 进行相似变换，因 E 、 σ_v' 、 σ_v'' 为其本身的逆，而 C_3 与 C_3^2 互为逆，于是得到：

$$\begin{aligned}
 EC_3E &= C_3 & \sigma_v C_3 \sigma_v &= C_3^2 \\
 C_3 C_3 C_3^2 &= C_3 & \sigma_v' C_3 \sigma_v' &= C_3^2 \\
 C_3^2 C_3 C_3 &= C_3 & \sigma_v'' C_3 \sigma_v'' &= C_3^2
 \end{aligned} \quad (1.11)$$

可见 C_3 与 C_3^2 属于一类，这构成一个二阶的类。同样对 σ_v 等进行类似的相似变换，可证 σ_v 、 σ_v' 、 σ_v'' 又构成另一个三阶的类。因而上述 C_{3v} 点群的元素可以分三类，即

$$E \quad 2C_3 \quad 3\sigma_v \quad (1.12)$$

与子群类似，群中所有类的阶也是群的阶的整除因子。

1.3 群的类型和分子的对称性

根据分子中存在的对称元素和对称操作，可以将物体或分子分为各种类型的对称群。下面我们介绍这些对称点群，并以有机分子的实例举例说明。各个点群的符号系统皆用 Schoenflies 符号。

属于 C_1 点群、 C_n 点群、 D_n 点群的分子皆是手性的。

C_1 点群，这样的分子只有一次旋转轴，即只有 E 操作，如图 1.10 中的各个手性分子皆是

C_1 点群。

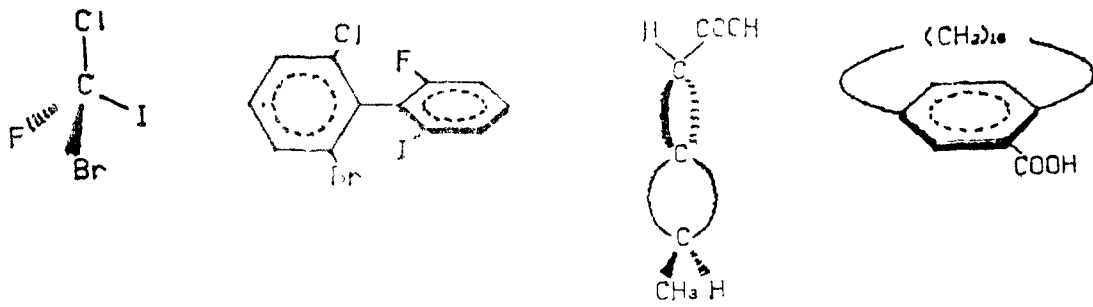


图1.11 属于 C_1 点群的分子

C_n 点群只有 E 和 C_n 旋转轴，而无其它对称元素。属于 C_n 点群的分子也是手性分子，其中常见的有 C_2 点群，它除 E 和 C_2 轴外，无其它对称元素，如 $[S]$ -1,3-二氯丙二烯和 $[S]$ -2,2-二碘联苯-6,6'-二甲酸。从其 Newman 投影式可以看出，与分子长轴的中心垂直有一 C_2 轴（见图1.12）。

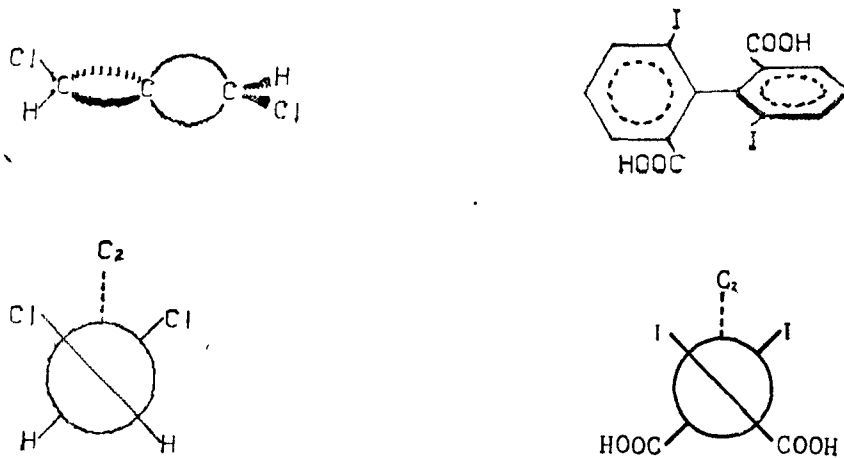


图1.12 属于 C_2 点群的分子

此外，如下的全交叉式的 $D(+)$ -酒石酸、双环庚酮、环翼苯以及 $L(+)$ -丙氨酸缩合形成的二酮吡嗪等都是 C_2 点群。

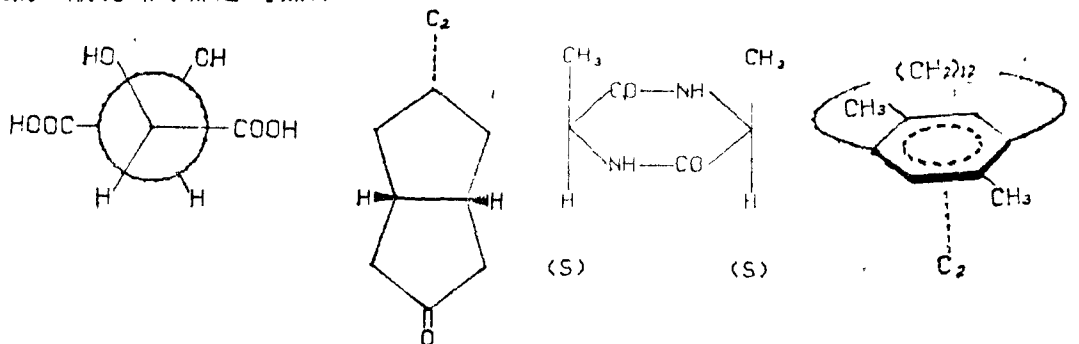
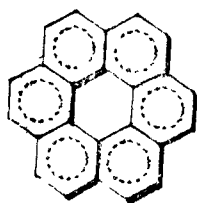
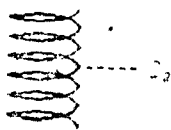


图1.13 C_2 点群分子实例

螺苯也是 C_2 点群，实际上一个筒状的螺旋状晶体也是 C_2 点群；但若是陀螺状的螺旋，则是 C_1 点群。



C_2 点群



C_2 点群



C_1 点群

图1.14 螺旋状分子所属的点群

C_3 群的分子实例有下列氢化周三苯，它只有 E 和 C_3 轴。

D_n 点群除有 E 和 C_n 轴外，还有与 C_n 轴垂直的 C_2 轴，但无其他对称元素。属于 D_n 点群的分子皆是手性分子。以下的联苯衍生物是 D_2 点群，其最高次轴为 C_2 轴。以下的全氢三亚苯则是 D_3 群，它有一个 C_3 轴和三个与之垂直的 C_2 轴(图1.15)。

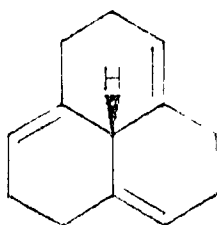


图1.15 C_3 点群实例

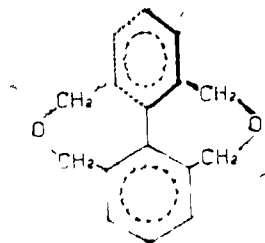
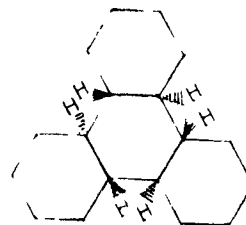


图1.16 属于 D_n 点群的分子



属于上述点群的分子都是手性分子，而属于下述点群的分子则都是非手性分子。

C_s 点群，除 E 外只有对称平面，但无其它对称元素。见图1.17。

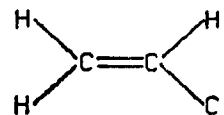
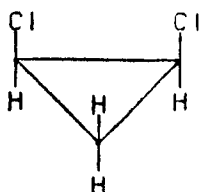
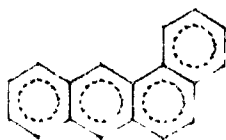


图1.17 属于 C_s 点群的分子

C_i 点群除 E 和对称中心外，无其它对称元素。如(+)与(-)丙氨酸的缩合物，全交叉式的外消旋酒石酸等。

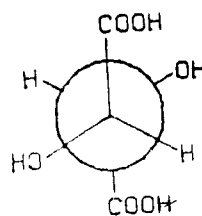
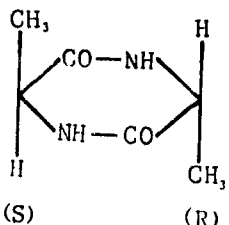


图1.18 属于 C_i 点群的分子

S_n 点群实际上就是 S_{2m} 点群, n 为奇数时, 因为意味着将有一个 C_n 轴和 σ_n 存在, 实际上将与下述的 C_{nh} 点群相关。根据群论的指导, McCasland 于1955年有意识地合成了下述两类分子。根据群论的预言, 这两类分子都是没有旋光的, 合成结果完全证实了群论的预测。这两种分子都属于 S_4 点群, 其一是普通有机化学中一般都提到过的3,4,3',4'-四甲-螺-(1,1')-双吡咯啉盐离子, 另一个是季戊四醇的衍生物。以下结构式中的(+)和(-)代表(+)和(-)薄荷醇基。

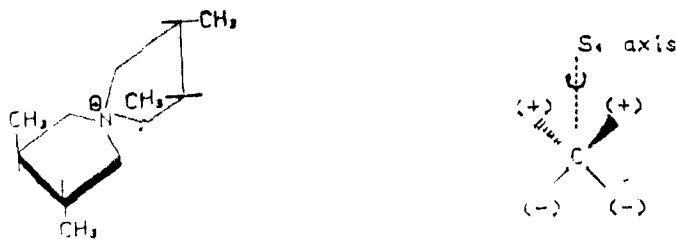


图1.19 属于 S_n 点群的分子

对称平面(C_s 点群)可以看成是 S_1 , 即旋转 360° 再沿 σ 反映, 分子与自身重合。对称中心(C_i 点群)则可看成是 S_2 对称, 分子旋转 180° 再沿平面反映, 则分子与自身重合。因此, 从群论的角度可以更科学地概括分子有无旋光的判据: 即分子具有 S_n ($n=1, 2, \dots, n$) 对称时, 则分子是非手性的, 因而没有旋光; 否则分子是手性的并具有旋光。

C_{nv} 点群有一 C_n 轴和一个以上经过此 C_n 轴的对称面(σ_v)。如以下的各种 C_{nv} 群的实例, 其中的三羰基铁络环丁二烯分子由于铁环丁二烯键是可以自由旋转的, 环丁二烯的四个键完全等长并具平面性。因此动态地讲, 与另一个例子1,2,3,4-四氯环丁烷比较, 则是一个更合理的 C_{4v} 点群实例, 因为后者的丁烷环实际上并非是严格平面性的。

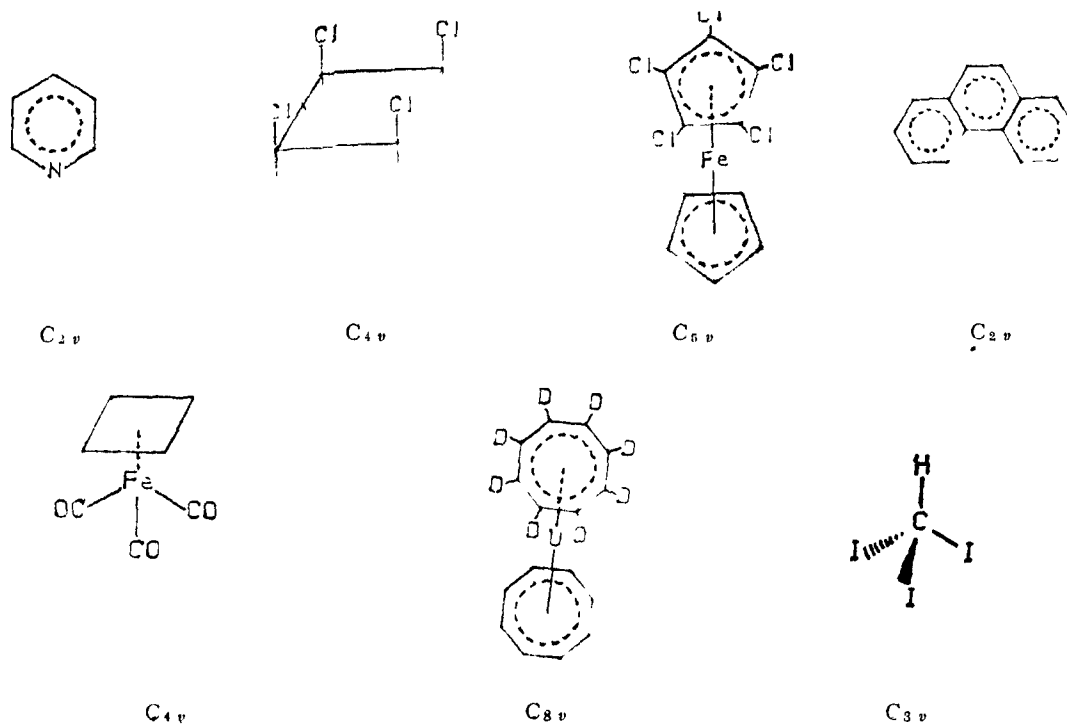


图1.20 属于 C_{nv} 点群的分子

C_{nh} 点群具有一 C_n 轴和一垂直于该轴的对称面(σ_h)。具体的实例,有下述属于 C_{2h} 和 C_{3h} 点群的分子。



图1.21 属于 C_{nh} 点群的分子

D_{nd} 点群除有 C_n 主轴以外,与 C_{nv} 及 C_{nh} 不同,还有与主轴垂直的 C_2 轴,但无与主轴垂直的 σ_h 。不过,存在与主轴重合的翼面(σ_d),如丙二烯、环戊烷螺环戊烷都是 D_{2d} 点群的实例。全交叉式的乙烷则是 D_{3d} 的实例,椅式的环己烷也属于 D_{3d} 点群,这从模型上很易看出。

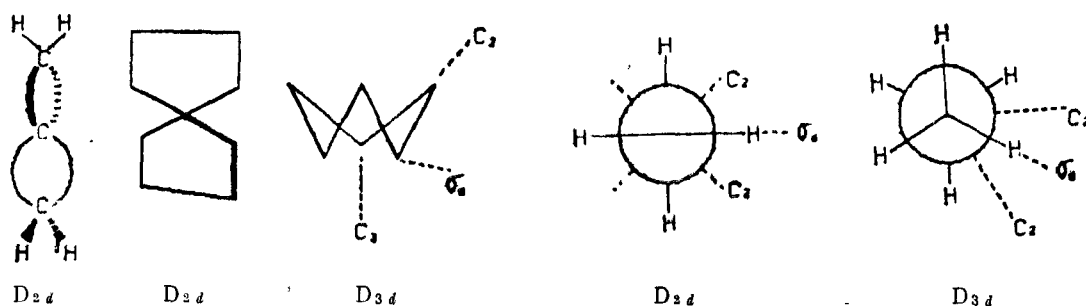


图1.22 属于 D_{nd} 点群的分子

D_{nh} 点群除有主轴 C_n 和垂直于主轴的 C_2 轴以外,还有与主轴垂直的对称面 σ_h 。如

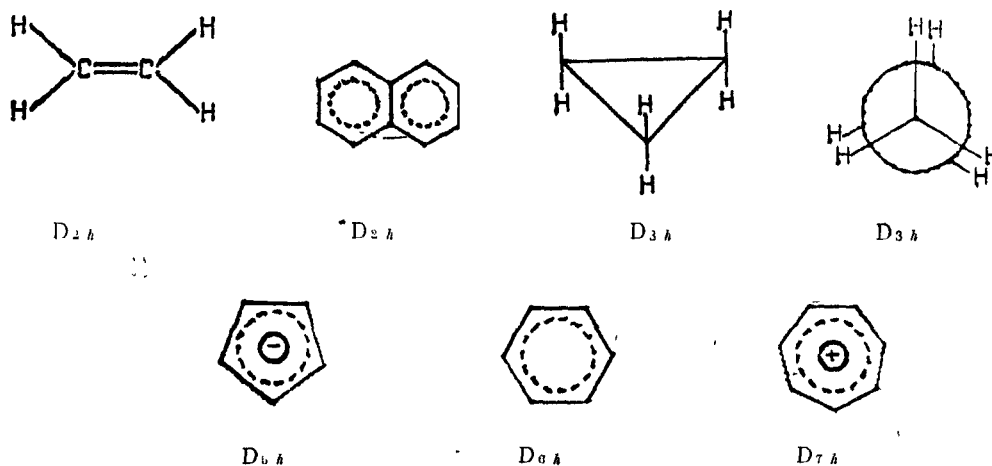


图1.23 属于 D_{nh} 点群的分子

线性分子有一根无穷大次的 C_∞ 轴,其中两端不同,因没有与主轴垂直的 C_2 轴,而只有与