

5.6 分子轨道的对称性 和反应机理

5.6.1 有关化学反应的一些概念和原理

化学反应的实质：分子轨道在反应中改组，改组时涉及分子对称性；电荷分布在反应中发生改变。

化学反应的条件：加热反应受热辐射影响，热辐射光子能量低，分子不激发；光照反应，光子能量大，分子会激发；催化剂则改变反应物状态。

一个化学反应能否进行，受两个方面因素制约，即热力学因素和动力学因素。

热力学因素：反应的产物和反应物之间的吉氏函数之差小于零时，反应能够自发进行。

$$\Delta G_{T,p} < 0$$

动力学因素：热力学判定可以进行的反应，如果速度很慢，那么可以探索影响其速度的因素，这些因素就是动力学因素。

本节主要介绍1981年诺贝尔化学奖获得者福井谦一和霍夫曼(Hoffman)的工作，这些工作着重讨论化学反应机理，主要适用于基元反应、协同反应。

基元反应

由反应物分子直接作用而生成产物的反应

协同反应

旧键断裂与新键生成同时进行的反应

5.6.2 前线轨道理论

基本思想：分子在进行反应时，反应的条件和方式主要取决于分子前线轨道（最高占据轨道**HOMO**和最低空轨道**LUMO**）的对称性。

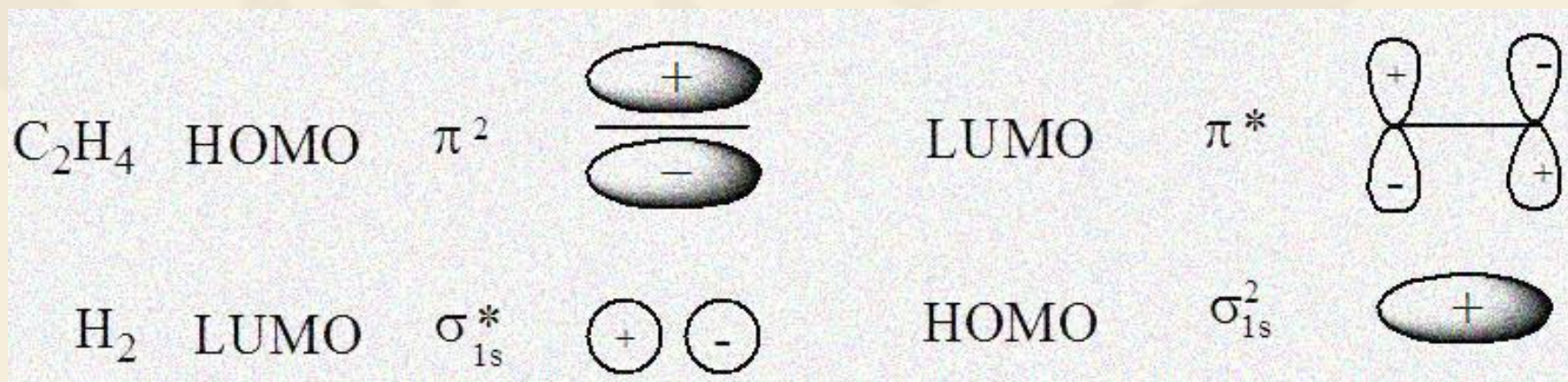
三个影响因素：

- 1 轨道的对称性是否匹配。
- 2 轨道能级是否相近。
- 3 电子流向是否合理。

乙烯加氢反应:

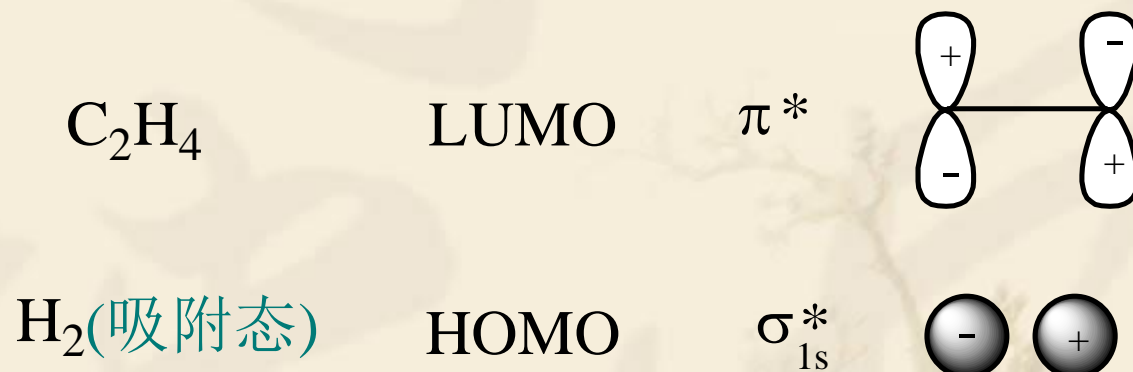


乙烯和氢的前线分子轨道:



对称性不匹配，反应很难进行。必须采用催化剂才能使反应进行。

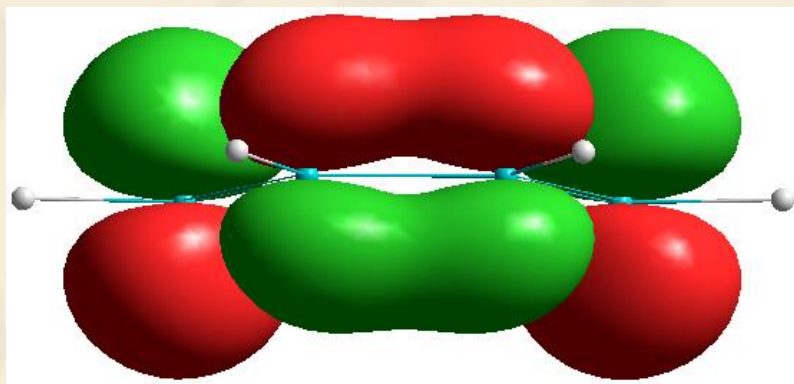
要想使反应进行，必须借助催化剂。工业上使用 **Raney Ni**（超细Ni粉） H_2 首先吸附在 **Ni** 表面，**Ni** 的 **d** 电子流向 H_2 的 σ_{1s}^* 轨道，使氢分子的 **LUMO** 变成 **HOMO**，使氢分子活化解离，就可以反应了。



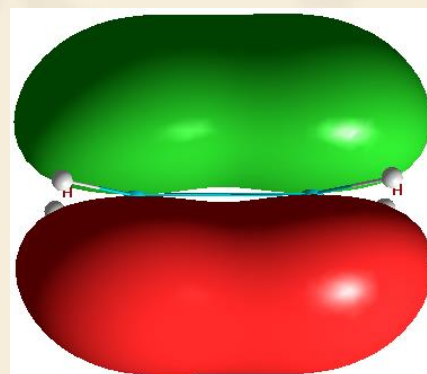
对称性允许，电子流向也合理，也有利于 **H-H** 键的断裂。

乙烯与丁二烯环加成生成环己烯

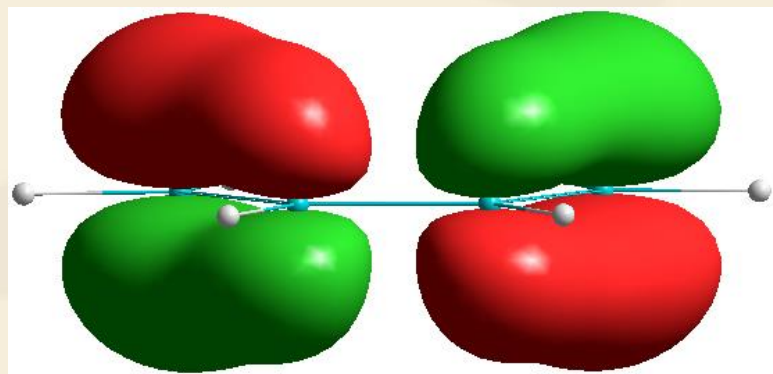
丁二烯 LUMO ψ_3



乙烯 HOMO π

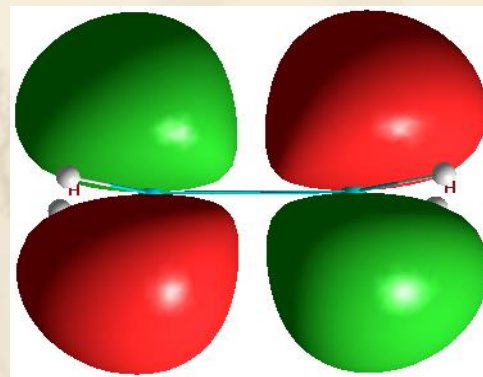


电子流向



丁二烯 HOMO ψ_2

电子流向



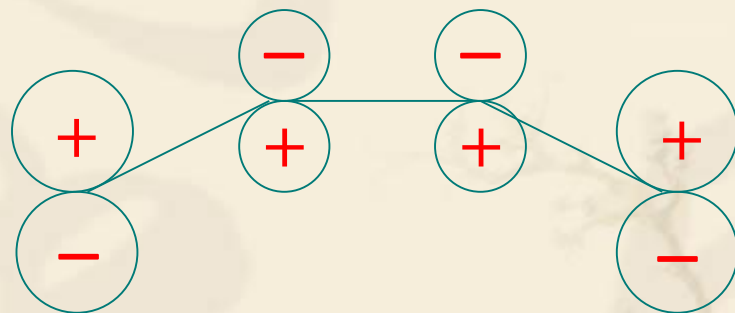
乙烯 LUMO π^*

轨道对称性允许，加热即能进行。

电环化反应：一个链状共轭多烯的两端与双键连接的碳原子间生成一个单键的过程及其逆过程。

采用前线轨道理论的第一步就是分析两端 C 原子的 ϕ_i 相位，即 $2p_z$ 轨道波函数的正、负号，由 HMO 法得到的轨道波函数的组合系数决定，比如：5.4 节解得 1,3-丁二烯某轨道：

$$\psi_3 = 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4$$



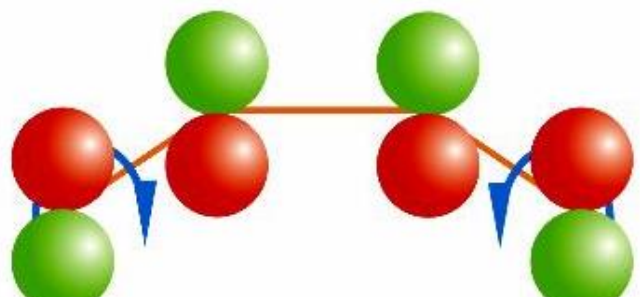
加热时，电子不激发，分析 HOMO 中两端的 ϕ_i 相位

光照时，电子激发，原来的 LUMO 将成为 HOMO，应分析 LUMO 的相位

例：丁二烯闭环

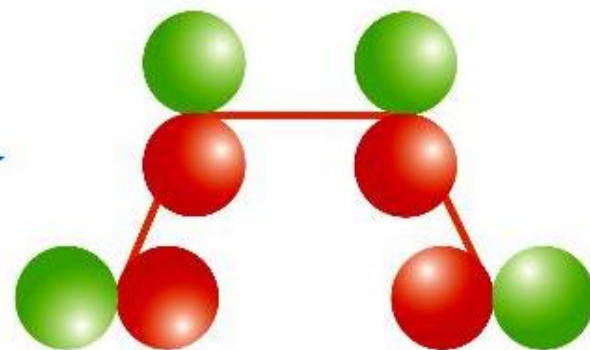
光照时，考虑LUMO

ψ_3



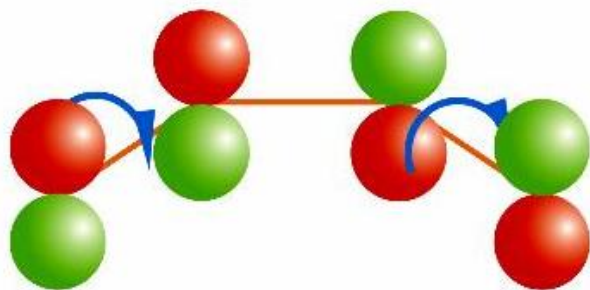
对旋才满足对称性要求

光照



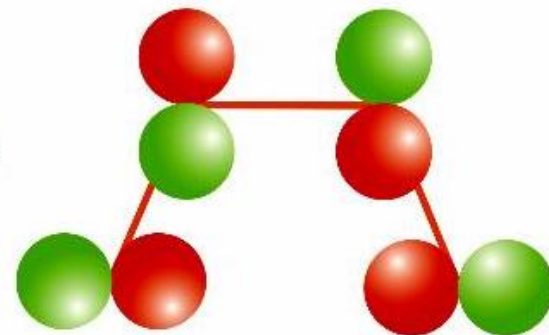
加热时，考虑HOMO

ψ_2

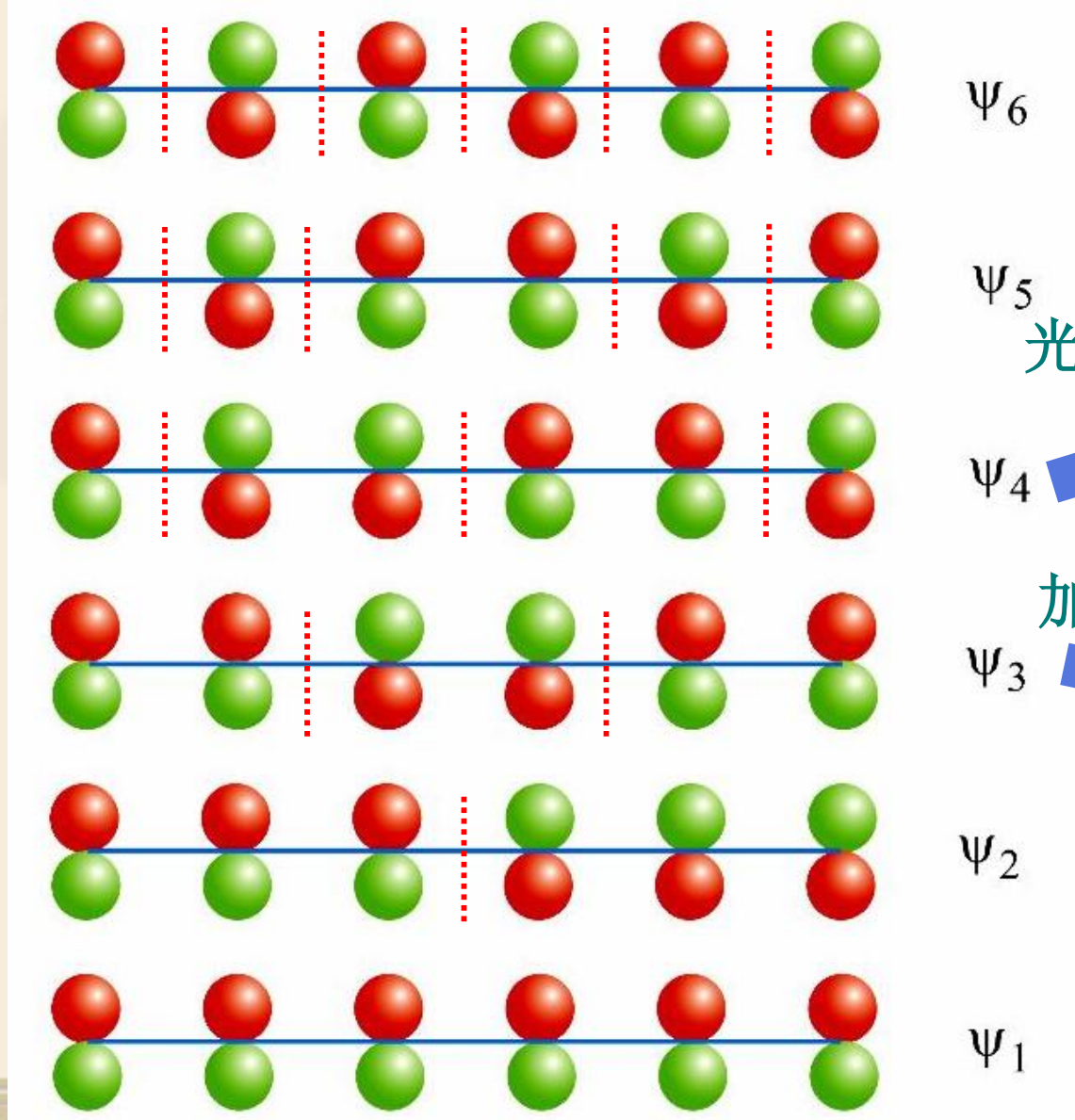


顺旋才满足对称性要求

加热

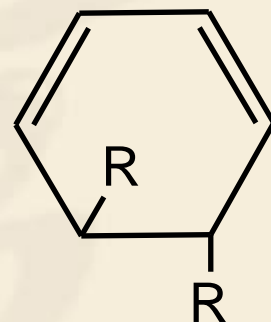


例：己三烯与丁二烯相反，光照顺旋，加热对旋。

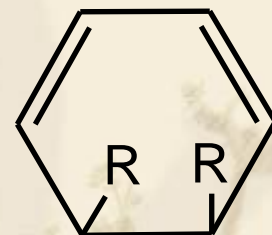


轨道形状可以根据节面个数猜测！红虚线为节面。

光照，顺旋



加热，对旋



5.6.3 分子轨道对称守恒原理

基本思想：在协同反应过程中，反应物的分子轨道按对称性不变的方式转化为产物的分子轨道。也就是说，反应过程中，分子轨道对称性守恒。

三个步骤：

- 1 首先将分子轨道按对称性分类。
- 2 绘制相关图。
- 3 判断反应条件。

1 轨道对称性的分类

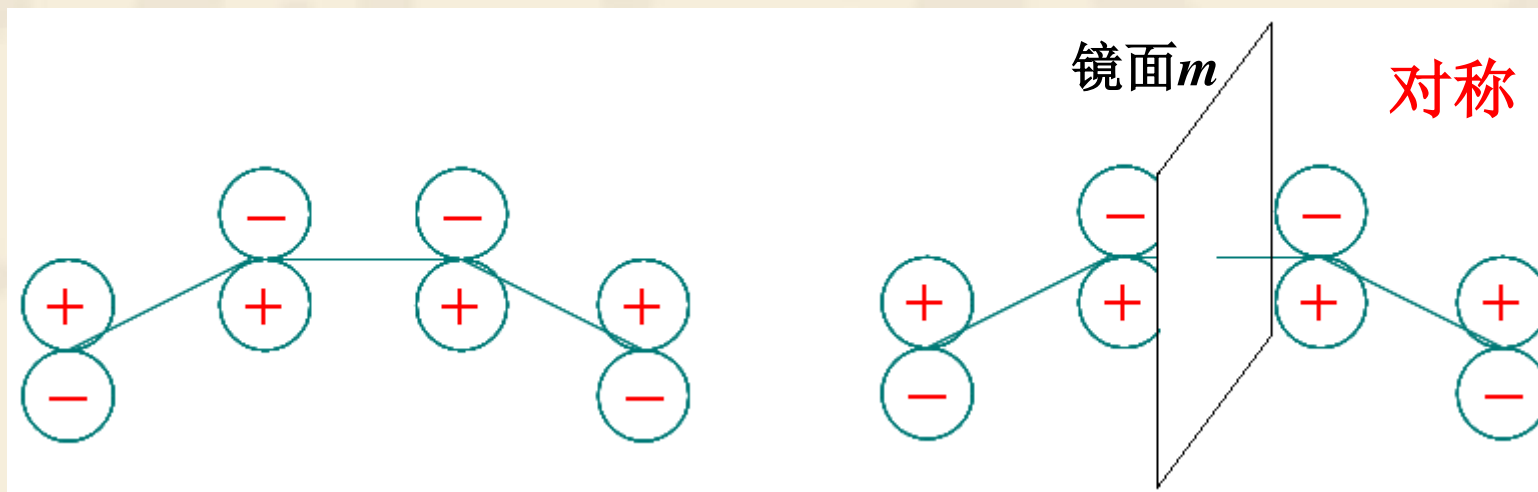
首先找出相关分子轨道，包括反应物的 π 型分子轨道，生成物的 π 型分子轨道及新生成的 σ 型轨道，反应前后关联轨道的数目一定要相等。

选取 σ_v （或 m ）， C_2 对称元素进行分类，前者指分子轨道关于某一镜面对称或反对称，后者指将分子轨道绕某轴旋转180度后，分子轨道保持不变或仅改变正负号。

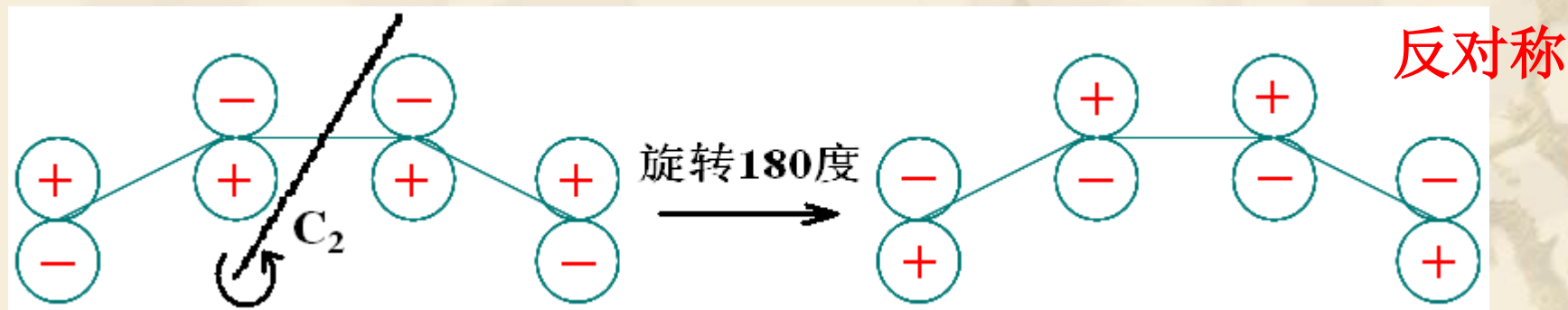
例： 5.4节解得1-3丁二烯某轨道

$$\psi_3 = 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4$$

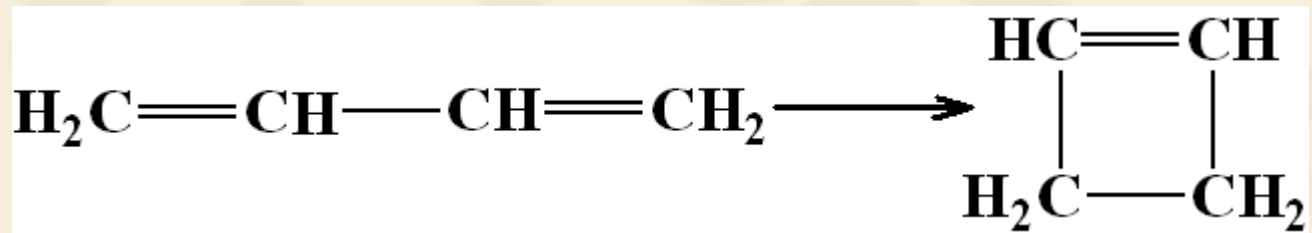
垂直于中间C-C键存在一个对称镜面 m



通过分子骨架所在平面并垂直于中间C-C键存在一个 C_2 轴



以丁二烯关环生成环丁烯为例讨论分子轨道对称性守恒原理



反应物：考虑 4 个 π 型分子轨道(用HMO法得到)
关于 C_2 轴和镜面 m 的对称性。

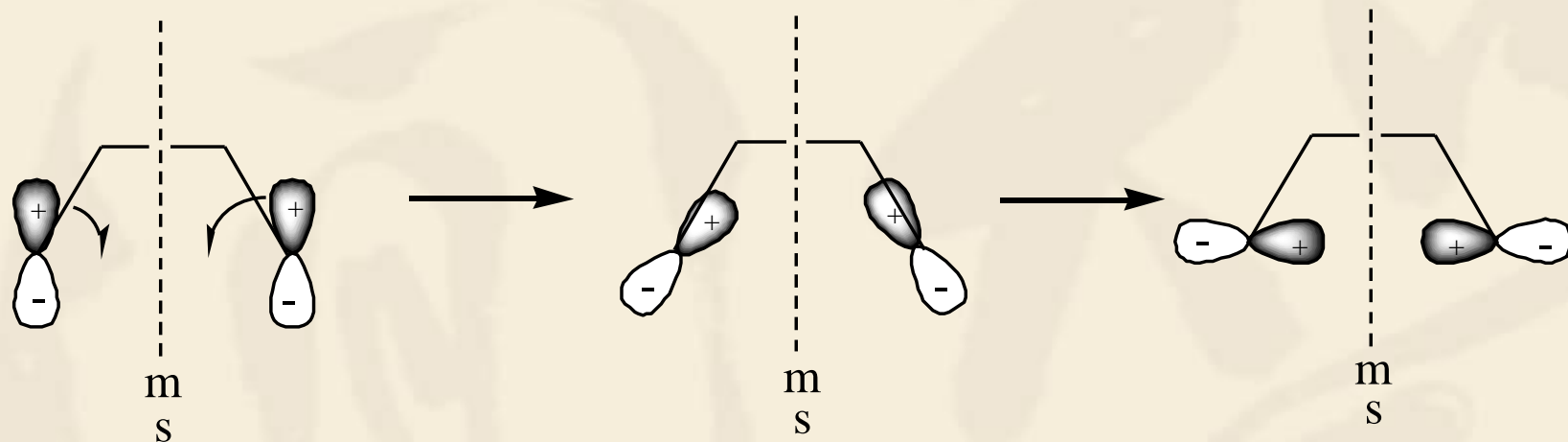
产物：2 个 π 型分子轨道及新生成的 σ 型成键、
反键轨道的对称性。

2 绘制相关图

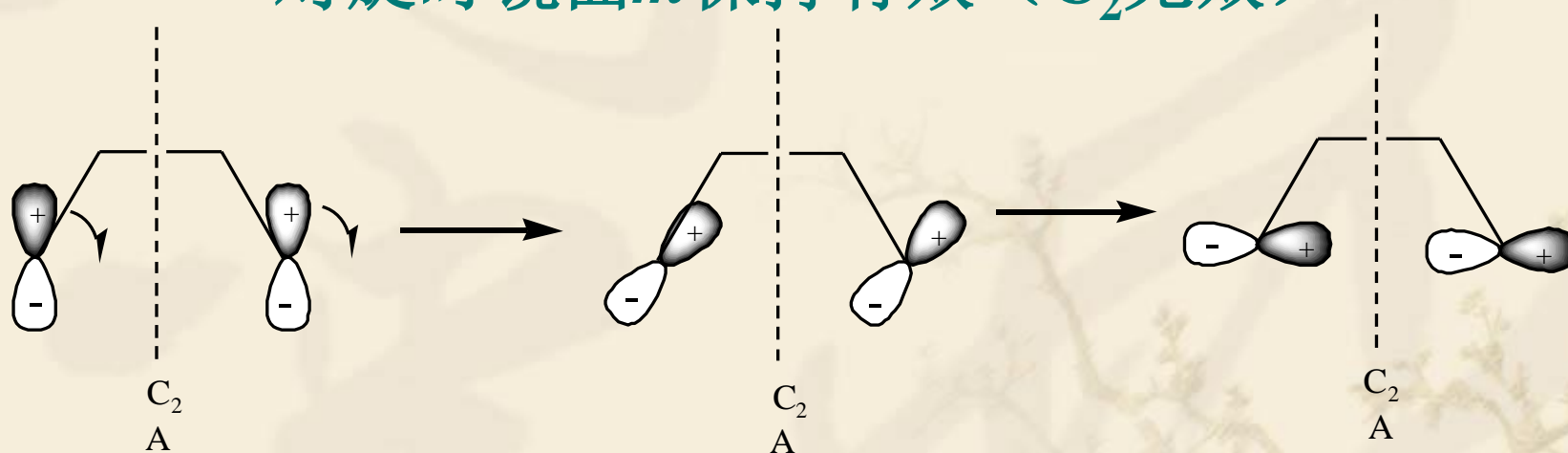
☺ 关环方式与有效对称元素

对旋面 m 保持有时镜效 (C_2 无效)

顺旋时 C_2 轴保持有效 (m 无效)



对旋时镜面 m 保持有效 (C_2 无效)



顺旋时 C_2 轴保持有效 (m 无效)

绘制相关图必须遵守

a. 对应原则

反应物与产物轨道关联的数目必须一致

b. 对称性守恒原则

轨道的对称性在反应过程中保持不变，即对称性相同才能相互关联

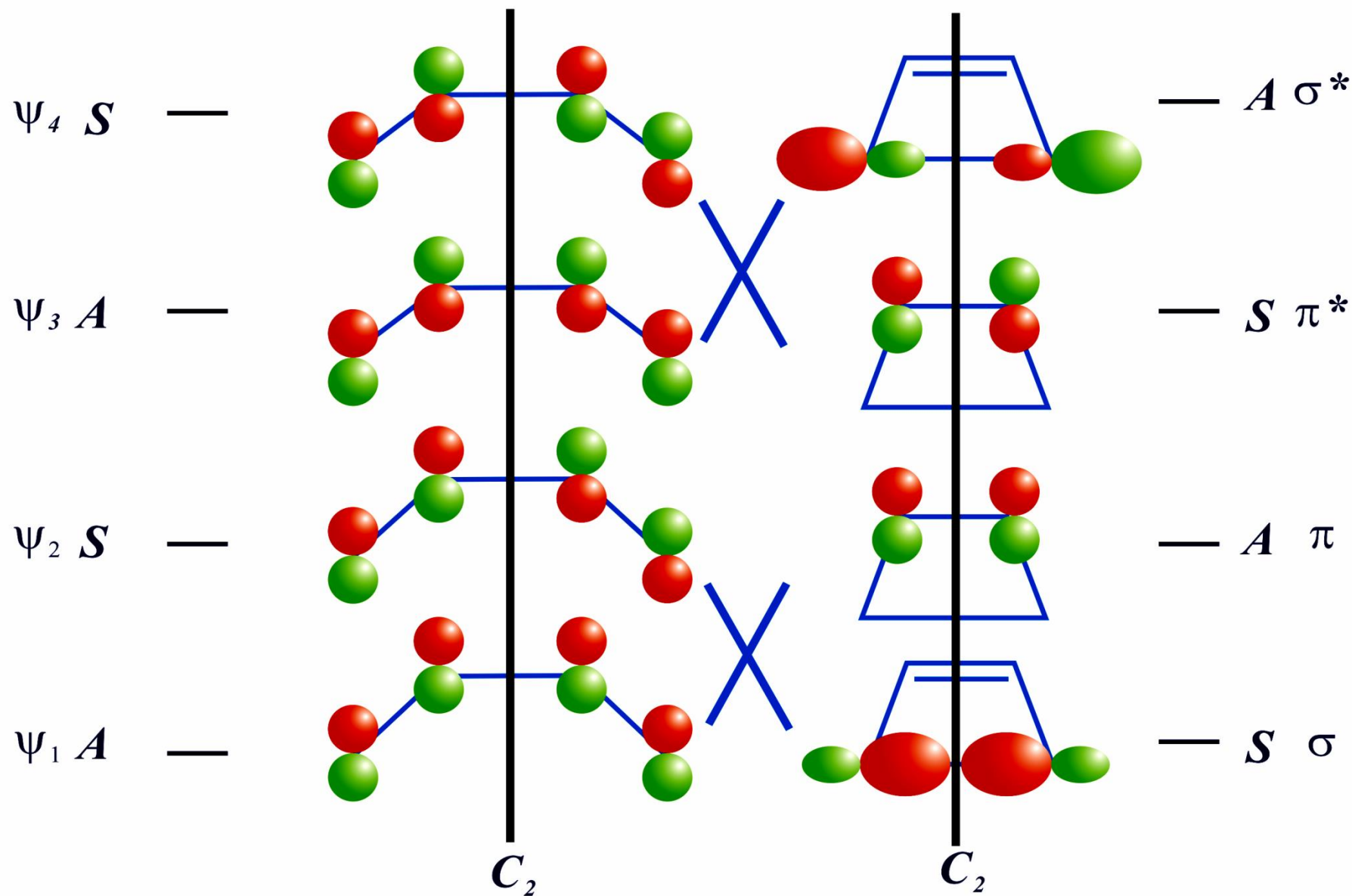
c. 能量相近原则

相关联的轨道的能量应相近

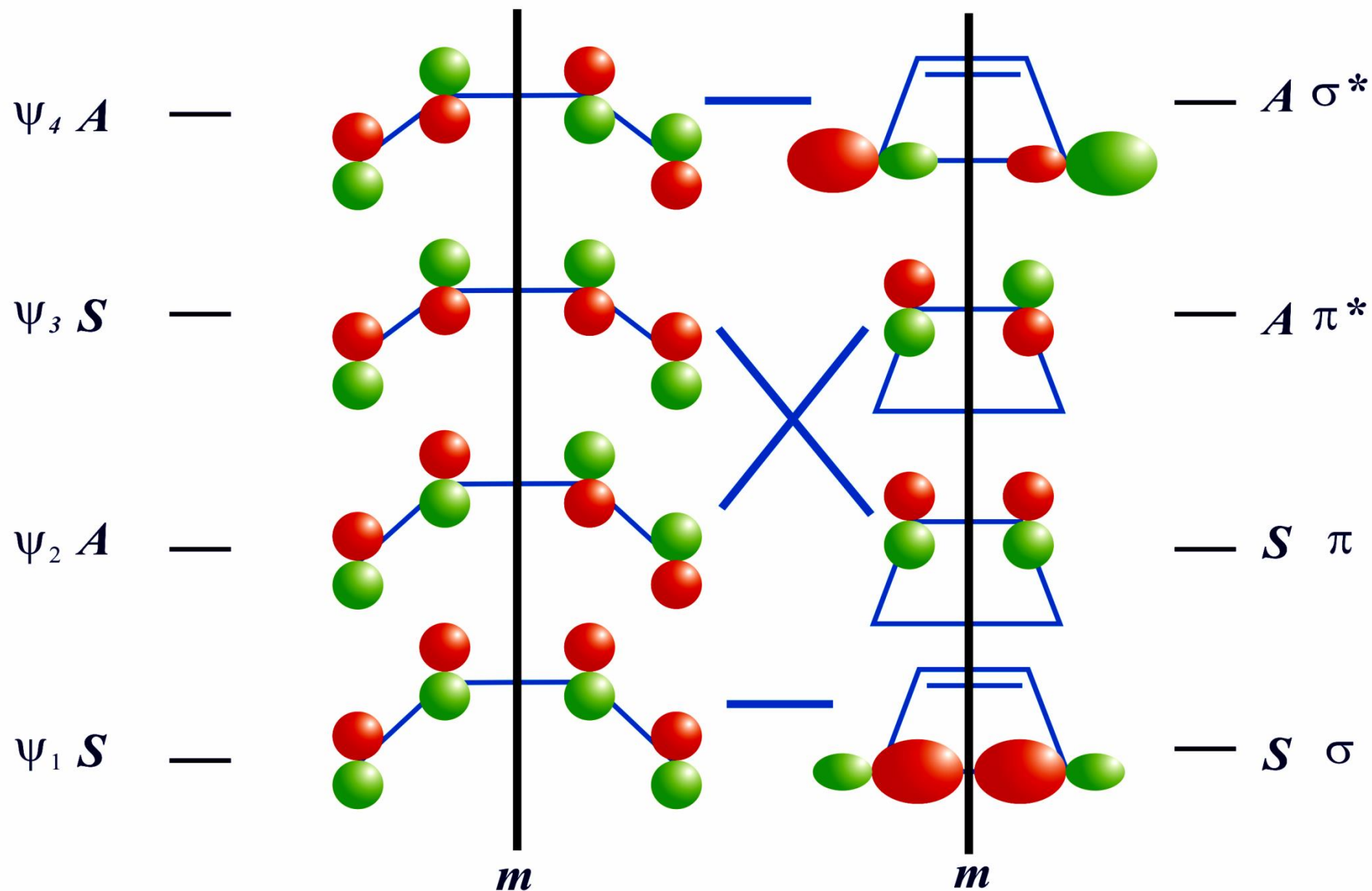
d. 不相交原则

对称性相同的关联线不能相交

丁二烯-环丁烯顺旋电环化的轨道相关图



丁二烯-环丁烯对旋电环化的轨道相关图



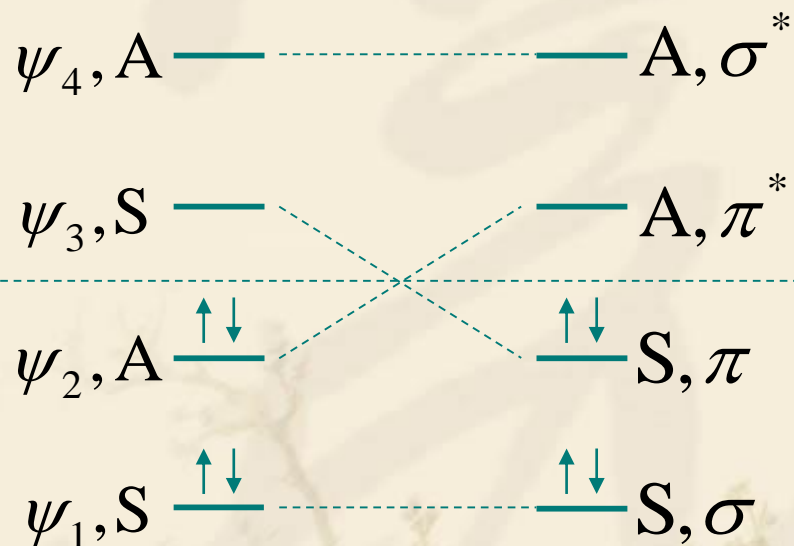
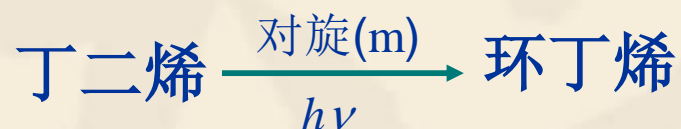
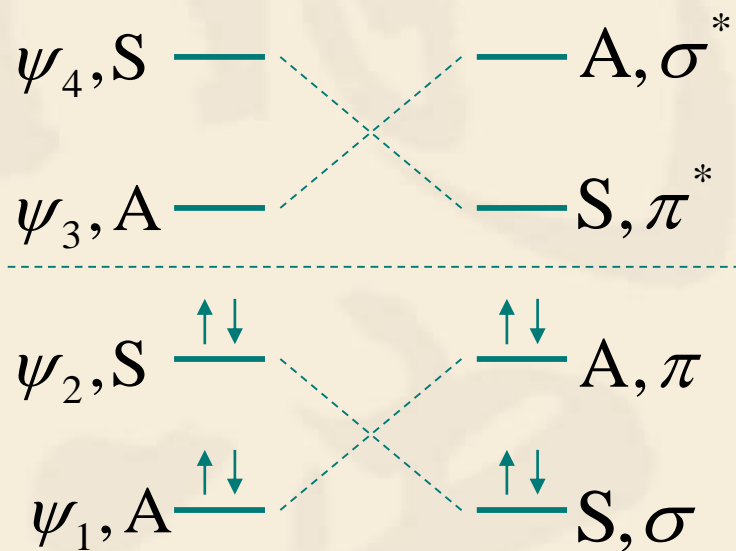
3 反应条件的判断

若反应物的成键分子轨道只与产物的成键轨道相关联，则反应是对称性允许的。在这种情况下，反应物处于基态就可直接转化为产物，活化能低，在加热（ Δ ）条件下即可进行。

或表述成：反应物与产物的成键轨道中其对称轨道数目相等，加热即可进行反应。

若反应物的部分成键轨道与产物的反键轨道关联，则此反应是对称性禁阻的，在这种情况下，反应物必须处在激发态才能转化为产物的基态，反应的活化能高，光照才能使反应进行。

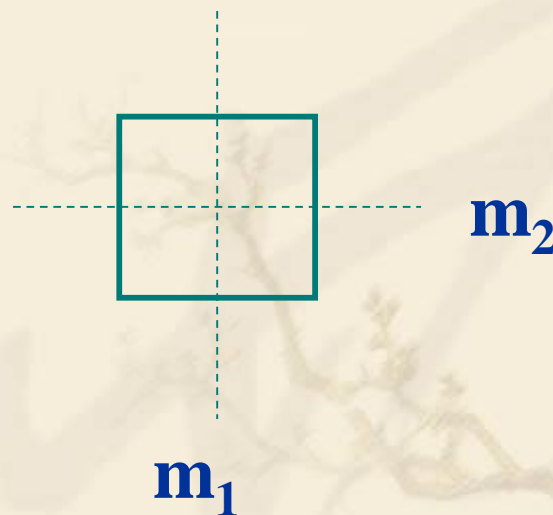
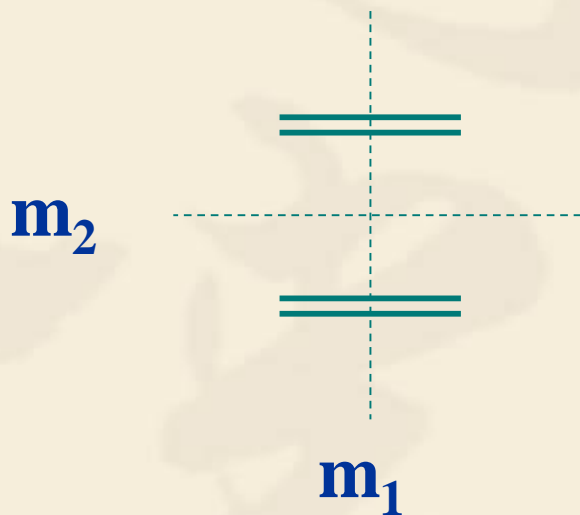
或表述成：反应物与产物的成键分子轨道中其对称轨道数目不相等时，必须在光照下反应才能进行。



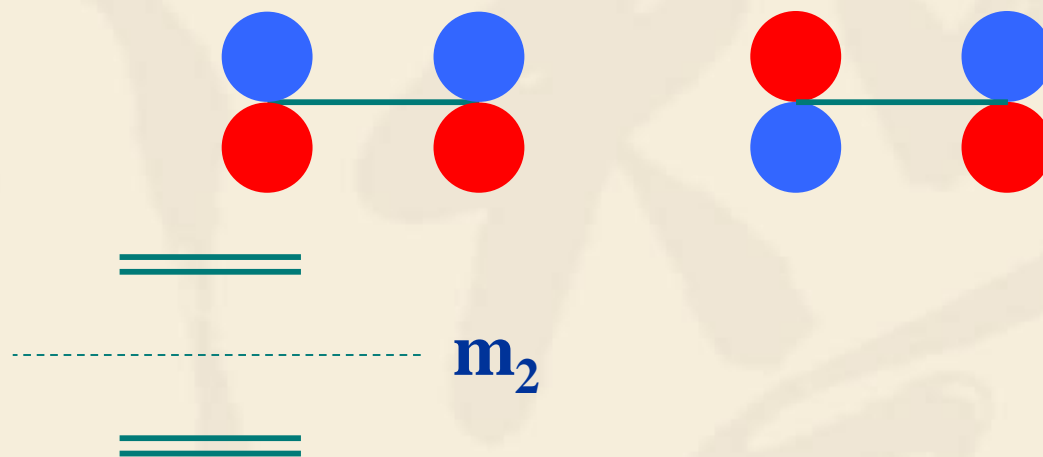
乙烯的环加成反应:



对称元素选择两个互相垂直的镜面：一个平分要生成的 σ 键，一个平分要破裂的 π 键。



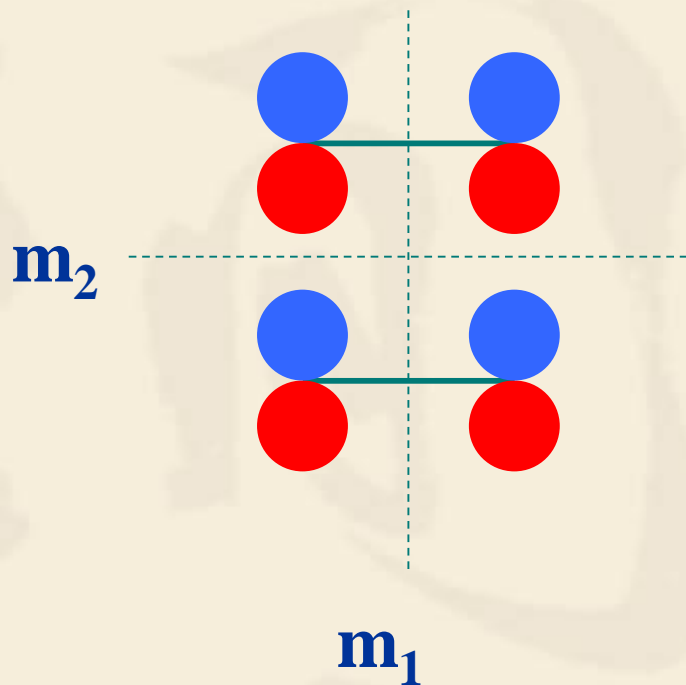
乙烯分子的两个 π 轨道



m_2 处于两个乙烯分子中间，所以单独一个乙烯分子的轨道没有关于 m_2 的对称性，所以分析问题时，将两个乙烯分子的轨道线性组合。

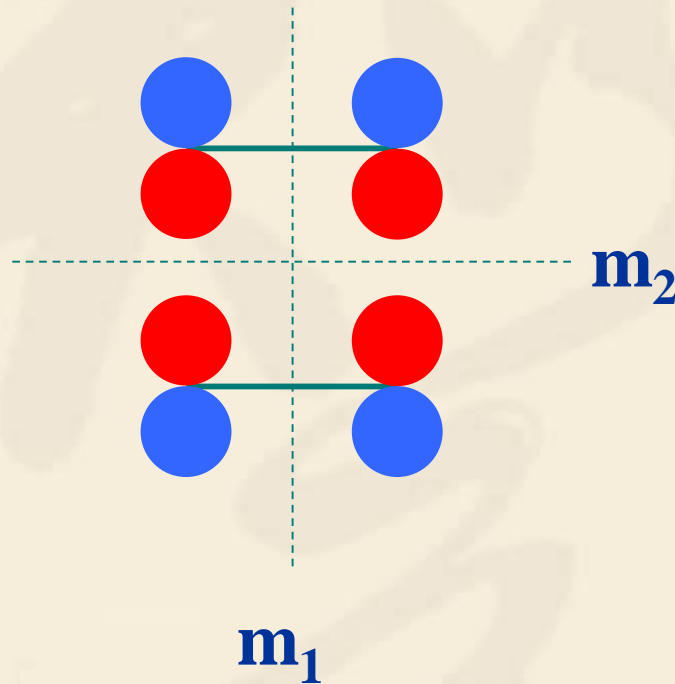
$$\pi_1 = \pi + \pi' \quad \pi_2 = \pi - \pi'$$

$$\pi_3^* = \pi^* + \pi^{*'} \quad \pi_4^* = \pi^* - \pi^{*'}$$



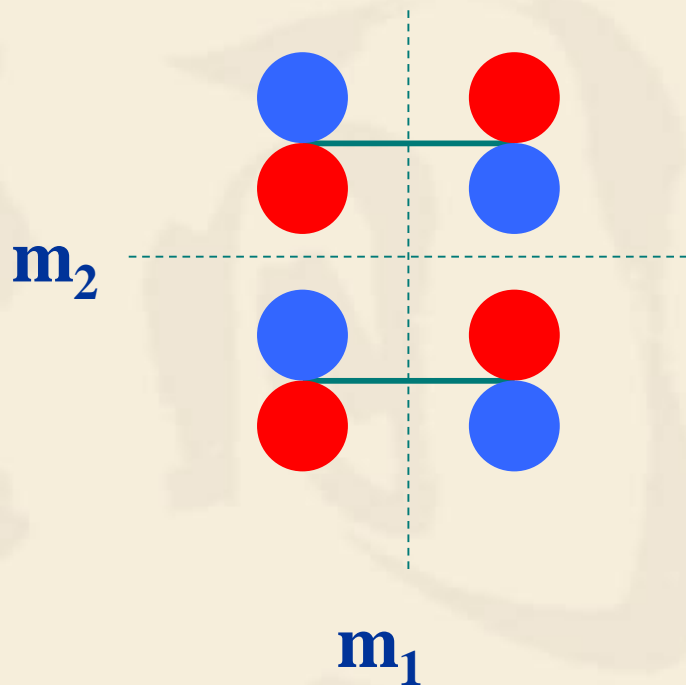
SS

$$\pi_1 = \pi + \pi'$$



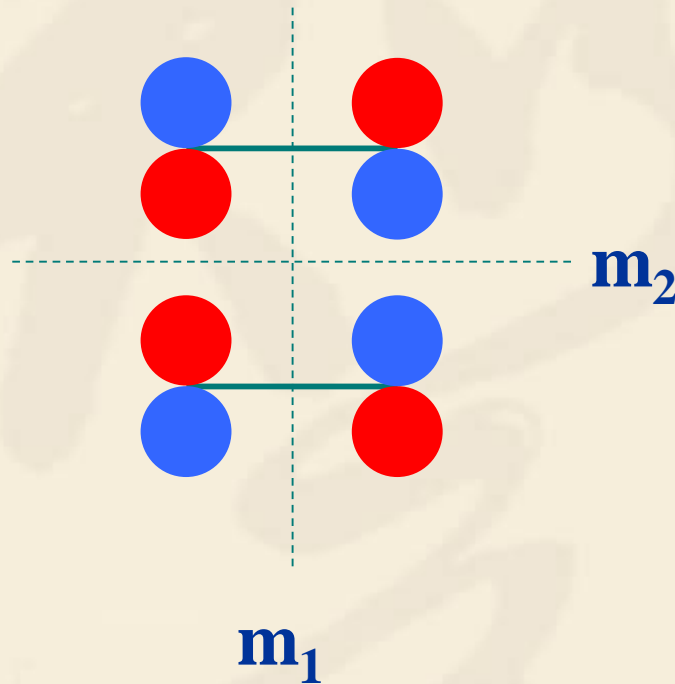
SA

$$\pi_2 = \pi - \pi'$$



AS

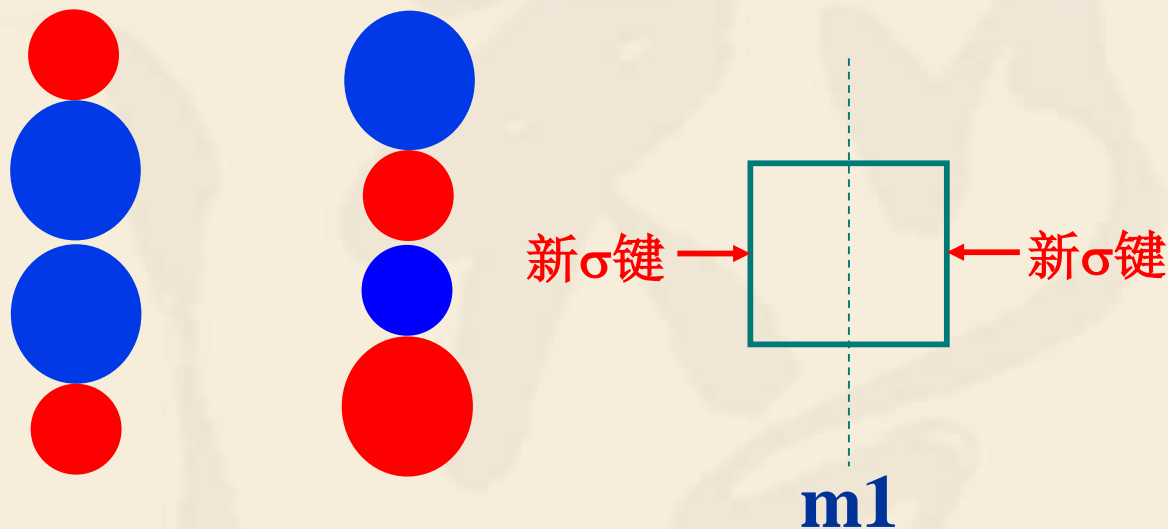
$$\pi_3^* = \pi^* + \pi^{*'}$$



AA

$$\pi_4^* = \pi^* - \pi^{*'}$$

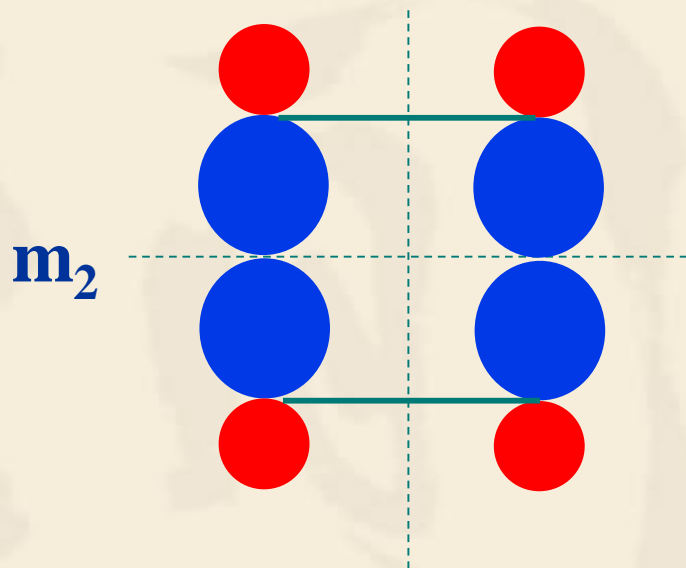
σ 键的成键
反键轨道



m_1 处于新形成的两个 σ 键中间，所以单独一个 σ 键没有关于 m_1 的对称性，与乙烯类似，将两个 σ 键线性组合。

$$\sigma_1 = \sigma + \sigma' \quad \sigma_2 = \sigma - \sigma'$$

$$\sigma_3^* = \sigma^* + \sigma'^* \quad \sigma_4^* = \sigma^* - \sigma'^*$$

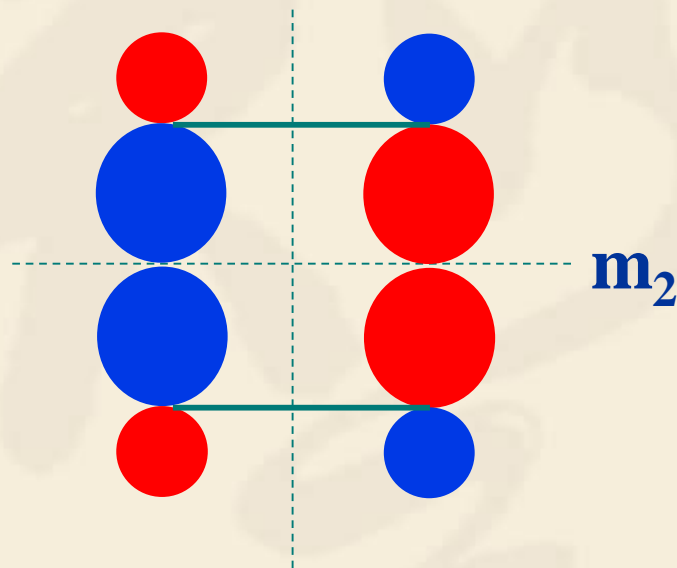


m_1

两个节面

SS

$$\sigma_1 = \sigma + \sigma'$$

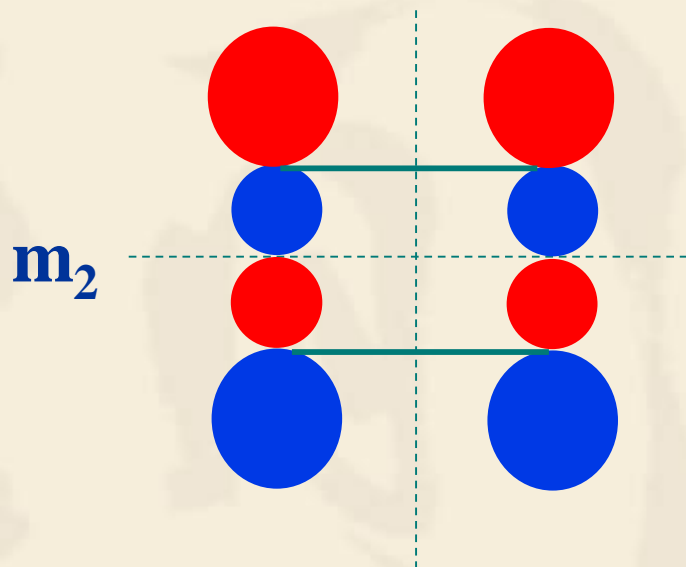


m_1

三个节面

AS

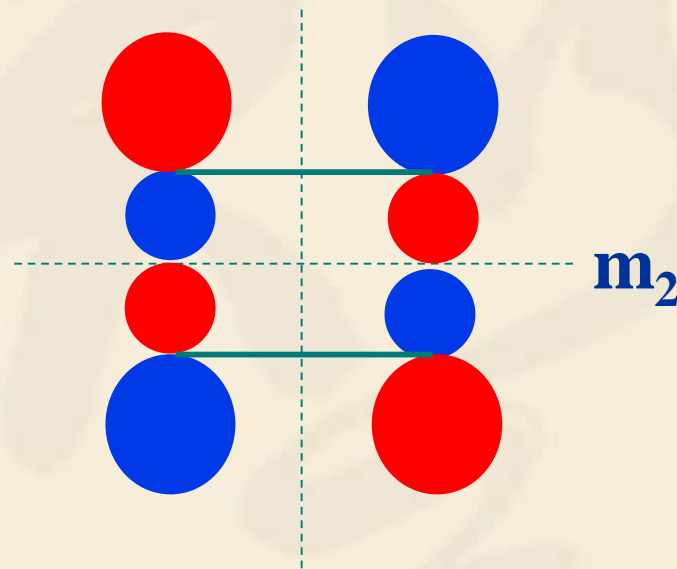
$$\sigma_2 = \sigma - \sigma'$$



三个节面

SA

$$\sigma_3^* = \sigma^* + \sigma^{*'}$$

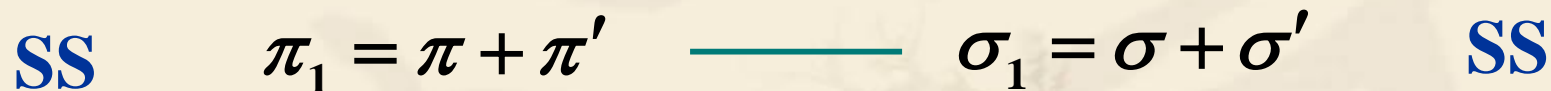


四个节面

AA

$$\sigma_4^* = \sigma^* - \sigma^{*'}$$

根据节面个数和电子云重叠度判断轨道能量高低



加热不能使反应进行，必须光照才行。

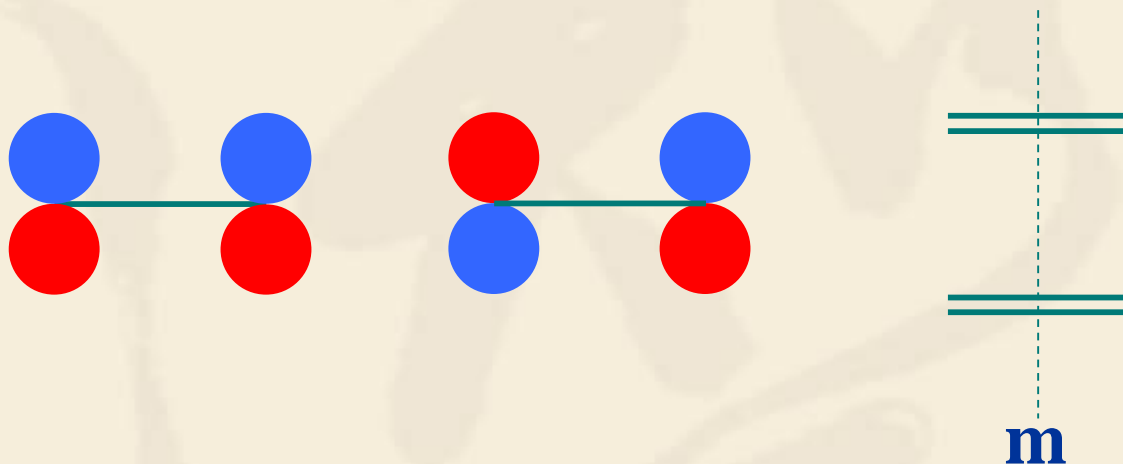
乙烯的环加成反应：



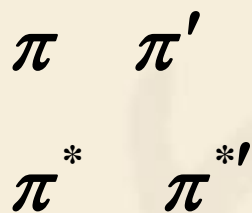
对称元素还可以这样选择：一个穿过要破裂的 π 键的镜面。

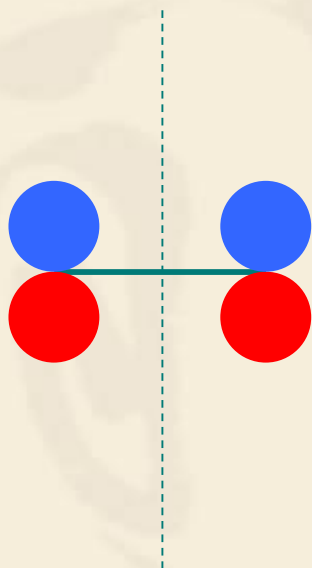


乙烯分子的两个 π 轨道



单独一个乙烯分子的轨道已经有关于m的对称性，
所以没有必要将两个乙烯分子的轨道线性组合。

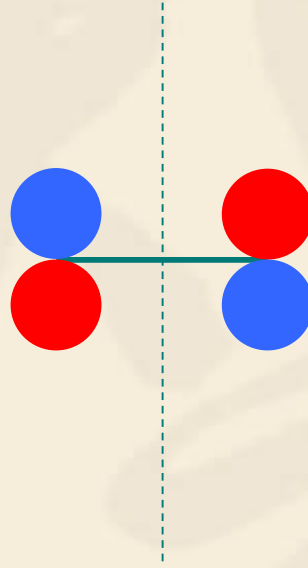




m

SS

π 和 π'

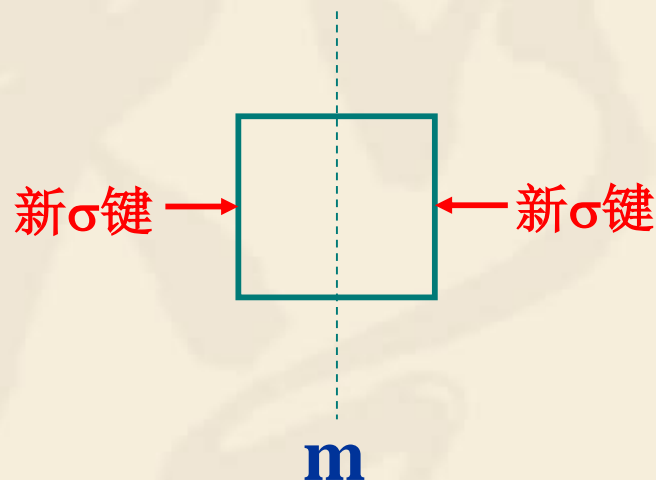
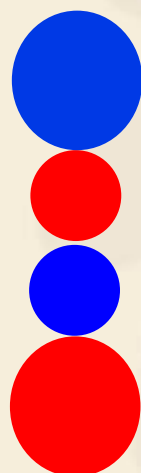
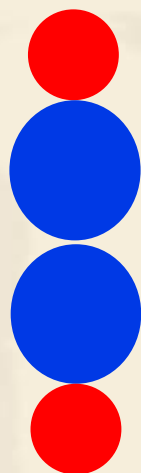


m

AA

π^* 和 π'^*

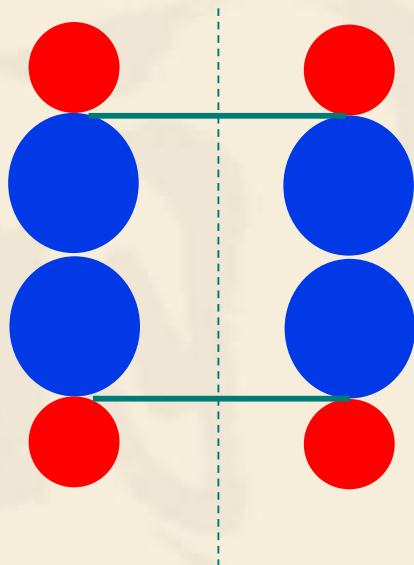
σ 键的成键
反键轨道



单独一个 σ 键没有关于m的对称性，所以需要将两个 σ 键线性组合。

$$\sigma_1 = \sigma + \sigma' \quad \sigma_2 = \sigma - \sigma'$$

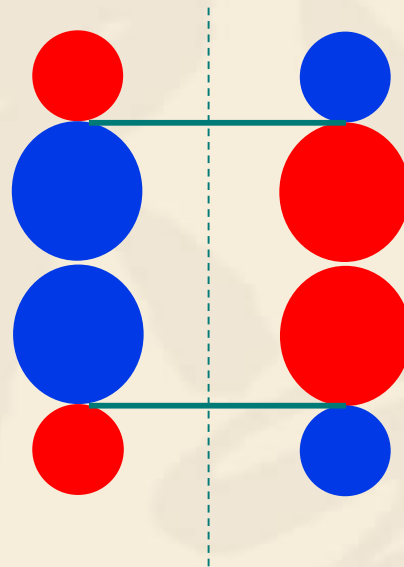
$$\sigma_3^* = \sigma^* + \sigma^{*'} \quad \sigma_4^* = \sigma^* - \sigma^{*'}$$



m

S

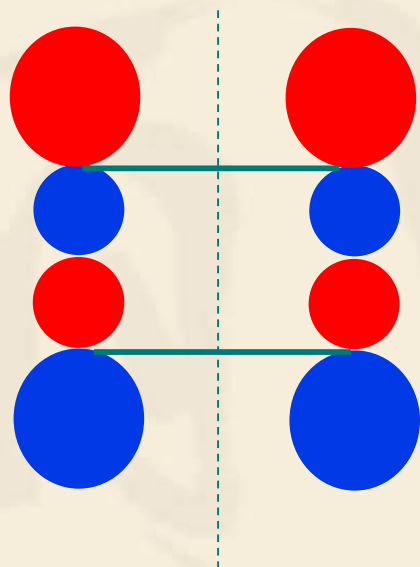
$$\sigma_1 = \sigma + \sigma'$$



m

A

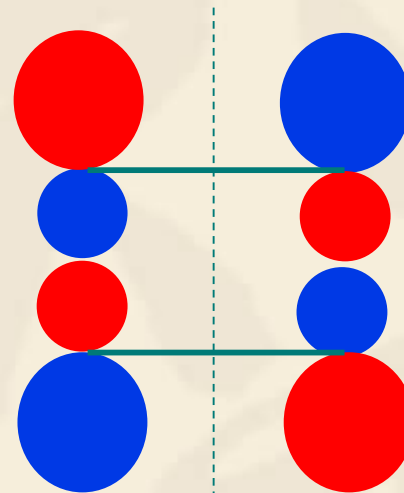
$$\sigma_2 = \sigma - \sigma'$$



m

S

$$\sigma_3^* = \sigma^* + \sigma^{*'}$$

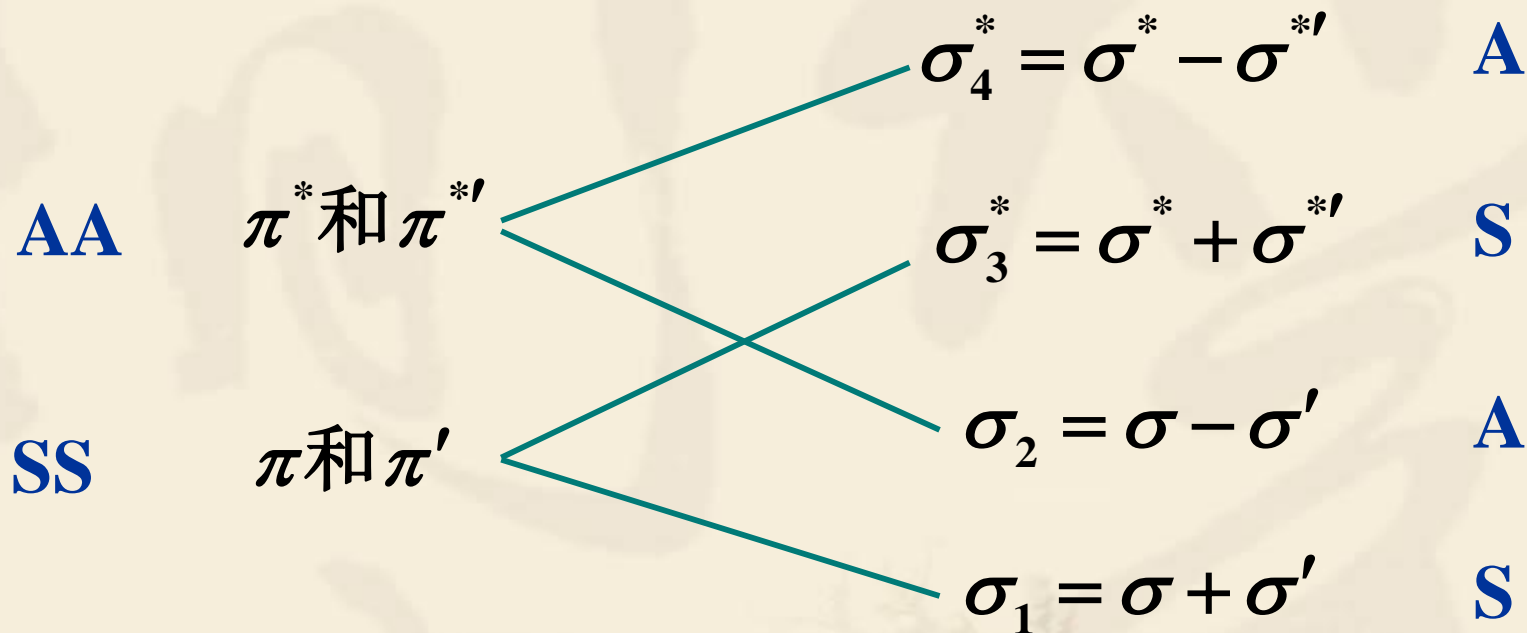


m

A

$$\sigma_4^* = \sigma^* - \sigma^{*'}$$

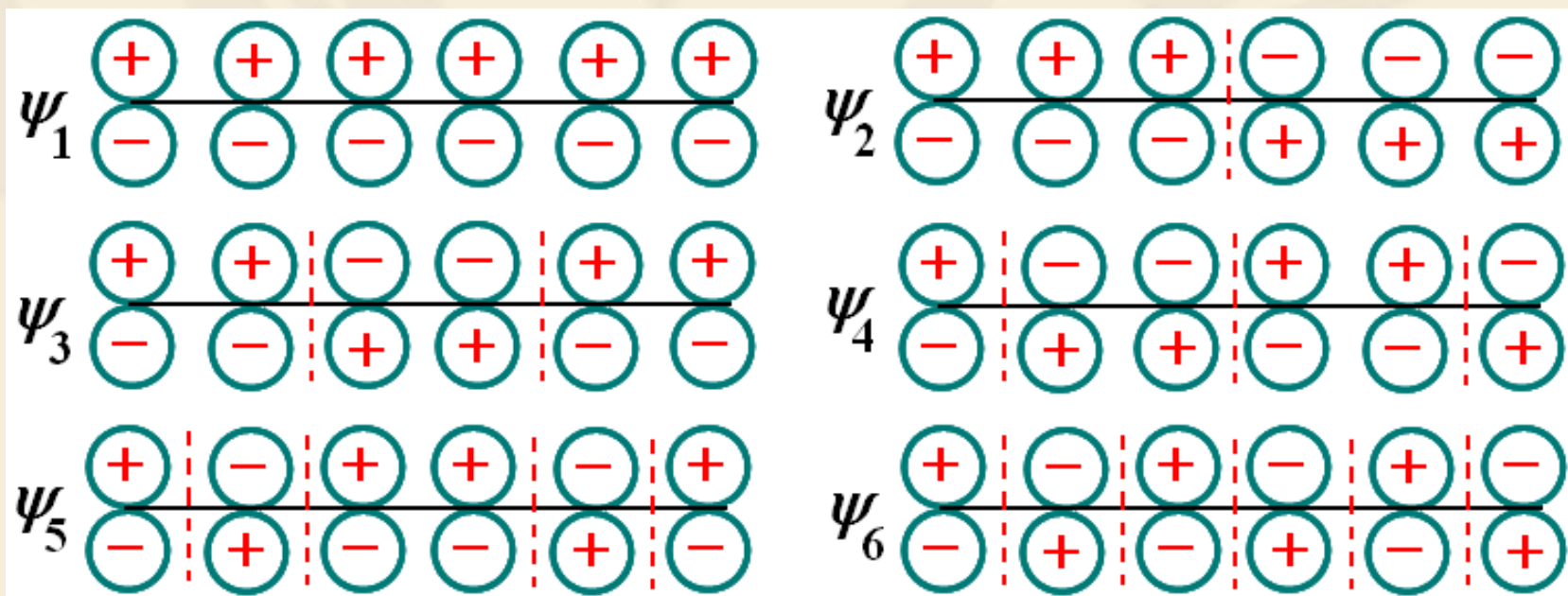
根据节面个数很容易判断轨道能量高低



加热不能使反应进行，必须光照才行。

例：己三烯的环合反应

根据轨道能量越高，节面越多，可以猜测，由HMO法得到的 π 轨道波函数形状如下(红虚线为节面)：



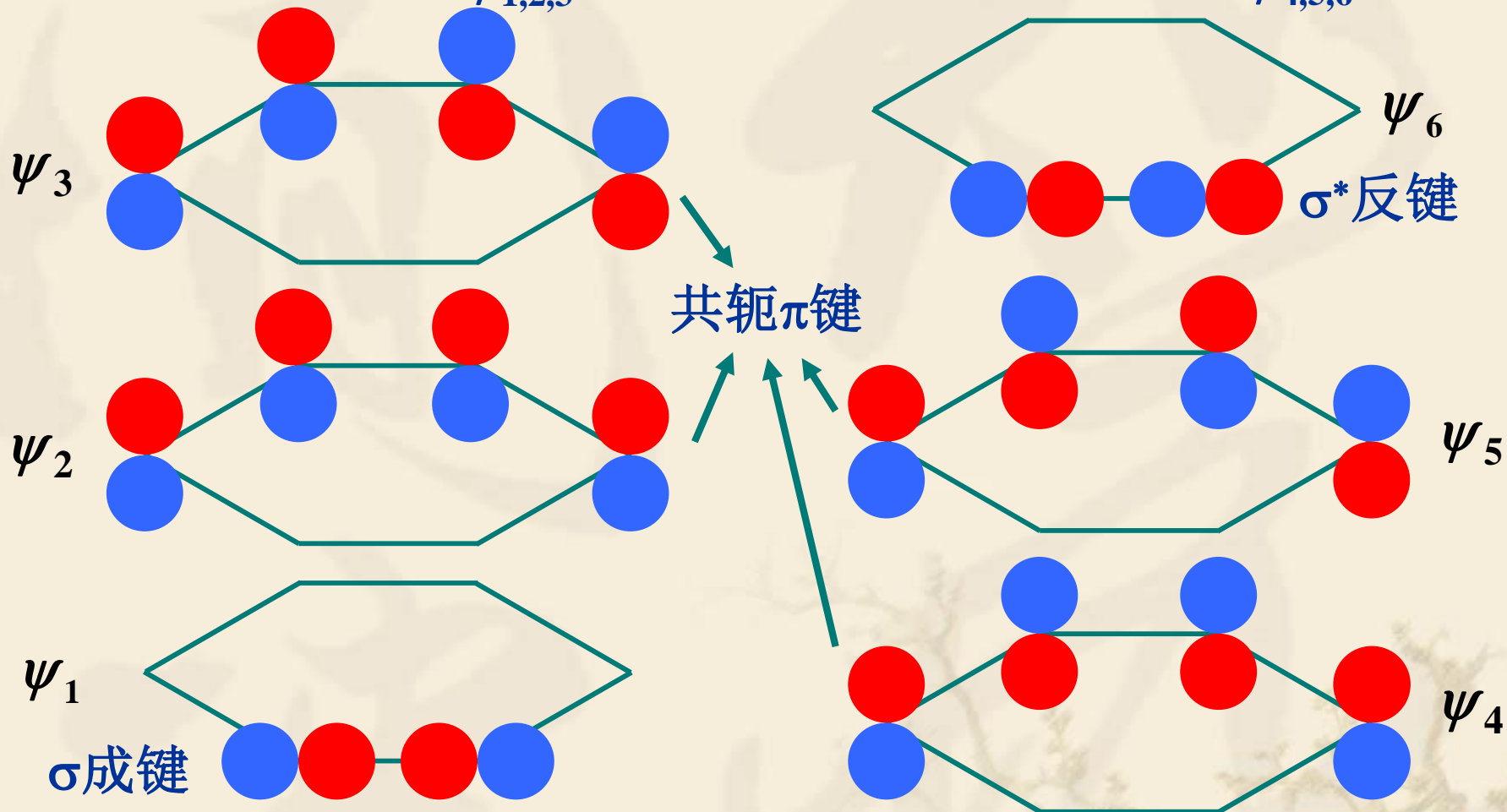
关于 C_2 的对称性为： ψ_1 -A; ψ_2 -S; ψ_3 -A; ψ_4 -S; ψ_5 -A; ψ_6 -S

关于 m 的对称性为： ψ_1 -S; ψ_2 -A; ψ_3 -S; ψ_4 -A; ψ_5 -S; ψ_6 -A

环合后的分子轨道

三个成键轨道 $\psi_{1,2,3}$

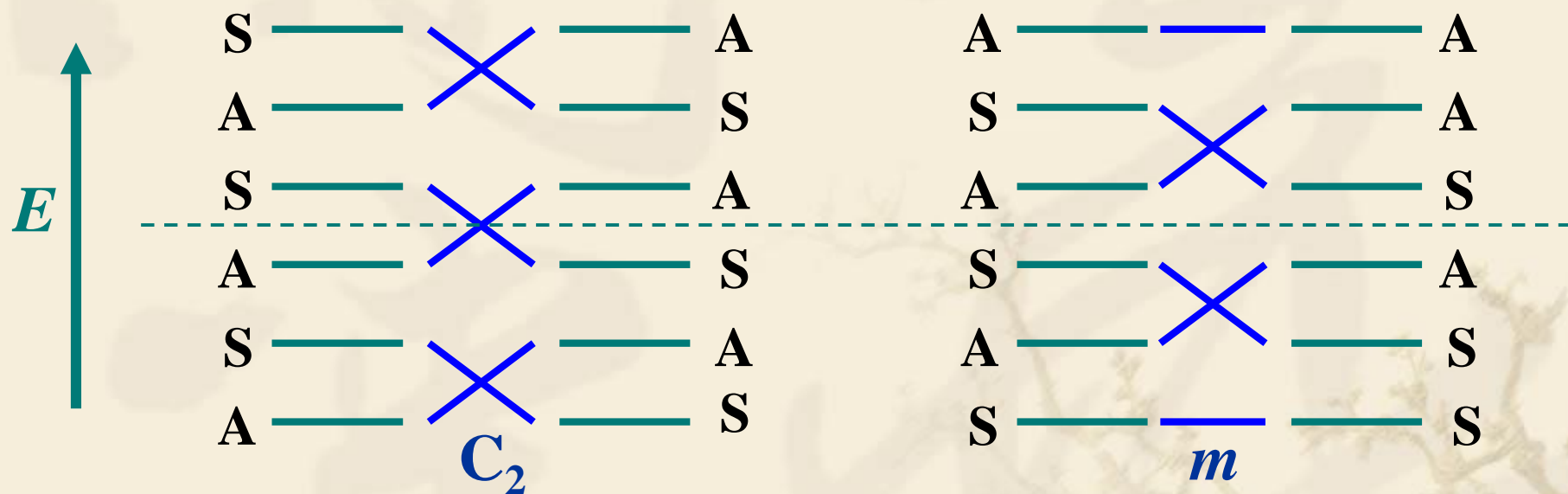
三个反键轨道 $\psi_{4,5,6}$



关于 C_2 的对称性为: ψ_1 -S; ψ_2 -A; ψ_3 -S; ψ_4 -A; ψ_5 -S; ψ_6 -A

关于 m 的对称性为: ψ_1 -S; ψ_2 -S; ψ_3 -A; ψ_4 -S; ψ_5 -A; ψ_6 -A

环合后的分子中，含有1个类似于丁二烯这样的大 π 键，其轨道形状与丁二烯类似，环合还形成了一个 σ 成键轨道，能量最低，相应还有一个空的 σ^* 反键轨道，能量最高。 σ 成键轨道对称性关于 C_2 为对称的，反键轨道是反对称的，而大 π 键中的四个分子轨道关于 C_2 的对称性ASAS，总起来按能量由低到高排列：SASASA，类似的关于 m 的对称性按能量由低到高：SSASAA



光照，顺旋

加热，对旋

前线轨道理论使用起来方便、简单，但它相当于以前学过的价电子理论，未讨论其它电子在反应过程中的影响，显得过于粗糙，某些情况下可能会得出错误的结论。对称守恒原理（能量相关理论）考虑了较多的相关电子（仍不是全部电子），结论的可信度要高一些，但对于结构较复杂的反应物分子，分子轨道本身就已不存在什么对称性了，也就无从谈起对称守恒的问题了。所以，它的应用也受到了限制。