中 国 科 学
1985 年 5 月　　B 辑　　第 5 期

螯变反应的对称性分析

孙家钟　　李前树
（吉林大学理论化学研究所，长春）

摘　　要

本文利用唐敖庆等人所提出的化学反应局部对称性的新概念，对螯变反应的局部对称性进行了分析；并按照控制反应全过程的局部对称性操作群，运用量子化学方法，第一次建立了有局部对称性标志的螯变反应的分子轨道能量相关图．从而，从反应体系的局部对称性这一本质上揭示了 Woodward-Hoffmann 所提出的螯变反应选择定则．

众所周知，Woodward 和 Hoffmann 所提出的轨道对称性守恒原理[1]，在协同反应的研究中起着重要的作用．福井谦一利用前线轨道理论也讨论了同一课题[2]．本文将利用唐敖庆和孙家钟所提出的局部对称性概念[3,4]，去系统地分析螯变反应的对称性，进而直接建立了用局部对称性标志的螯变反应能量相关图和选择定则．

一、螯变反应的对称性

按照 Woodward-Hoffmann 的约定[1]，如图 1 所示，螯变反应可以根据定位在运动坐标系原点嵌入原子的两个孤对电子轨道的运动被分为线性和非线性两种类型．同时，无论何种类型，

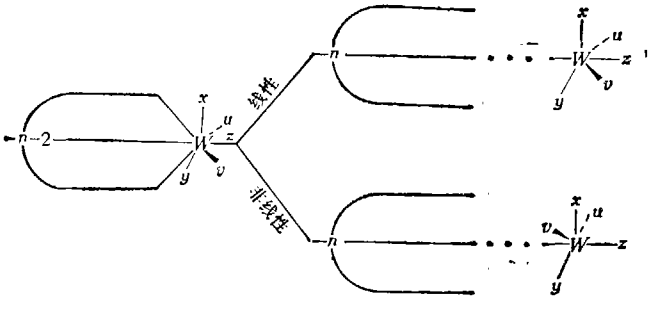

图 1　线性和非线性螯变反应

其共轭链的 n 个 p 轨道在反应过程中都可能按顺旋或对旋运动．如此，螯变反应就可能有四种反应方式．利用唐敖庆等人所提出的局部对称性观点[4]，可以得知所谓线性和非线性类型是指在整个反应过程中，孤对电子轨道的运动分别保持着 σ_v（对称面）和 C_2（二重轴）局部对称性，而共轭链的 n 个 p 轨道的顺旋和对旋运动是指在整个反应过程中，其运动分别保持着 C_2 和

本文 1982 年 11 月 12 日收到，1983 年 4 月 5 日收到修改稿．

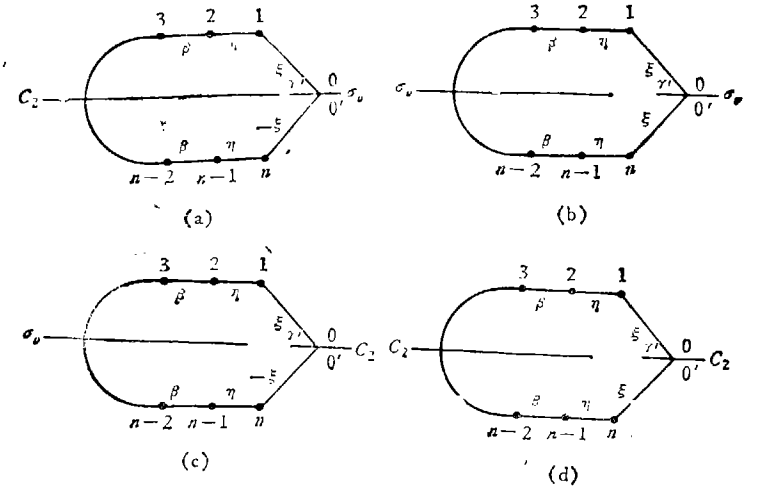

图 2 鳌变反应的定域对称性

(a) 线性顺旋, (b) 线性对旋, (c) 非线性对旋, (d) 非线性顺旋.

σ_v 局部对称性,如图 2 所示.

实际上,这四种不同的可能反应方式在整个反应过程中所显示出的对称性质,可以依次用下列四个不同的局部对称性操作群

$$(I, T_i), \quad i = 1, 2, 3, 4 \tag{1}$$

进行描述, 其中

$$T_1 = \begin{bmatrix} C_2 & 0 \\ 0 & \sigma_v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} & & & -1 & & \\ & & -1 & & & \\ & \iddots & & & & \\ -1 & & & & & \\ & & & & 0 & 1 \\ & & & & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad T_2 = \begin{bmatrix} \sigma_v & 0 \\ 0 & \sigma_v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} & & & 1 & & \\ & & 1 & & & \\ & \iddots & & & & \\ 1 & & & & & \\ & & & & 0 & 1 \\ & & & & 1 & 0 \end{bmatrix}, \tag{2}$$

$$T_3 = \begin{bmatrix} \sigma_v & 0 \\ 0 & C_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} & & & 1 & & \\ & & 1 & & & \\ & \iddots & & & & \\ 1 & & & & & \\ & & & & 0 & -1 \\ & & & & -1 & 0 \end{bmatrix}, T_4 = \begin{bmatrix} C_2 & 0 \\ 0 & C_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} & & & -1 & & \\ & & -1 & & & \\ & \iddots & & & & \\ -1 & & & & & \\ & & & & 0 & -1 \\ & & & & -1 & 0 \end{bmatrix}. \tag{3}$$

并且,不难证明,在群 (I, T_i), $i = 1, 2, 3, 4$ 作用下, 鳌变反应的不同方式的 Schrödinger 方程

$$h_i C_i = \varepsilon_i C_i, \quad i = 1, 2, 3, 4. \tag{4}$$

其中

$$h_i=\begin{bmatrix}\alpha & \eta & & & & & \xi\\ \eta & \alpha & \beta & & & & \\ & \beta & \alpha & \beta & & & \\ & & \cdots & & & & \\ & & & \beta & \alpha & \eta & \\ & & & & \eta & \alpha & \nu_i\xi\\ & & 0 & & & \nu_i\xi & \alpha & \gamma'\\ \xi & & & & & & \gamma' & \alpha\end{bmatrix}. \tag{5}$$

始终保持不变，亦即

$$(I,\ T_i)h_i=h_i(I,\ T_i),\quad i=1,\ 2,\ 3,\ 4. \tag{6}$$

式中如(5)式所示的 HMO 表象下的 h_i 矩阵的行与列是按照图 2 所示的原子次序 $1,2,\cdots n$ 以及 $0'$ 和 0 排列的，其中 $1,2,\cdots n$ 被用作标志 n 个 p 轨道，$0'$ 和 0 被用作标志两个孤对电子轨道．矩阵中的参数 α 表示对角矩阵元，即孤立原子轨道的能量；参数 β，η，ξ 和 γ' 分别表示如图 2 所示的相邻轨道之间的相互作用，参数 ν_i 对不同的反应方式取不同的数值，对线性顺旋和非线性对旋反应方式的 $\nu_1=\nu_3=-1$，对线性对旋和非线性顺旋反应方式的 $\nu_2=\nu_4=1$．

二、能量表达式

(6)式表明，按四种不同方式进行鏊变反应的体系，其分子轨道可分别作为相应的四个局部对称性操作群的对称(S)和反对称(A)不可约表示的基，如表 1 所示：

表 1　分子轨道的分类

(I,T_i)	I	T_i	
S	1	1	$\phi_i^S,\ i=1,\ 2,\ 3,\ 4$
A	1	−1	$\phi_i^A,\ i=1,\ 2,\ 3,\ 4$

其中

$$\begin{cases}\phi_i^S=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[C_0(\phi_0+F_i\phi_0)+\sum\limits_{k=1}^{\frac{n}{2}}C_k(\phi_k+E_i\phi_k)\right],\\ \phi_i^A=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[C_0'(\phi_0-F_i\phi_0)+\sum\limits_{k=1}^{\frac{n}{2}}C_k'(\phi_k-E_i\phi_k)\right].\end{cases} \tag{7}$$

$$i=1,\ 2,\ 3,\ 4.$$

式中 E_i 和 F_i 分别表示在(2)和(3)式的矩阵中所出现的局部对称性操作，即

$$E_1=C_2,\ E_2=\sigma_v,\ E_3=\sigma_v,\ E_4=C_2, \tag{8}$$
$$F_1=\sigma_v,\ F_2=\sigma_v,\ F_3=C_2,F_4=C_2.$$

分子轨道可以被局部对称性操作群分类成对称(S)和反对称(A)轨道，正表明在整个反应过程中，分子轨道的局部对称性是守恒的．与此相应，(3)式的 Schrödinger 方程的久期方程必定可约化成对称的 (S) 和反对称的 (A) 形式，

$$\begin{vmatrix} x\mp\rho_i\frac{\gamma'}{\beta}-\frac{\xi}{\beta} & & & & \\ -\frac{\xi}{\beta} & x & -\frac{\eta}{\beta} & & 0 \\ & -\frac{\eta}{\beta} & x & -1 & \\ & & -1 & x & -1 \\ & 0 & & \cdot & \cdot \\ & & & -1 & x \end{vmatrix} = 0, \quad (9)$$

$$i = 1, 2, 3, 4.$$

式中∓号的一号和＋号分别对应于四种局部对称性操作群的对称 (S)和反对称 (A) 不可约表示所对应的符号，并且

$$x = (\varepsilon - \alpha)/\beta$$

和

$$\rho_1 = \rho_2 = 1, \ \rho_3 = \rho_4 = -1.$$

为了便于求解方程(9)，引入具有 $m = 1$ 的 Gegenbauer 多项式 c_n^m，并简记为 g_n[5]，即

$$\begin{vmatrix} x & -1 & & & \\ -1 & x & -1 & & 0 \\ & -1 & x & -1 & \\ & & \cdot & \cdot & \cdot \\ & 0 & & -1 & x \end{vmatrix} = g_n(x). \quad (10)$$

$g_n(x)$ 为 x 的 n 次多项式，它满足递推关系

$$g_n(x) = xg_{n-1}(x) - g_{n-2}(x). \quad (11)$$

将反应体系的始态参数值

$$\eta = 0, \ \xi = \sigma\beta, \ \gamma' \doteq 0 \quad (12)$$

代入(9)式，并利用(10)和(11)式，得始态能量方程为

$$(x^2 - \sigma^2)[g_{\frac{n}{2}-1}(x) \mp \nu_i\rho_i g_{\frac{n}{2}-2}(x)] = 0,$$

$$i = 1, 2, 3, 4. \quad (13)$$

再由终态的参数值

$$\eta = \beta, \ \xi = 0, \ \gamma' = \gamma\beta \quad (14)$$

类似地可得到终态能量方程

$$(x \mp \rho_i\gamma)[g_{\frac{n}{2}}(x) \mp \nu_i\rho_i g_{\frac{n}{2}-1}(x)] = 0, \quad (15)$$

$$i = 1, 2, 3, 4.$$

利用(13)和(15)两式，可得到螯变反应的各种方式的始态和终态的能量本征值。

对于非线性对旋反应方式，其

$$\rho_3 = \nu_3 = -1,$$

可得始态的属于对称不可约表示 (S) 的能级为

$$\begin{cases} x^S = \pm\sigma, \\ x^S = 2\cos\dfrac{(2p+1)\pi}{n-1},\ p = 0, 1, \cdots, \dfrac{n}{2} - 2. \end{cases} \tag{16}$$

属于反对称不可约表示 (A) 的能级为

$$\begin{cases} x^A = \pm\sigma, \\ x^A = 2\cos\dfrac{2p\pi}{n-1},\ p = 1, 2, \cdots, \dfrac{n}{2} - 1. \end{cases} \tag{17}$$

终态的属于对称不可约表示 (S) 的能级为

$$\begin{cases} x^S = -\gamma, \\ x^S = 2\cos\dfrac{(2p+1)\pi}{n+1},\ p = 0, 1, \cdots, \dfrac{n}{2} - 1. \end{cases} \tag{18}$$

属于反对称不可约表示 (A) 的能级为

$$\begin{cases} x^A = \gamma, \\ x^A = 2\cos\dfrac{2p\pi}{n+1},\ p = 1, 2, \cdots, \dfrac{n}{2}. \end{cases} \tag{19}$$

显然，只须交换出现于(16)，(18)两式和(17)，(19) 两式的对称(S)和反对称(A)的符号，立即得到对于线性顺旋反应

$$\rho_1 = -\nu_1 = 1$$

的全部结果.

类似地得到非线性顺旋反应

$$\rho_4 = -\nu_4 = -1$$

时始态的属于对称不可约表示 (S) 的能级为

$$\begin{cases} x^S = \mp\sigma, \\ x^S = 2\cos\dfrac{2p\pi}{n-1},\ p = 1, 2, \cdots, \dfrac{n}{2} - 1. \end{cases} \tag{20}$$

属于反对称不可约表示 (A) 的能级为

$$\begin{cases} x^A = \mp\sigma, \\ x^A = 2\cos\dfrac{(2p+1)\pi}{n-1},\ p = 0, 1, \cdots, \dfrac{n}{2} - 2. \end{cases} \tag{21}$$

终态属于对称不可约表示 (S) 的能级为

$$x^S = -\gamma, \tag{22}$$

$$x^S = 2\cos\frac{2p\pi}{n+1},\ p = 1, 2, \cdots, \frac{n}{2}.$$

属于反对称不可约表示 (A) 的能级为

$$\begin{cases} x^A = \gamma, \\ x^A = 2\cos\dfrac{(2p+1)\pi}{n+1},\ p = 0, 1, \cdots, \dfrac{n}{2} - 1. \end{cases} \tag{23}$$

同样地,只须交换出现于(20),(22)两式和(21),(23)两式的对称(S)和反对称(A)的符号,立即得到关于线性对旋反应方式

$$\rho_2 = \nu_2 = 1$$

的全部结果.

三、能量相关图

对于给定的n,利用(16)—(23)式可以直接得到不同螯变反应方式的属于对称(S)和反对称(A)的能量本征值(或本征函数)的数目. 从能量相关图观点,对于其值低于α的能量本征值(或本征函数),若其始态与终态的对称(S)的数目相等,则相应的螯变反应方式是对称性允许的基态反应方式,否则,便为对称性禁阻的基态反应方式. 显然,若其值低于α的对称(S)能量本征值(或本征函数)的数目在整个反应过程中始终保持不变,则其值低于α的反对称(A)能量本征值(或本征函数)的数目在整个反应过程中也必定始终保持不变. 这表明,没有一个其值低于α的始态对称(S)或反对称(A)的能量本征值与其值高于α的终态的相应能量本征值相连接. 由此,可以得到螯变反应的选择定则,如表2所列. 显然,表2所列的选择定则与 Woodward-Hoffmann 所得到的结果是相一致的[1].

作为例子,在图3中绘出了$n = 4$和6的非线性顺旋螯变反应的能量相关图. 显然,只须将图中的对称(S)和反对称(A)的标号相交换,立即得到$n = 4$和6的线性对旋螯变反应的能量相关图. 由图直接得出,对非线性顺旋和线性对旋螯变反应,当$n = 4$时为基态对称性允许的反应,而当$n = 6$时正相反,为基态对称性禁阻的反应. 在图4中还绘出了$n = 4$和6

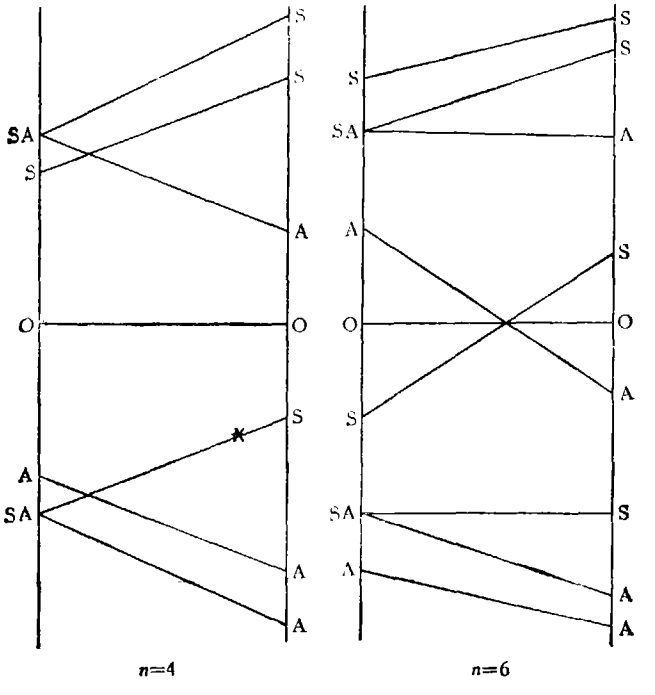

图3 $n = 4$ 和6的非线性顺旋螯变反应方式的能量相关图

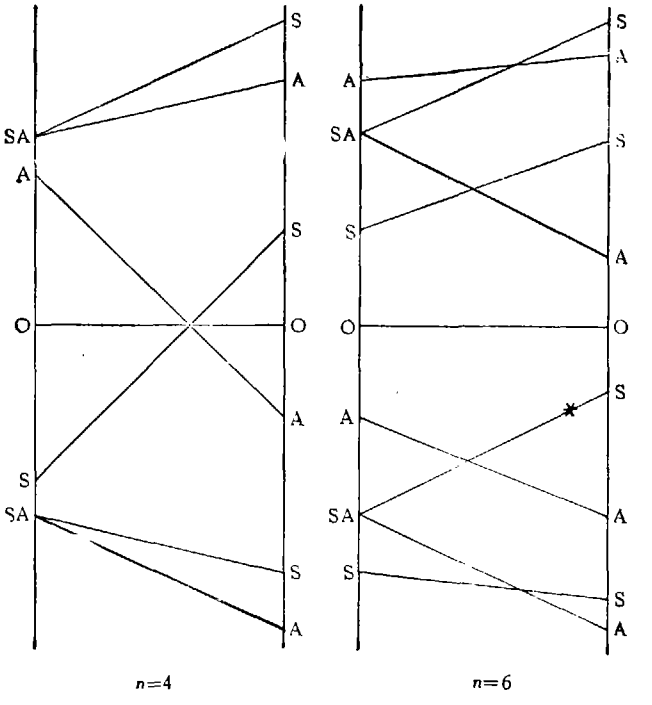

图 4　$n = 4$ 和 6 的非线性对旋螯变反应方式的能量相关图

的非线性对旋螯变反应的能量相关图. 同样，只须将此图中的对称 (S) 和反对称 (A) 的标号相交换，立即得到 $n = 4$ 和 6 的线性顺旋反应的能量相关图. 由图亦直接得到，对非线性对旋

表 2　螯变反应的选择定则

反应方式	n	对称轨道数目		基态选择定则
		始　态	终　态	
线性顺旋	$4q$	q	$q+1$	对称性禁阻
线性对旋	$4q$	$q+1$	$q+1$	对称性允许
非线性顺旋	$4q$	q	q	对称性允许
非线性对旋	$4q$	$q+1$	q	对称性禁阻
线性顺旋	$4q+2$	$q+1$	$q+1$	对称性允许
线性对旋	$4q+2$	$q+1$	$q+2$	对称性禁阻
非线性顺旋	$4q+2$	$q+1$	q	对称性禁阻
非线性对旋	$4q+2$	$q+1$	$q+1$	对称性允许

和线性顺旋螯变反应，当 $n = 4$ 时为基态对称性禁阻的反应，而当 $n = 6$ 时却为基态对称性允许的反应.

在图 3 和 4 中，用 * 号所标志的两条能量线对应着 Woodward-Hoffmann 的一个结论：对非线性螯变反应，两个电子必定从对称的 σ 轨道进入到共轭链的最高占据 π 轨道. 若将图 3 和 4 中的对称 (S) 和反对称 (A) 的标号相交换，可以得到 Woodward-Hoffmann 的另一个结论：对线性螯变反应，两个电子必定从反对称的 σ 轨道进入到共轭链的最高占据 π 轨道[1].

参 考 文 献

[1] Woodward, R. B. and Hoffmann, R., *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press Inc., 1970.

[2] Fukui, K., *Acc. Chem. Res.*, **4**(1971), 57.

[3] 唐敖庆等,科学通报, **19**(1974), 16: 736.

[4] Tang Auchin and Sun Chiachung, *Inetrnational Journal of Quantum Chemistry*, **18**(1980), 57.

[5] 唐敖庆等,分子轨道图形理论,科学出版社, 1980.