

分子轨道对称守恒原理的新发展*

——兼评国际上三个学派的理论

唐 敖 庆

(吉林大学化学系)

摘 要

分子轨道对称守恒原理是六十年代理论有机化学和量子化学的最大成就,它对有机合成研究和生产的发展,有指导作用。关于这一原理的阐述,目前国际上有三个学派。本文学习运用辩证唯物主义观点,对这些理论进行了分析、批判和总结,并提出了自己的理论。我们认为分子起反应,是分子内的电子运动起了变化。当分子中有许多电子时,应抓住起主要作用的电子。电子运动的规律性,是用分子轨道来描述的,如果我们不仅知道分子轨道的始态和终态,而且知道它们在全反应过程中的变化图象,那末反应是如何进行的,遵守的规律是什么,也就完全清楚了。基于这样的观点,建立了我们自己的理论。其主要内容为:1. 根据分子在化学反应中的运动图象,把原子间的相互作用以反应坐标的函数来表示,用分子轨道理论导出电环化、环加成和 σ 键迁移反应中分子轨道变化的理论计算公式,从而得到了这些反应所遵守的全部经验规律。同时也得到了活化能的定量数值,这是从量子化学求活化能的一条新途径。2. 分子轨道对称守恒原理,以往只适用于具有某种对称性的基元反应,我们还把它推广到不具有对称性的反应类型。3. 对于分子轨道理论我们提出了一种新的计算方法,用这种方法讨论同系分子的性质,非常有效。

近年来,大量的有机合成实验工作,已经总结出许多经验规律。将这些经验规律加以概括和提高,上升为一个更为深入、更为普遍的基本规律,以进一步指导实践,是化学化工生产和科学实验,向化学工作者提出的一项重要理论任务。1965年,在国际上,人们从微观粒子的运动规律出发,采用量子化学中的分子轨道理论,把这些经验规律统一为一个较普遍的原理——分子轨道对称守恒原理^[1]。这个原理问世后,对于有机合成研究和生产的发展,起到了指导作用。最显著的例子是维生素 B₁₂ 的合成。

目前,分子轨道对称守恒原理^[3-6],在国际上有三种理论。毛主席一贯教导我们,学外国的东西,要批判地吸收,作到洋为中用。我们对他们的理论,进行了分析、批判和总结,并且提出了新的理论。

本文 1974 年 12 月 4 日收到。

* 江元生、杨忠志、王志中、于微舟同志参加了本文工作。

我们以丁二烯的电环化为例,介绍和评论在分子轨道对称守恒原理中,国际上三个学派的三种不同理论。

1. 能量相关理论^[1,2,5]

当丁二烯电环化为环丁烯时,从立体构型来看,可以得到两种不同的产物,一种是顺旋产物,一种是对旋产物,见图 1。在加热反应中,得到的是顺旋产物,在加光反应中,得到的是对



图 1 丁二烯的电环化

旋产物。而当己三烯电环化为环己二烯时,实验结果则正相反。如何解释这些从实验中得来的经验规律呢? 能量相关理论考虑了反应前后能级变化的情况。丁二烯有四个 π 电子,经过反应生成环丁烯,有二个 π 电子生成 σ 键,另外二个电子生成一个共轭双键,其余的键基本不变。因此,在考虑反应前后的能级变化时,只需考虑参与反应的四个 π 电子的能级变化。把作用物和生成物这四个电子的能级标出来,利用对称性把它们相联结,就得到能量相关图(图2)。

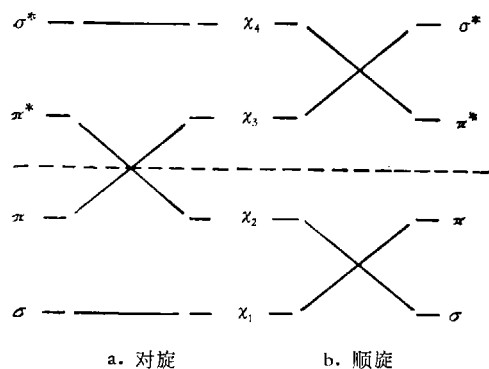


图 2 丁二烯电环化的能量相关图

从相关图中,看出对于顺旋反应,作用物的基态和生成物的基态相关联,激发态和激发态相关联。对于这些反应,活化能一定较低,加热就能实现。而在对旋反应中,作用物的基态和生成物的激发态,作用物的激发态和生成物的基态则相互关联。要实现这种反应,必须把作用物的基态电子提高到激发态,因此要采用光化学手段。这也就解释了为什么丁二烯的电环化反应,加热得顺旋产物,加光得对旋产物。如果把己三烯和环己二烯的能量相关图画出来,也就容易解释己三烯的电环化规律正好和丁二烯的相反,加热得对旋产物,加光得

顺旋产物。用能量相关图也可以讨论其它一些反应,说明那个活化能低并且容易实现;那个活化能高而且难于实现。

2. 前线轨道理论^[3]

这个理论只考虑 π 电子的最高填充轨道,有时也要考虑 π 电子的最低空轨道,这些是处于前线的轨道,因此称作前线轨道理论。以丁二烯为例,它有四个 π 电子,相应的四个分子轨道就线性组合系数的正负性来说,具有图 3a 的图象。

当丁二烯处于基态,分子轨道 χ_1 和 χ_2 各有两个电子,组态为 $\chi_1^2\chi_2^2$, χ_2 是前线轨道。考虑 χ_2 的图象,对旋时正负相碰,顺旋时正正相碰,或负负相碰。只有相同符号相碰才能形成化学键,因此丁二烯的电环化反应,加热得到顺旋产物。加光时,丁二烯的一个 π 电子从 χ_2 激发

到 χ_3 , 组态为 $\chi_2^2\chi_1\chi_3$, χ_3 是前线轨道. 从 χ_3 的图象看出, 对旋, 相同符号重迭, 顺旋, 相反符号重迭, 因此加光得到的是对旋产物. 前线轨道理论就是用前线轨道的图象来说明化学反应中的一些经验规律.

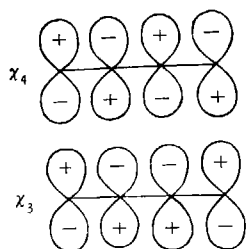


图 3a 丁二烯的分子轨道

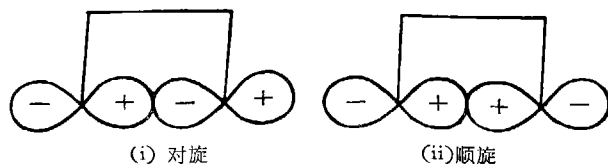
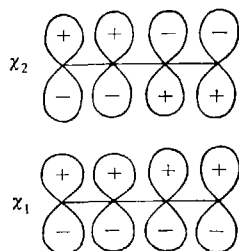


图 3b 丁二烯前线轨道



3. Möbius 结构理论^[4,6]

如以共轭体系直链分子的端点 C 作为原点, 直链上的其它 C 原子在共轭平面中作扭转, 扭转的结果恰好使另一端点的 C 原子转动 180° , 则对于丁二烯, 将具有图 4a 的图象. 如以这种图象形成环丁二烯, 计算它的 π 电子能级, 和真实的环丁二烯的 π 电子能级相比, 区别如图 4b. 计算 Möbius 结构能级时, 两个邻近原子的 P_z 轨道作用能仍当作 β , 和没有扭转时真实结构中的一样, 只是第一个 C 和最末一个 C 的作用能为 $-\beta$, 和没有扭转为 β 的不同. 在基态时, Möbius 结构的 π 电子能量 ($4\sqrt{2}\beta$) 比真实结构的 (4β) 低, 由于 β 为负值. Möbius 结构理论认为丁二烯电环化生成环丁烯, 顺旋的中间态类似于环丁二烯的 Möbius 结构, 而对旋的中间态, 则类似于环丁二烯的真实结构. 因此, 从能量比较得到结论, 丁二烯电环化生成环丁烯, 加热得顺旋产物. 对于己三烯电环化生成环己二烯, 也可以用同样方法讨论, 结论和实验结果一致. 但对于加光反应的实验结果, Möbius 结构理论给不出满意的解释.

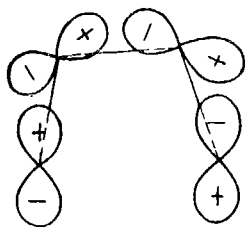


图 4a Möbius 结构图

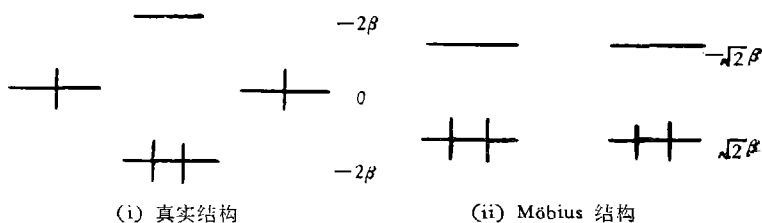


图 4b 环丁二烯的能级

对于以上简要介绍的当前国际上有关分子轨道对称守恒原理的三个理论, 应如何评价呢?

前线轨道理论只考虑始态, 完全忽略终态, 更不顾及中间变化过程. 它只见局部, 不见全体, 这对于化学反应虽然能做某些定性的讨论, 但是对于怎样实现这种化学反应, 做些定量的讨论, 就很困难了. 同时, 这个理论用了原子结构中的价电子概念, 认为共轭体系分子在化学反应中, 起决定作用的是填充最高能级的 π 电子. 殊不知 π 电子间的相互作用很强烈, 牵一发而动全身, 在反应过程中, π 电子的所有能级都在起变化, 正如能量相关图中所标明的那样. 如果把原子结构的价电子概念, 用到共轭体系分子的话, 共轭分子中所有起共轭作用的 π 电子都

是价电子。前线轨道理论,把共轭体系中都起作用的 π 电子,主观地分成内层与外层,设想所谓内层 π 电子相对稳定,只是填充最高能级的 π 电子起作用,显然是片面的。

Möbius 结构理论,试图从揭示化学变化中间态的情形,来判断反应能否进行,但是,它在进行理论处理时,是带有主观臆测性的。现有考查始态和终态化学变化的实验事实证明,无论在电环化、环加成或其它周环反应中,旋转的只是处于两端的C原子,共轭链上其它的C原子并不旋转。Möbius 结构理论,离开这个实验事实,把反应过程说成是以一个端点C为原点,整个C链扭转 180° ,这是主观臆想的。而且,它认为丁二烯形成环丁烯时,顺旋产物的中间态类似于 Möbius 结构的环丁二烯,而对旋产物的中间态类似于真实结构的环丁二烯,这更是没有事实依据的虚构。这个理论,看起来似乎是“简单”、“方便”,但它不反映客观实际。如果把它作为认识化学反应的基础,那么只能导致主观唯心主义,不能导致其它任何东西。正如伟大导师列宁所指出的:“人的思维在正确地反映客观真理的时候才是‘经济的’,而实践、实验、工业是衡量这个正确性的准绳。”

能量相关理论比较好地符合客观实际情况。它考虑了始态 π 电子能级,也考虑了终态 π 电子能级,这就比前线轨道理论前进了一大步。它把始态和终态的能级,按照对称性联结起来,相同对称性的连线互相之间不相交,不同对称性的连线相互之间可以相交,这些假设也都有量子力学基础。然而,这个理论也还存在不少问题。其中:(1)它只考虑始态和终态,没有考虑全过程,但对于讨论化学反应来说,全过程的研究是必要的。由于它没有考虑全过程,因而得不到活化能的定量概念。(2)当多烯烃分子带有取代基团时,已失去几何上的对称性,不再存在对称平面或对称轴了。而在能量相关理论中,却仍然假定这些对称性的存在,用对称性守恒原则把始态和终态的分子轨道能级相互关联,虽然结果是正确的,但推导方法值得怀疑。(3)在一些周环反应中,例如 σ 键迁移反应和环加成中的同面-异面反应,完全失去对称性,不再存在对称平面或对称轴。对这些反应,能量相关理论也就完全无能为力了,缺乏把始态和终态的分子轨道能级相互关联起来的理论根据。

二

我们应该大量吸收外国的进步文化,但是,决不能生吞活剥地兼收并蓄。应当是批判地吸收。形式主义地吸收外国的东西,在中国过去是吃过大亏的。对于自然科学的基本理论问题,同样是“不破不立。破,就是批判,就是革命。破,就要讲道理,讲道理就是立,破字当头,立也就在其中了。”我们通过分析、批判和总结当前国际上分子轨道对称守恒原理中三个学派的理论,对其去粗取精,去伪存真,联系不断发展和丰富着的实验事实,努力把握和研究事物本来具有的内部规律性和相互联系性,并对分子轨道对称守恒原理,提出我们自己的理论。下面,以有机合成中的三大类重要反应,即电环化和电开环反应、环加成和环分解反应以及 σ 键迁移反应为例,进行讨论。

1. 电环化和电开环反应

电开环是电环化的逆反应,知道了电环化的反应规律,逆反应的规律也就清楚了,只不过是同一途径上沿着相反的方向进行而已。

考虑一个直链的共轭体系分子,链上的C原子数为 n 。当两个端点的C没有旋转时,链上每两个邻近C的 P_x 轨道都是平行的,它们的相互作用为 β 。当两个端点C旋转 ϕ 角时,端点C

的 P_z 各自和它们的邻近的 P_z 相交一个 ϕ 角, 因此作用能由 β 改变为 $\beta \cos \phi$; 链上其它相邻 C 的 P_z 仍然平行, 作用能仍为 β 。另外, 我们要考虑两个端点 C 的 P_z 间的作用, 这种作用和旋转方式有关, 如为对旋, 其作用为 $\gamma(1 - \cos \phi)$, 如为顺旋, 其作用为 $-\gamma(1 - \cos \phi)$ 。式中 γ 为 $C-C$ 单键的能量, β 为 $C=C$ 双键中 π 键的能量, γ/β 等于 1.34。为什么对旋和顺旋相差一个符号呢? 因为对旋导致 P_z 的相同符号部分重迭, 而顺旋导致 P_z 相反符号部分重迭, 见图 5。

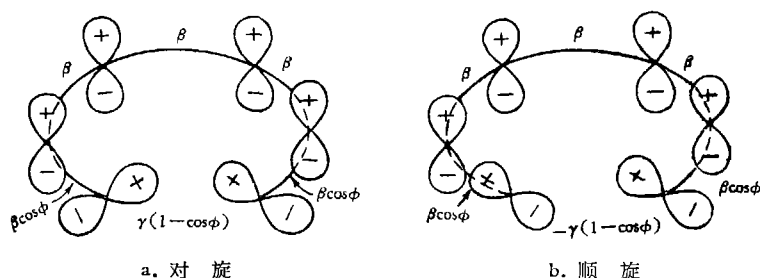


图 5 电环化和电开环反应中 π 轨道间的相互作用

有了相互作用, 就可以用分子轨道理论推导 π 电子的分子轨道波函数及其能级。令 χ 为 π 电子的分子轨道波函数,

$$\chi = \sum_{k=1}^n C_k \phi_k$$

ϕ_k 是第 k 个 C 原子的 P_z 轨道或具有与 P_z 相同对称性的原子轨道, C_k 是线性组合系数。根据分子轨道理论, C_k 满足的方程式为:

$$\left. \begin{aligned} C_1 \beta \cos \phi + C_2(\alpha - \epsilon) + C_3 \beta &= 0, \\ C_{k-2} \beta + C_{k-1}(\alpha - \epsilon) + C_k \beta &= 0, \\ C_{n-2} \beta + C_{n-1}(\alpha - \epsilon) + C_n \beta \cos \phi &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (k = 4, 5, \dots, n-1). \quad (1a)$$

两个端点 C 原子的系数 C_1 和 C_n 满足的边界条件为:

$$\left. \begin{aligned} C_2 \beta \cos \phi + C_1(\alpha - \epsilon) \pm C_n \gamma(1 - \cos \phi) &= 0, \\ C_{n-1} \beta \cos \phi + C_n(\alpha - \epsilon) \pm C_1 \gamma(1 - \cos \phi) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (1b)$$

上面的符号适用于对旋, 下面的符号适用于顺旋。定义:

$$\epsilon = \alpha + \beta x, \quad \gamma = \zeta \beta. \quad (2)$$

代入 (1a) 式, 用迭代法可以推得:

$$\left. \begin{aligned} C_k &= g_{k-2} C_2 - g_{k-3} \cos \phi C_1 \quad (k = 3, 4, \dots, n-1), \\ C_n &= \frac{1}{\cos \phi} (g_{n-2} C_2 - g_{n-3} \cos \phi C_1), \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中 $g_n(x)$ 定义为:

$$\begin{aligned} g_n(x) &= x^n - (n-1)x^{n-2} + \frac{(n-2)(n-3)}{2!} x^{n-4} - \frac{(n-3)(n-4)(n-5)}{3!} x^{n-6} + \dots \\ &= \sum_{r=0}^{\frac{n}{2} \text{ 或 } \frac{n-1}{2}} (-1)^r \frac{(n-r)!}{r!(n-2r)!} x^{n-2r}. \end{aligned} \quad (4)$$

将(2)和(3)式代入(1b)式,得到 C_1 和 C_2 的联立方程,由此,立即推得 x 满足的代数方程为:

$$x^2 g_{n-2} - \zeta^2 (1 - \cos \phi)^2 g_{n-2} - 2 \cos^2 \phi x g_{n-3} + \cos^4 \phi g_{n-4} \mp 2 \zeta \cos^2 \phi (1 - \cos \phi) = 0. \quad (5)$$

当 n 为偶数, (5) 式中只出现 x 的偶次方, 说明 x_i 是 (5) 式的根, $-x_i$ 也是 (5) 式的根. 从能量表达式(2), 看出偶数 C 链共轭分子电环化时, 无论对旋或顺旋, π 电子的分子轨道能量曲线总是对称于 $\epsilon - \alpha = 0$. 当 n 为奇数, (5) 式中除最后一项外, 其余都只包含 x 的奇次方, 因此当 x_i 是对旋的一个根时, $-x_i$ 一定是顺旋的一个根. 从(2)式看出, 把对旋的能量曲线对 $\epsilon - \alpha = 0$ 作镜面反映, 立即得到顺旋的能量曲线. 从这个结果出发, 并注意到

$$\sum_{i=1}^n (\epsilon_i - \alpha) = \beta \sum_{i=1}^n x_i = 0,$$

容易推导出:

$$2 \sum_{i=1}^{\frac{n-1}{2}} (\epsilon_i - \alpha)_{\text{顺}} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{n+1}{2}} (\epsilon_i - \alpha)_{\text{对}}, \quad 2 \sum_{i=1}^{\frac{n-1}{2}} (\epsilon_i - \alpha)_{\text{对}} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{n+1}{2}} (\epsilon_i - \alpha)_{\text{顺}}. \quad (6)$$

奇数 C 链共轭分子的正负离子的 π 电子总能量分别为:

$$E^+ = 2 \sum_{i=1}^{\frac{n-1}{2}} (\epsilon_i - \alpha), \quad E^- = 2 \sum_{i=1}^{\frac{n+1}{2}} (\epsilon_i - \alpha),$$

分子轨道的能量以 α 作为零点. 根据(6)式立即得到:

$$E_{\text{顺}}^+ = E_{\text{对}}^-, \quad E_{\text{对}}^+ = E_{\text{顺}}^-. \quad (7)$$

由此推导出, 对于奇共轭分子的电环化或其逆反应电开环, 在某种条件下(加热或加光), 正离子得到顺旋产物, 负离子一定得到对旋产物; 或者相反, 正离子得到对旋产物, 负离子得到顺旋产物. 这些结论和实验结果完全符合.

下面用推导得来的一般公式(5)处理一些特殊例子.

1. 丁二烯-环丁烯

丁二烯环化或环丁烯开环, 涉及四个 π 电子能级的变化. 在(5)式中令 $n = 4$, 得到这四个能级所满足的方程式

$$x^4 - [1 + \zeta^2 (1 - \cos \phi)^2 + 2 \cos^2 \phi] x^2 + [\zeta^2 (1 - \cos \phi)^2 + \cos^4 \phi \mp 2 \zeta \cos^2 \phi (1 - \cos \phi)] = 0.$$

对每一确定反应坐标 ϕ (或 $\cos \phi$), 均可解出四个根, 将它们分别沿 ϕ 相联, 就得到能级变化曲线. 图 6a, b 是对旋和顺旋能级曲线. 容易看出, 定性结果与只考虑始终态对称性的能量相关理论一致; 即在顺旋过程中, 基态能级只与基态能级相联, 而在对旋过程中, 基态能级有的与激发态能级相联. 但是, 曲线的定量结果却是以往的理论所不能得到的.

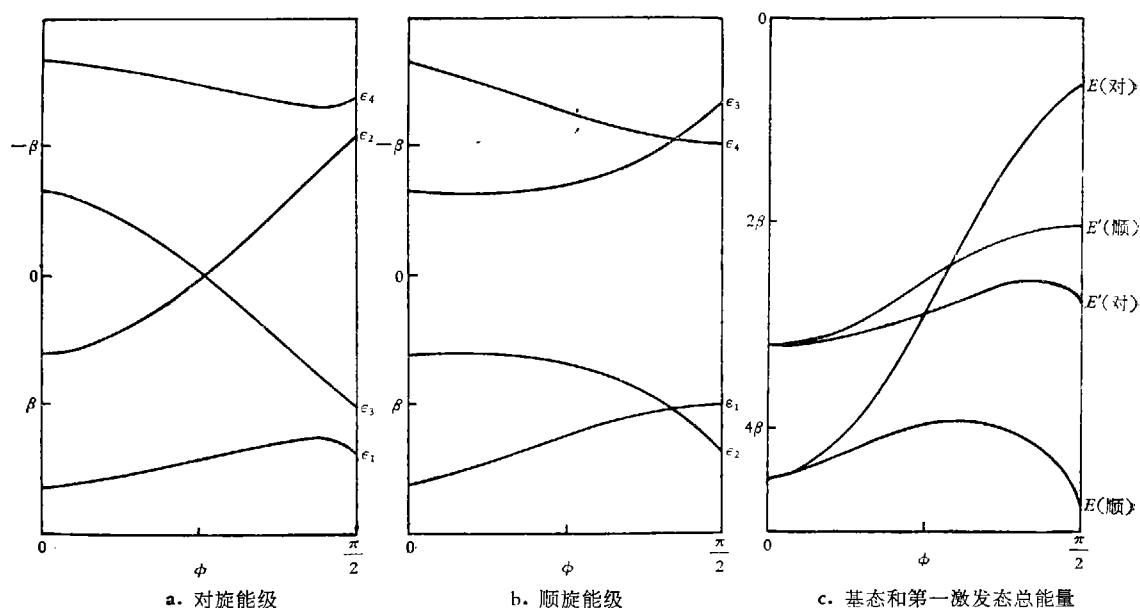
根据能级曲线和电子组态可以求得反应过程中 π 电子总能量变化. 设 E 代表基态 π 电子总能量, E' 代表第一激发态总能量, 则

$$E = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2, \quad E' = 2\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3,$$

图 6c 给出了 E 和 E' 曲线. 这些曲线表明, 不管反应进行到那一步, 恒有

$$E(\text{顺}) < E(\text{对}), \quad E'(\text{对}) < E'(\text{顺}).$$

按照能量最低原则选择反应途径, 基态反应(加热)顺旋是允许的, 对旋是禁阻的; 激发态反应

图 6 丁二烯-环丁烯反应中 π 电子能级和总能量变化曲线

(加光)对旋是允许的,顺旋是禁阻的。由 E 和 E' 曲线的极大点,可以求出活化能。对于加热顺旋过程,环化活化能为 -0.6β ,开环活化能为 -0.8β ;加光对旋反应,环化活化能为 -0.7β ,开环为 -0.3β 。若以定域 π 键键能 62 千卡/克分子来估计 β 值, β 为 -31 千卡/克分子,则丁二烯加热环化活化能为 19 千卡/克分子,开环活化能为 26 千卡/克分子,约达实验值的 70—80%。这是一个很合理的结果,因为我们只考虑了 π 电子能级变化的贡献。

II. 己三烯-环己二烯

己三烯有六个 π 电子, $n = 6$ 。求解(5)式,结果如图 7。能级图 7a, b 的特点是:在对旋过程中,三个基态能级始终得到保持;而顺旋过程中,有一个基态能级转变成激发态能级。与此相适应,图 7c 中的总能量曲线恒有:

$$E(\text{对}) < E(\text{顺}), \quad E'(\text{顺}) < E'(\text{对}).$$

因此己三烯电环化(或环己二烯开环),选择定则恰与丁二烯相反,加热反应必得对旋产物,加光反应得顺旋产物。加热环化活化能为 -0.8β ,开环为 -1.0β ;加光环化活化能为 -0.9β ,开环活化能为 -0.6β 。

III. 烯丙基-环丙基

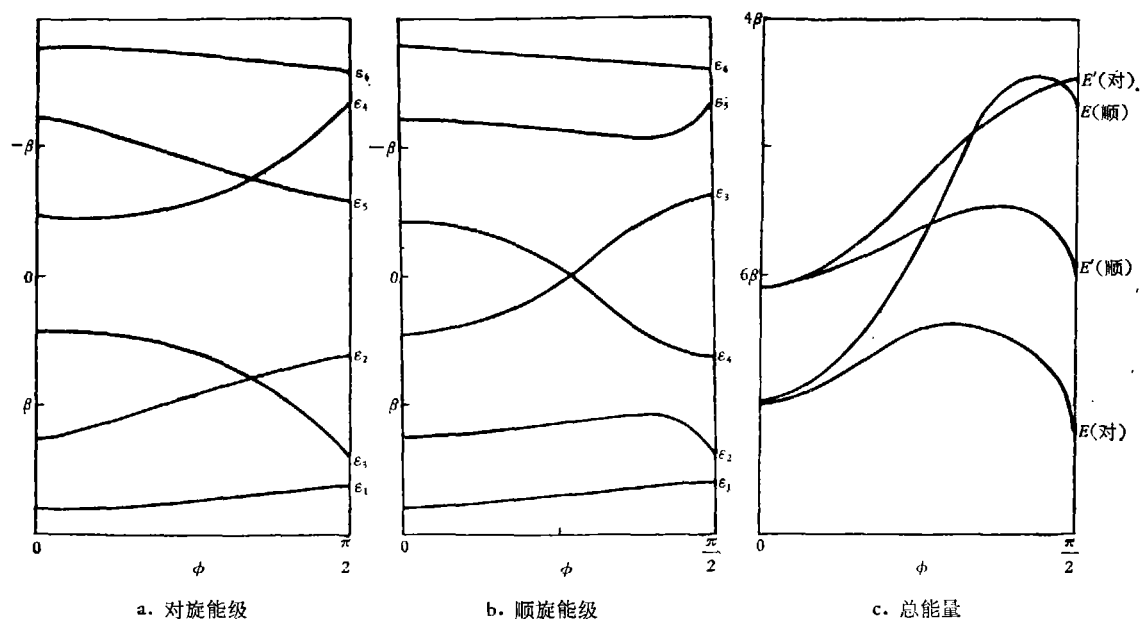
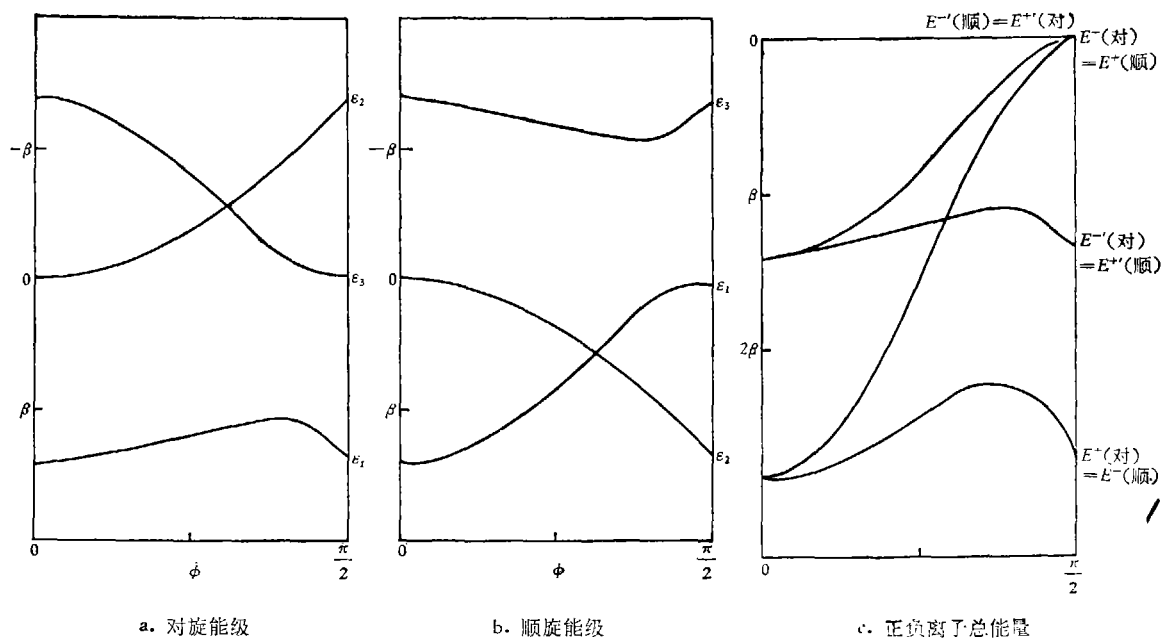
烯丙基含有三个碳原子,是最简单的奇交替烃。由解(5)式,作图 8,得到

$$\begin{aligned} E^-(\text{顺}) &< E^-(\text{对}), & E^+(\text{对}) &< E^+(\text{顺}), \\ E^+(\text{顺}) &< E^+(\text{对}), & E^-(\text{对}) &< E^-(\text{顺}). \end{aligned}$$

因此,烯丙基负离子的加热环化或环丙基负离子加热开环,得到顺旋产物;而相同过程对正离子,得到对旋产物。加热环化活化能为 -0.6β ,开环活化能为 -0.5β 。加光过程的结论恰相反,正离子得顺旋产物,负离子得对旋产物。加光环化活化能为 -0.4β ,开环为 -0.3β 。

IV. 戊二烯基-环戊烯基

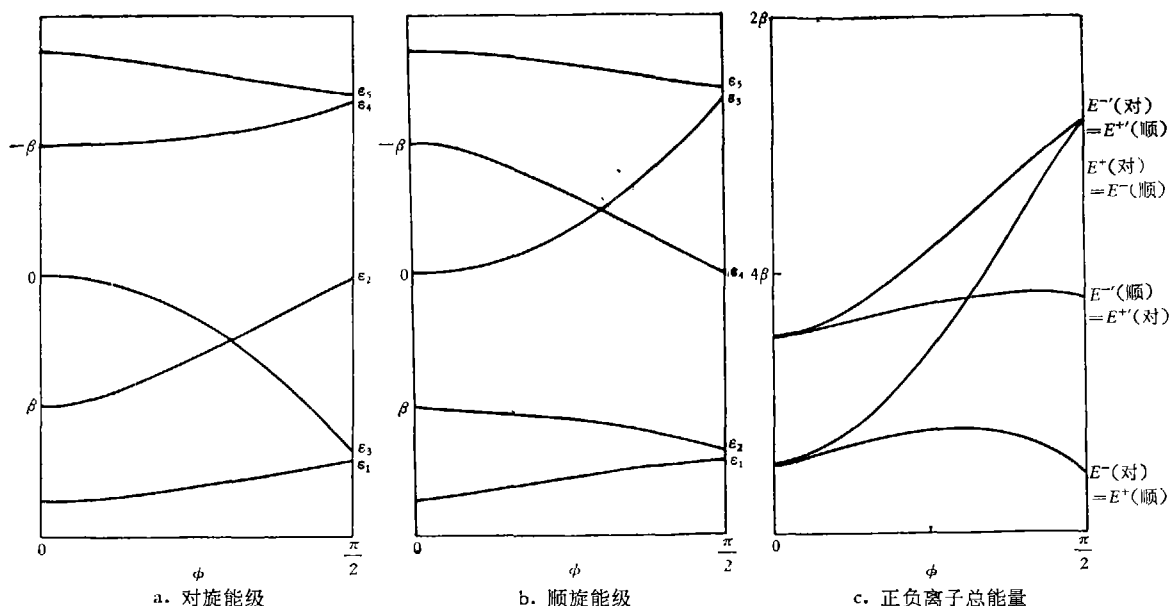
图 9 给出了戊二烯基电环化或环戊烯基电开环反应中,五个 π 电子能级和正负离子能量

图7 己三烯-环己二烯反应中 π 电子能级和总能量曲线图8 烯丙基-环丙基反应中 π 电子能级和正负离子总能量曲线

曲线,得到

$$\begin{aligned} E^-(\text{对}) < E^-(\text{顺}), & \quad E^+(\text{顺}) < E^+(\text{对}), \\ E'^-(\text{顺}) < E'^-(\text{对}), & \quad E^{++}(\text{对}) < E^{++}(\text{顺}). \end{aligned}$$

因此,负离子的加热反应得到对旋产物,加光反应得到顺旋产物;正离子加热反应得顺旋产物,加光反应得对旋产物。加热允许过程活化能,环化为 -0.3β , 开环为 -0.4β ; 加光允许过程活

图 9 戊二烯基-环戊烯基反应中 π 电子能级和正负离子总能量

化能, 环化为 -0.4β , 开环为 -0.1β .

V. 其它

对于 $n = 7, 8, \dots$ 的情况也作了计算, 得到了选择定则和活化能. 总的结果是: 对 $4n + 2$ π 电子体系, 加热得到对旋产物, 加光得到顺旋产物; 对 $4n$ π 电子体系, 加热得到顺旋产物, 加光得到对旋产物.

2. 环加成和环分解反应

环分解是环加成的逆反应, 它们遵守同一规律. 下面讨论二个共轭分子的环加成反应, 方法适用于多个分子. 关于三个或四个共轭分子的环加成, 我们将在另一篇文章中论及.

考虑二个共轭链的环加成, 在反应过程中的相互作用如图 10. 对于同面-同面反应, $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta$; 对于异面-异面反应, $\zeta_1 = \zeta_2 = -\zeta$; 对于同面-异面反应, $\zeta_1 = -\zeta_2 = \zeta$; 对于异面-同面反应, $-\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta$. 根据分子轨道理论, 除端点的四个 C 外, 系数适合的方程为:

$$C_1 \cos \phi - C_2 x + C_3 = 0, \quad C_{k-1} - C_k x + C_{k+1} = 0 \quad (k = 3, \dots, n-2), \quad (8a)$$

$$C_{n-2} - C_{n-1} x + C_n \cos \phi = 0, \quad C'_1 \cos \phi - C'_2 x + C'_3 = 0, \\ C'_{k-1} - C'_k x + C'_{k+1} = 0, \quad C'_{l-2} - C'_{l-1} x + C'_l \cos \phi = 0 \quad (k = 3, \dots, l-2), \quad (8b)$$

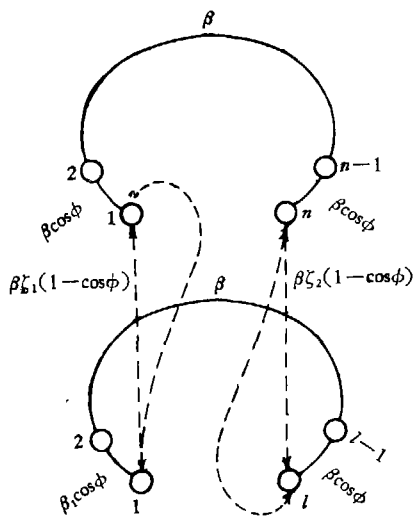


图 10 两个共轭分子环加成时的相互作用

四个端点适合的边界条件为:

$$\left. \begin{aligned} C_2 \cos \phi - C_1 x + C'_1 \zeta_1 (1 - \cos \phi) &= 0, \\ C'_2 \cos \phi - C'_1 x + C_1 \zeta_1 (1 - \cos \phi) &= 0, \\ C_{n-1} \cos \phi - C_n x + C'_l \zeta_2 (1 - \cos \phi) &= 0, \\ C'_{l-1} \cos \phi - C'_l x + C_n \zeta_2 (1 - \cos \phi) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (8c)$$

从(8a)和(8b)分别得到:

$$\left. \begin{aligned} C_n &= \frac{1}{\cos \phi} [g_{n-2} C_2 - g_{n-3} \cos \phi C_1 - (1 - \cos \phi) \delta_{n2} C_2], \\ C_{n-1} &= (g_{n-3} C_2 - g_{n-4} \cos \phi C_1) + \delta_{n2} C_1, \\ C'_l &= \frac{1}{\cos \phi} [g_{l-2} C'_2 - g_{l-3} \cos \phi C'_1 - (1 - \cos \phi) C'_2 \delta_{l2}], \\ C'_{l-1} &= (g_{l-3} C'_2 - g_{l-4} \cos \phi C'_1) + \delta_{l2} C'_1, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

式中 $g_n(x)$ 的定义见(4)式, δ_{k2} 的定义为:

$$\delta_{k2} = \begin{cases} 0, & \text{当 } k \neq 2, \\ 1, & k = 2. \end{cases}$$

(9)式中引进 δ_{k2} 项, 为了包括环加成中可能出现2个C的共轭分子. 将(9)式代入边界条件(8c), 得到 c_1, c_2 和 c'_1, c'_2 适合的联立方程, 由此得到 x 满足的代数方程为

(1) 当 $n = l = 2$,

$$[x^2 - \cos^2 \phi \pm \zeta^2 (1 - \cos \phi)^2]^2 - \zeta^2 (1 - \cos \phi)^2 (x \pm x)^2 = 0; \quad (10a)$$

(2) 当 $n > 2, l = 2$,

$$\begin{aligned} &g_{n-2} [x^4 - \cos^2 \phi x^2 - 2\zeta^2 (1 - \cos \phi)^2 x^2 + \zeta^4 (1 - \cos \phi)^4] \\ &+ g_{n-3} [-2\cos^2 \phi x^3 + 2\cos^4 \phi x + 2\zeta^2 \cos^2 \phi (1 - \cos \phi)^2 x] \\ &+ g_{n-4} [\cos^4 \phi x^2 - \cos^6 \phi] \mp 2\zeta^2 \cos^3 \phi (1 - \cos \phi)^2 = 0; \end{aligned} \quad (10b)$$

(3) 当 $n > 2, l > 2$,

$$\begin{aligned} &g_{n-2} g_{l-2} [x^4 - 2\zeta^2 (1 - \cos \phi)^2 x^2 + \zeta^4 (1 - \cos \phi)^4] \\ &+ (g_{n-2} g_{l-3} + g_{l-2} g_{n-3}) [-2x^3 \cos^2 \phi + 2\zeta^2 \cos^2 \phi (1 - \cos \phi)^2 x] \\ &+ g_{n-3} g_{l-3} [4\cos^4 \phi x^2 - 2\zeta^2 \cos^4 \phi (1 - \cos \phi)^2] \\ &+ \cos^4 \phi x^2 (g_{n-2} g_{l-4} + g_{l-2} g_{n-4}) - 2\cos^6 \phi x (g_{n-4} g_{l-3} + g_{l-4} g_{n-3}) \\ &+ \cos^8 \phi g_{n-4} g_{l-4} \mp 2\zeta^2 \cos^4 \phi (1 - \cos \phi)^2 = 0. \end{aligned} \quad (10c)$$

在上列方程中, 上面的符号适用于同面-同面和异面-异面, 下面的符号适用于同面-异面和异面-同面. 以后为讨论简便起见, 我们称前一种情况为同面-同面, 后一种情况为同面-异面.

我们讨论上列方程的一些性质. 当 $n + l$ 为偶数, 它们是 x^2 的代数方程, x_i 和 $-x_i$ 同是方程式的根, 因此分子轨道的能级曲线镜像对称于 $\epsilon - \alpha = 0$. 当 $n + l$ 为奇数, 在(10b)和(10c)式中, 除最后一项外, 其余都是 x 的奇次方项, 说明若 x_i 是同面-同面的一个根, 则 $-x_i$ 是同面-异面的一个根; 因此把同面-同面的分子轨道能级曲线对于 $\epsilon - \alpha = 0$ 作镜像反映, 立即得到同面-异面的分子轨道能级曲线.

从上列方程也能立即推得 $4q$ 和 $4q + 2$ 的规律性. 如以(10c)式为例, 若 n, l 都是偶数, 常数项由 $\zeta^4 (1 - \cos \phi)^4 g_{n-2} g_{l-2}$, $\cos^8 \phi g_{n-4} g_{l-4}$ 和最后一项得来. 当 $n + l = 4q$, (10c)式的常

数项为:

$$[\cos^4\phi \mp \zeta^2(1 - \cos\phi)^2]^2, \quad (11a)$$

同面-同面反应和同面-异面反应适合的方程差别就在这一项, 其余的都相同. 根据根和系数的关系, 它代表 x^2 的 $2q$ 个正根的连乘积. 按根的大小次序, 以 $x_1, x_2, \dots, x_{2q}, -x_{2q}, \dots, -x_2, -x_1$ 代表 (10c) 的根, 由于同面-同面的常数项小于同面-异面的常数项, 得到

$$\sum_{i=1}^{2q} (x_i)_{\text{同-同}} < \sum_{i=1}^{2q} (x_i)_{\text{同-异}}.$$

由于基态时, π 电子的分子轨道总能量为:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{2q} (\epsilon_i - \alpha) = \beta \sum_{i=1}^{2q} x_i,$$

而 β 为负值, 因此 $E_{\text{同-异}} < E_{\text{同-同}}$, 它适用于变化的全过程, 由此得出结论: 当 $n + l = 4q$, 加热得同面-异面、异面-同面产物. 当 $n + l = 4q + 2$, 常数项为:

$$-[\cos^4\phi \pm \zeta^2(1 - \cos\phi)^2]^2, \quad (11b)$$

这里出现负号, 由于 x^2 有 $2q + 1$ 个正根. 比较 (11a) 和 (11b), 知道同面-同面和同面-异面对于常数项的绝对值的大小, 正好对换个关系, 目前是同面-同面大于同面-异面, 因此 $E_{\text{同-同}} < E_{\text{同-异}}$. 它适用于环加成的全过程, 由此得出结论, 加热得到同面-同面、异面-异面产物.

对于加光反应, 计算结果表明, 由于常数项随 $4q$ 和 $4q + 2$ 的变化而变化, 下式成立

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{2q-1} (x_i)_{\text{同-异}} &< \sum_{i=1}^{2q-1} (x_i)_{\text{同-同}} & (n + l = 4q), \\ \sum_{i=1}^{2q-1} (x_i)_{\text{同-同}} &< \sum_{i=1}^{2q-1} (x_i)_{\text{同-异}} & (n + l = 4q + 2). \end{aligned}$$

当一个电子受激发, 由 x_{2q} 跃迁到 $-x_{2q}$, π 电子总能量 E' 为:

$$E' = \sum_{i=1}^{2q-1} (\epsilon_i - \alpha) = \beta \sum_{i=1}^{2q-1} x_i.$$

根据上列不等式, 得到

$$\begin{aligned} E'_{\text{同-同}} &< E'_{\text{同-异}} & (n + l = 4q), \\ E'_{\text{同-异}} &< E'_{\text{同-同}} & (n + l = 4q + 2). \end{aligned}$$

由此推得结论, 在加光反应中, 当 $n + l = 4q$ 时, 环加成得同面-同面、异面-异面产物; 当 $n + l = 4q + 2$ 时, 环加成得同面-异面、异面-同面产物.

当 n, l 都是奇数, 而 $n + l$ 为偶数时, 用同样方法进行讨论, 可以得到相同的结论. 当 $n + l$ 为奇数时, 由于同面-同面的分子轨道能级曲线, 和同面-异面的分子轨道能级曲线, 对于 $\epsilon - \alpha = 0$ 是镜象对称的关系, 仿照对奇共轭分子电环化的讨论, 得到

$$E_{\text{同-同}}^+ = E_{\text{同-异}}^-, \quad E_{\text{同-同}}^- = E_{\text{同-异}}^+. \quad (12)$$

由此得到互补定则, 即在某种特定条件(加光或加热)下, 正离子遵守某一规律, 负离子一定遵守它的补充规律, 例如在加热反应中正离子得同面-同面、异面-异面产物, 则负离子一定得同面-异面、异面-同面产物. 当 $n + l$ 为奇数时, (10c) 的常数项为:

$$\mp 2\zeta^2 \cos^4\phi (1 - \cos\phi)^2,$$

当 $n + l = 4q + 1$, 对于同面-同面反应, 有 $2q + 1$ 个正根, $2q$ 个负根; 而对于同面-异面反

应,则有 $2q$ 个正根, $2q + 1$ 个负根. 因此

$$E_{\text{同-同}}^- < E_{\text{同-异}}^-, \quad (13a)$$

再根据(12)式,得

$$E_{\text{同-异}}^+ < E_{\text{同-同}}^+. \quad (13b)$$

当 $n + l = 4q + 3$, 对于同面-同面反应, 有 $2q + 1$ 个正根, $2q + 2$ 个负根, 而对于同面-异面反应, 则有 $2q + 2$ 个正根, $2q + 1$ 个负根. 因此

$$E_{\text{同-异}}^- < E_{\text{同-同}}^-, \quad (14a)$$

再根据(12)式,得

$$E_{\text{同-同}}^+ < E_{\text{同-异}}^+. \quad (14b)$$

由(13)和(14)式得到结论, 当 $n + l = 4q + 1$, 在加热反应中正离子得同面-异面、异面-同面产物, 负离子得同面-同面、异面-异面产物; 而当 $n + l = 4q + 3$ 时, 规律正相反. 对于加光反应也可以进行类似地讨论.

上面从一般理论公式出发, 推得 $4q$ 和 $4q + 2$ 的选择定则, 也推得正负离子的互补定则, 这些和实验得来的经验规律完全一致. 从(10c)式还可以得到另一个有重要意义的结果, 即对于二个相同分子的环加成, 若为同面-异面反应, (10c)式简化为:

$$[x^2 g_{n-2} - 2 \cos \phi x g_{n-3} + \cos^4 \phi g_{n-4} - \zeta^2 (1 - \cos \phi)^2 g_{n-2}]^2 = 0, \quad (15)$$

(15)式来源于下列关系式

$$g_{n-3}^2 - g_{n-2} g_{n-4} = 1.$$

对于二个相同分子的同面-异面环加成, 不仅始态和终态的能级是二重简并的, 在反应的全过程中, 分子轨道的能级曲线也都是二重简并的.

下面用理论公式计算一些具体实例.

I. 乙烯-乙烯生成环丁烷

根据(10a)式作出图 11, 其中实线为同面-同面(或异-异)反应, 虚线为同面-异面(或异-

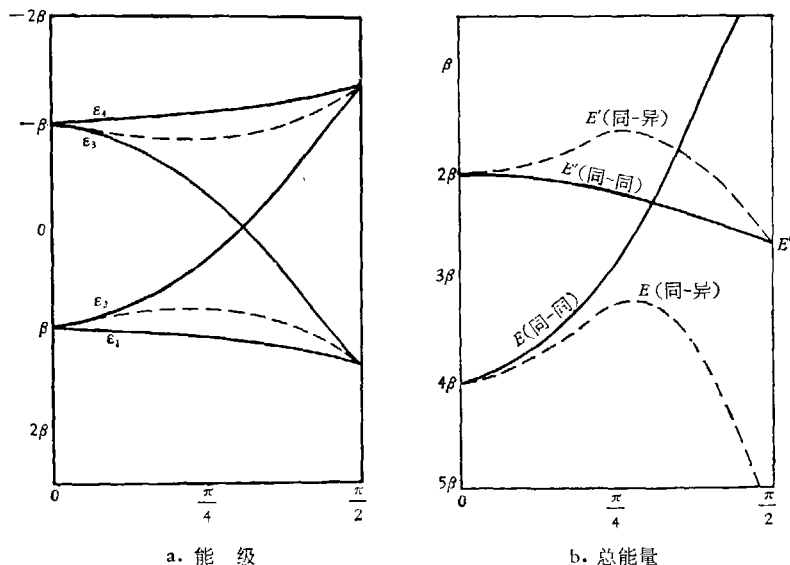


图 11 $[2+2]$ 环加成体系 π 电子能级和总能量曲线

同)反应。因此,加热反应中同面-异面是允许的,同面-同面是禁阻的;在加光反应中同面-同面是允许的,同面-异面是禁阻的。对于加热同面-异面反应,活化能为 -0.8β 。

II. 丁二烯-丁二烯生成环辛二烯[1,5]

根据(10c)式求解作图 12。选择定则和乙烯-乙烯生成环丁烷相同。加热同面-异面反应的活化能为 -1.6β ;加光同面-同面反应的活化能为 -1.1β 。

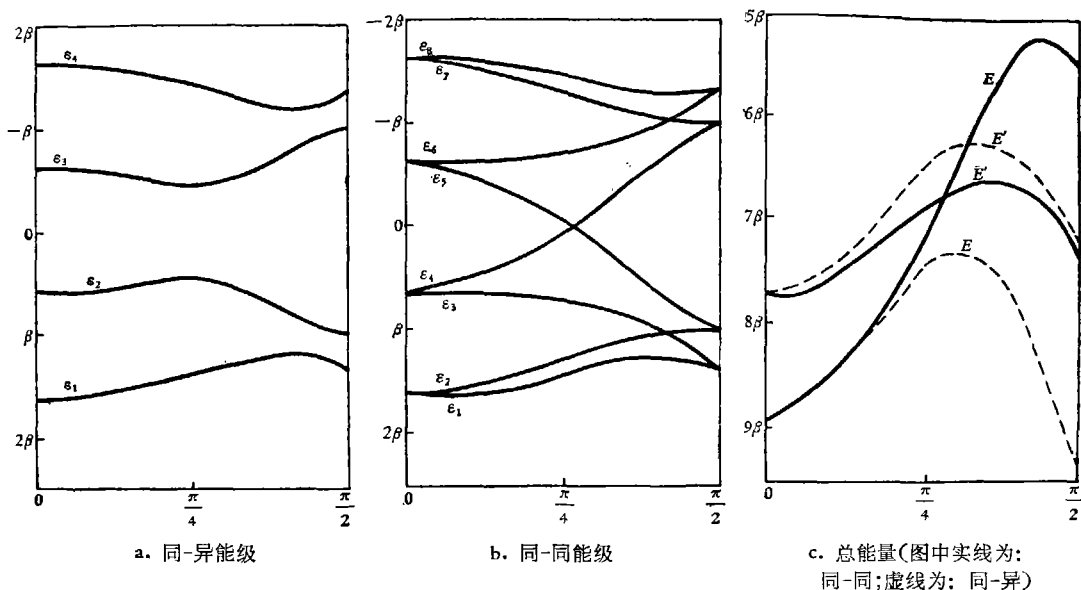


图 12 $[4+4]$ 环加成体系 π 电子能级和总能量曲线

III. 乙烯-丁二烯生成环己烯

求解(10b)式,作图 13。从而得到选择定则,加热为同面-同面反应,加光为同面-异面反

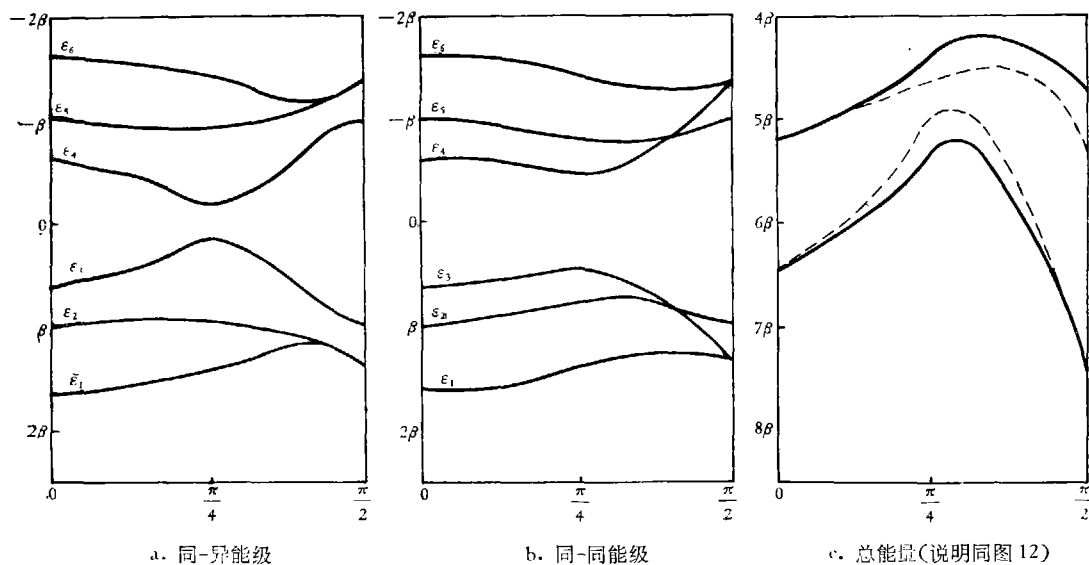


图 13 $[2+4]$ 环加成体系 π 电子能级和总能量曲线

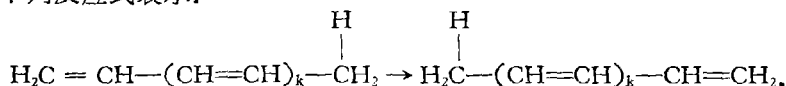
应。加热同面-同面反应的活化能为 -1.3β , 加光同面-异面反应活化能为 -0.7β 。

IV. 其它

还计算了其它实例, 得到了能级曲线和活化能。从能量曲线得到的选择定则完全与前面所作的普遍理论分析一致, 即 $[n+l]$ 环加成体系, 当 $n+l=4q$ 时, 加热为同面-异面反应, 加光为同面-同面反应; $n+l=4q+2$ 时, 加热为同面-同面反应, 加光为同面-异面反应。

3. σ 键迁移反应

一个 C 原子上的 σ 键迁移到另一个 C 原子上, 随之共轭链发生转移的反应, 称之为 σ 键迁移反应。用下列反应式表示:



从几何构型来看, σ 键迁移反应分两种类型。一种称为同面反应, 迁移前后的 σ 键在共轭平面的同一侧, 如上列反应所标出的那样。另一种称为异面反应, 迁移前后的 σ 键在共轭平面的两侧, 如要标明这种反应, 上列右端 C—H σ 键要放在 C 原子之下。在实际反应中规律性很强。对于加热反应, 三个 C 的是异面反应, 五个 C 的是同面反应, 加光的结果正相反。如何解释这类经验规律呢? 在以往的能量相关理论中是无法解释的, 因为始态和终态分子轨道的能级相同, 又缺乏对称性作为依据把它们相联结。但在我们提出的理论中, 这类问题可以得到满意地解决。

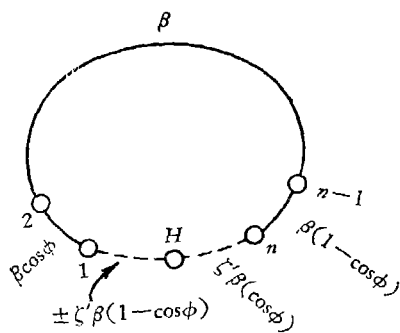


图 14 σ 键迁移反应中的相互作用

考虑一个起 σ 键迁移反应的分子, 以 ϕ 作为反应坐标, 它的变化范围从 0 到 90° , 在反应过程中的相互作用如图 14。分子轨道的系数满足下列方程:

$$\left. \begin{aligned} C_1 \cos \phi - C_2 x + C_3 &= 0, & C_{k-1} - C_k x + C_{k+1} &= 0, \\ C_{n-2} - C_{n-1} x + C_n (1 - \cos \phi) &= 0 \quad (k=3, \dots, n-2). \end{aligned} \right\} \quad (16a)$$

三个端点原子满足的边界条件为:

$$\left. \begin{aligned} C_1 \cos \phi - C_1 x \pm C_0 \zeta' (1 - \cos \phi) &= 0, \\ \pm C_1 \zeta' (1 - \cos \phi) - C_0 (x - \delta) + C_n \zeta' \cos \phi &= 0, \\ C_0 \zeta' \cos \phi - C_n x + C_{n-1} (1 - \cos \phi) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (16b)$$

式中 $\delta = \frac{\alpha_0 - \alpha}{\beta}$, 正号适用于同面反应, 负号适用于异面反应。从 (16a) 式推得:

$$\begin{aligned} C_{n-1} &= g_{n-3} C_2 - g_{n-4} \cos \phi C_1, \\ C_n &= \frac{1}{1 - \cos \phi} (g_{n-2} C_2 - g_{n-3} \cos \phi C_1). \end{aligned} \quad (17)$$

将 (17) 式代入 (16b) 式, 得到 C_0 , C_1 和 C_2 适合的联立方程, 从中得到 x 满足的代数方程为:

$$\begin{aligned} &g_{n-2} [x^2 (x - \delta) - \zeta'^2 \cos^2 \phi x - \zeta'^2 (1 - \cos \phi)^2 x] \\ &+ g_{n-3} [-\cos^2 \phi x (x - \delta) - (1 - \cos \phi)^2 x (x - \delta) \\ &\quad + \cos^4 \phi \zeta'^2 + (1 - \cos \phi)^4 \zeta'^2] \\ &+ \cos^2 \phi (1 - \cos \phi)^2 (x - \delta) g_{n-4} \mp 2 \zeta'^2 \cos^2 \phi (1 - \cos \phi)^2 = 0. \end{aligned} \quad (18)$$

将 $\cos \phi$ 和 $(1 - \cos \phi)$ 对调, (18) 式保持不变, 说明能级曲线对称于 $\cos \phi = \frac{1}{2}$ 处. 这是 σ 键迁移反应的特点所决定的. 由于始态和终态的能级相同, σ 键迁移的逆反应仍然是 σ 键迁移反应, 因此分子轨道的能级曲线必然对称于反应坐标 $\cos 0^\circ = 1$ 和 $\cos \frac{\pi}{2} = 0$ 的中间点.

对于 $[1, n]$ σ 键迁移反应, 当 $n + 1 = 4q$, (18) 式给出的常数项为:

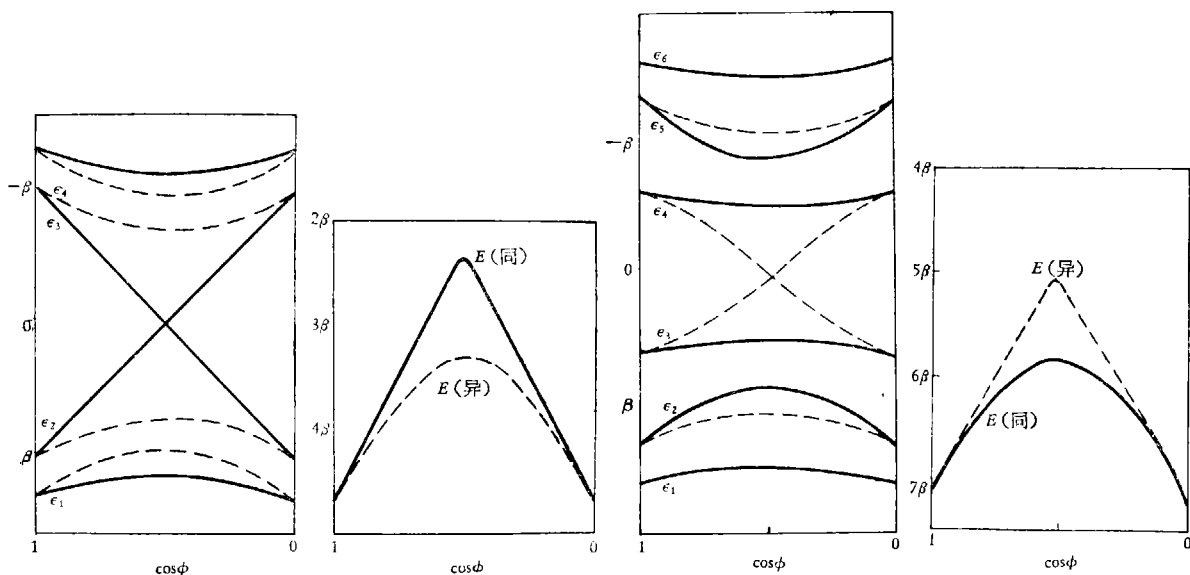
$$[\cos^2 \phi \mp (1 - \cos \phi)^2] \zeta'^2.$$

当 $n + 1 = 4q + 2$, (18) 式给出的常数项为:

$$-[\cos^2 \phi \pm (1 - \cos \phi)^2] \zeta'^2.$$

对于同面和异面反应适合的代数方程, 除常数项外, 其余各项都相同. 当 $n + 1 = 4q$, 常数项之值同面比异面小; 而当 $n + 1 = 4q + 2$, 常数项的绝对值异面比同面小. 正是由于这个原因, 我们得到了 $4q$ 和 $4q + 2$ 的规律: 当 $n + 1 = 4q$, 加热得异面反应, 加光得同面反应; 而当 $n + 1 = 4q + 2$, 加热得同面反应, 加光得异面反应.

对于 $[1, 3]$, $[1, 5]$, $[1, 7]$, $[1, 9]$ 等 σ 键迁移反应, 根据 (18) 式作了具体计算, 得到了能级曲线和总能量曲线, 图 15 和图 16 给出的是 $[1, 3]$ 和 $[1, 5]$ 反应的计算结果. 选择定则



(图中实线为: 同面; 虚线为: 异面)

(说明同图 15)

图 15 $[1, 3]$ σ 键迁移反应的能级曲线和总能量曲线

图 16 $[1, 5]$ σ 键迁移反应的能级曲线和总能量曲线

显然与上面的一般讨论一致. $[1, 3]$ 加热异面反应活化能为 -1.3β , $[1, 5]$ 加热同面反应活化能为 -1.3β .

三

按照唯物辩证法的观点, 自然界的变化, 主要是由于自然界内部矛盾的发展. 当分子起反应, 分子内部的电子运动起了变化. 当分子中有许多电子时, 应抓住起主要作用的电子. 共轭

体系分子起周环反应时,起主要作用的是 π 电子,C链骨架上的 σ 电子基本不变,因此要抓住 π 电子在反应中的运动规律.要考虑全部 π 电子,把它们作为一个整体看待,不能再把 π 电子分割为前线的和非前线的,置非前线 π 电子于不顾,而只考虑前线 π 电子.因为 π 电子间的作用很强烈,它们是相互关联、相互依存的.分子内部电子运动的规律性是用分子轨道描述的,当分子起反应,由始态变到终态,分子轨道起了连续性的变化.如果我们对于描述电子运动规律的分子轨道,不仅知道它们的始态和终态,而且能把它们在全部分子反应过程中的变化图象找到,那末,反应是如何进行的,反应遵守的规律是什么,也就完全清楚了.正是在上述观点的基础上,建立了我们自己的理论,包括下列主要内容.

1. 根据分子在化学反应中的运动图象,把原子间的相互作用表成反应坐标的函数,用分子轨道理论推导出电环化、环加成和 σ 键迁移反应的理论计算公式.从理论公式出发,可以计算分子轨道在反应全过程中的能级曲线,从而可以判断这些反应在加热或加光条件下究竟按那种方式进行,对旋或顺旋,同面或异面等.我们从理论公式中得到了 $4q$ 和 $4q+2$ 的规律性,也得到了奇数共轭链正负离子的互补定则.我们用理论公式计算了许多实际例子,结论和实验结果完全相符.我们得到了活化能的定量数值,这是从量子化学推求活化能的一条新途径.

2. 在理论推导过程中,我们没有假定对称面、对称轴或其它对称元素的存在,因此对于一些没有对称性的化学反应,例如环加成中的同面-异面反应、 σ 键迁移反应等,用能量相关理论是无法讨论的,而用我们的理论却得到了满意的结果.从我们计算的一些实际例子看,当没有对称性时,分子轨道的能级曲线,按始态和终态的能级高低顺序,逐个相互关联,彼此之间不逾越,不交叉.这可能是一条普遍原理,对于没有对称性的基元反应全都适用.

3. 在分子轨道理论计算的方法上,我们发展了一种新方法.以往总是先解久期方程,再求系数;我们是反其道而行之,先求系数的循环公式,再代入边界条件求能级.这样可得到分子轨道能级的一般理论计算公式,而用老方法是很难得到的.我们建议的新方法可以用来处理分子轨道理论计算中的某些有关问题.

我们提出的理论,力图做到深入、细致、全面地观察问题,分析问题,找出客观事物内部运动的规律性,和实验完全符合,还产生了一些新结果,但人类认识自然界,总是不断深入,不断发展的,不会停止在一个水平上.伟大领袖毛主席教导我们说:“一个正确的认识,往往需要经过由物质到精神,由精神到物质,即由实践到认识,由认识到实践这样多次的反复,才能够完成.”我们提出的理论,正经历着这个过程,有待于今后更多的科学实验,加以检验、补充和发展.

参 考 资 料

- [1] Woodward, R. B. & Hoffmann, R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965), 395, 2046.
- [2] Longuet-Higgins, H. C. & Abrahamson, E. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965), 2045.
- [3] Fukui, K., *Accounts Chem. Res.*, **4** (1971), 57.
- [4] Zimmerman, H. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1966), 1563, 1566.
- [5] Woodward, R. B. & Hoffmann, R., *The Conservation of Orbital Symmetry*, 1970.
- [6] Dewar, M. J. S., *Angew. Chem. (Inter. Ed.)*, **10** (1971), 761.