

# 构造周环反应相关图的技巧

张亚拉 陈志行

(化学系)

## 摘 要

本文讨论如何基于对称性, 特殊对称性, 交替性, 简并性和轨道能的变化趋势来构造周环反应的相关图。文中采用了唐敖庆的HMO模型, 但从微扰观点来解释。轨道能的变化趋势由它的一阶和二阶导数的符号来估计。这里提供了定出这些导数的符号的简单方法。

能量相关图是说明周环反应立体选择性的有效工具。文献<sup>[1]</sup>详细地讨论了依据分子轨道对称性守恒原理和不相交规则构造相关图的方法, 并将其成功地应用到有对称性的电环化和环加成反应中。对于非对称性的周环反应, 若依据不相交规则, 则所有的相关线都不会相交。这样做有时候会得到不正确的相关图, 因为有些非对称性周环反应, 其能量相关图中相关线会相交<sup>[2]</sup>。文献[3]和[4]提供了通过绘制轨道能曲线作相关图的方法。此法要求多次求解体系的久期方程, 比较麻烦。实际上, 许多反应体系都有其自身的特点, 除对称性外, 还有交替性, 简并性和轨道能的变化趋势等。如何从体系的这些特点出发, 获得构造相关图的简便方法, 就是本文要讨论的技巧。

按文献[3]和[4], 反应体系的能量算符是反应坐标的函数

$$H_{\lambda} = H_0 + \lambda(H - H_0)$$

其中 $\lambda$ 是反应坐标,  $H_0$ 和 $H$ 是反应始态和终态的能量算符。然而我们并不打算按反应坐标作HMO计算, 而是把 $\lambda$ 看作微扰参数, 微扰算符为 $H' = H - H_0$ , 应用轨道能微扰公式

$$E_i = E_i^0 + \lambda \langle i | H' | i \rangle + \lambda^2 \sum_{j \neq i} \frac{|\langle j | H' | i \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0}$$

其中 $E_i^0$ 是反应始态时的分子轨道能, 得到

$$E_i^{(1)} = dE_i/d\lambda = \langle i | H' | i \rangle \quad (1)$$

$$E_i^{(2)} = d^2E_i/d\lambda^2 = 2 \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i | H' | j \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0} \quad (2)$$

$E_i^{(1)}$  和  $E_i^{(2)}$  的符号决定着轨道能的变化趋势, 是构造相关图的重要依据。

本文1984年9月收到

在估计  $E_i^{(1)}$  和  $E_i^{(2)}$  的符号时, 可以应用下列技巧: 1. 反应始态的轨道系数多数是已知的或可以利用一些简单的办法确定; 2. 从(2)式看出, 对于最高能级  $E_h$  和最低能级  $E_l$ , 明显地有  $E_h^{(2)} > 0$  和  $E_l^{(2)} < 0$ ; 3. 为了确定  $E_i^{(1)}$  和  $E_i^{(2)}$  的符号, 没有必要按(1)和(2)式作完整的计算, 只要算得  $H' |i\rangle$ , 再比较一下它和  $|i\rangle$  的符号, 就能确定  $E_i^{(1)}$  的符号; 4.  $E_i^{(2)}$  的符号一般由(2)式中与  $E_i^0$  能量相近且与  $|i\rangle$  相互作用较强的一项决定. 若  $|i\rangle$  的绝对值较大的分量与  $H' |j\rangle$  对应的绝对值较大的分量相应全同号或全反号且  $E_j^0$  与  $E_i^0$  较接近, 则  $|j\rangle$  对  $E_i^{(2)}$  的贡献最大. 此时  $E_i^{(2)}$  的符号与  $E_i^0 - E_j^0$  相同.

从微扰观点看待唐敖庆的HMO模型, 若反应体系的过渡态是个交替烃, 则体系的交替性<sup>[2]</sup>可以作为构造相关图的依据. 此时, 即使体系没有对称性, 其相互靠近的两个成对轨道能量曲线若有相交趋势的话, 这两条曲线就会相交而成为不相交规则的例外<sup>[2]</sup>. 至于其相交趋势则可从  $E_i^{(1)}$  和  $E_i^{(2)}$  的符号作出判断.

在唐敖庆HMO模型上,  $m$ 个碳原子的同面组分  $m_s$  和  $n$ 个碳原子的异面组分  $n_a$  的环加成反应记作  $[m_s + n_a]$ , 其分子轨道具有特殊对称性<sup>[2]</sup>. 我们还对其中的  $[2_s + n_a]$  和  $[m_s + m_a]$  体系作了进一步的研究, 指出  $[2_s + n_a]$  体系有  $C_2$  对称性,  $[m_s + m_a]$  体系的每个能级都是二重简并的. 这些对称性和简并性也是构造相关图的重要依据.

下面让我们用具体例子来说明所述的技巧.

#### 例1. $[2_s + 4_a]$ 的能量相关图

如图1所示, 图中  $2_s$  组分即乙烯的原子编号为1和2. 另一组分  $4_a$  即丁二烯编号为3—6. 原子轨道的两瓣分别用加有一撇和两撇的数字来标记. 把  $[2_s + 4_a]$  的始态和终态的分子轨道记于表1, 其中原子轨道的编号与图1相同, S和A分别代表对称和反对称. 反应始态就是乙烯和丁二烯, 把二者的分子轨道合在一起便得到始态的分子轨道. 终态则是新形成的两个  $\sigma$  键和留下的一个  $\pi$  键. 按唐敖庆模型得到终态的分子轨道, 其中  $|1\rangle$  和  $|2\rangle$  是两个定域的  $\sigma$  成键轨道组合而成的对称和反对称轨道,  $|5\rangle$  和  $|6\rangle$  是两个反键  $\sigma$  轨道的线性组合. 注意第6号原子是以  $6''$  瓣和第1号原子的  $1'$  瓣重迭的, 所以  $c_6$  和  $c_1$  反号才是同相相重迭的成键轨道. 按照这样的轨道能量和对称性即可绘得相关图如图2.

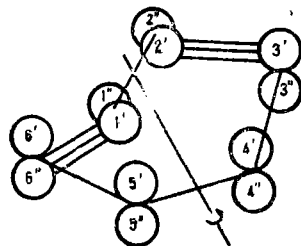


图1  $[2_s + 4_a]$  的  $C_2$  对称性

#### 例2. $[3_s + 3_a]$ 的相关图

这个反应属于  $[m_s + m_a]$  体系, 由轨道能的二重简并性马上得到其能量相关图如图3.

#### 例3. $[1, 3]\sigma$ 迁移的相关图

在  $[1, 3]\sigma$  迁移反应中与反应有关的是一个  $\sigma$  键和一个  $\pi$  键, 反应始态的分子轨道列在表2.

表1  $[2_s + 4_a]$ 始态和终态的分子轨道

始态	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$	$ 6\rangle$
$E/\beta$	1.618	1	0.618	-0.618	-1	-1.618
$c_1$	0	0.707	0	0	0.707	0
$c_2$	0	0.707	0	0	-0.707	0
$c_3$	0.372	0	0.602	0.602	0	0.372
$c_4$	0.602	0	0.372	-0.372	0	-0.602
$c_5$	0.602	0	-0.372	-0.372	0	0.602
$c_6$	0.372	0	-0.602	0.602	0	-0.372
对称性	A	S	S	A	A	S
终态						
$E/\beta$	1.34	1.34	1	-1	-1.34	-1.34
$c_1$	0.5	0.5	0	0	0.5	0.5
$c_2$	-0.5	0.5	0	0	-0.5	0.5
$c_3$	-0.5	0.5	0	0	0.5	-0.5
$c_4$	0	0	0.707	0.707	0	0
$c_5$	0	0	0.707	-0.707	0	0
$c_6$	-0.5	-0.5	0	0	0.5	0.5
对称性	A	S	A	S	A	S

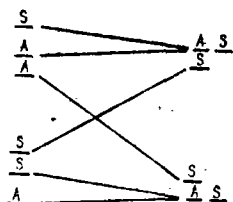


图2  $[2_s + 4_a]$ 的相关图

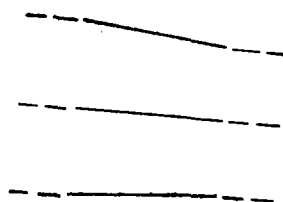


图3  $[3_s + 3_a]$ 的相关图

表2  $[1,3]\sigma$ 迁移的始态分子轨道

	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$
$E/\beta$	1.34	1	-1	-1.34
$c_1$	0	0.707	0.707	0
$c_2$	0	0.707	-0.707	0
$c_3$	0.707	0	0	0.707
$c_4$	0.707	0	0	-0.707

按文献[3]和[4]

$$H_0 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sigma \\ 0 & 0 & \sigma & 0 \end{pmatrix} \quad H = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \pm\sigma \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ \pm\sigma & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

其中 $\sigma = 1, 34$ , “+”对应于同面反应, “-”号对应于异面反应。对于同面反应

$$H'|j\rangle = (H - H_0)|j\rangle = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & \sigma \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -\sigma \\ \sigma & 0 & -\sigma & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1j} \\ c_{2j} \\ c_{3j} \\ c_{4j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -c_{2j} + \sigma c_{4j} \\ -c_{1j} + c_{3j} \\ c_{2j} - \sigma c_{4j} \\ \sigma c_{1j} - \sigma c_{3j} \end{pmatrix}$$

把表2的 $|i\rangle$ 和表3的 $H'|j\rangle$ 比较一下就能确定 $E_i^{(1)}$ 的符号, 即 $E_1^{(1)}$ 和 $E_2^{(1)}$ 为负,  $E_3^{(1)}$ 和 $E_4^{(1)}$ 为正。

表3 [1,3]同面 $\sigma$ 迁移 $H'|j\rangle$ 的计算结果

$H' 1\rangle$	$H' 2\rangle$	$H' 3\rangle$	$H' 4\rangle$
0.947	-0.707	0.707	-0.947
0.707	-0.707	-0.707	0.707
-0.947	0.707	-0.707	0.947
-0.947	0.947	0.947	-0.947

在决定 $E_2^{(2)}$ 的符号时, 注意到 $|2\rangle$ 的第2和第3分量的绝对值较大, 而在 $H'|j\rangle$ 中,  $H'|1\rangle$ 的第2和第3分量的绝对值亦较大且与 $|2\rangle$ 的符号对应全相同,  $E_2^0$ 较接近 $E_1^0$ , 所以 $|1\rangle$ 对 $E_2^{(2)}$ 的贡献最大。因为 $E_2^0 < E_1^0$ , 所以 $E_2^{(2)}$ 的符号为负。对 $E_3^{(2)}$ 贡献最大的是 $|4\rangle$ , 所以 $E_3^{(2)}$ 的符号为正。依据 $E_i^{(1)}$ 和 $E_i^{(2)}$ 的符号可以推断始态附近轨道能曲线的大致形状。由[1,3] $\sigma$ 迁移正、逆反应的对称性得到终态附近轨道能曲线的大致形状。如图4所示,  $E_2$ 和 $E_3$ 轨道能曲线有着相交的趋势。注意到[1,3] $\sigma$ 迁移的过渡态是偶交替烃,  $|2\rangle$ 和 $|3\rangle$ 是相互靠近的成对轨道, 所以 $E_2$ 和 $E_3$ 轨道能曲线的相交是允许的。根据上面的分析, 把始态和终态的轨道能曲线联接起来得到同面[1,3] $\sigma$ 迁移的相关图如图5。

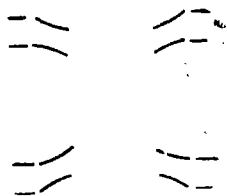


图4 同面[1,3] $\sigma$ 迁移中始、终态的轨道能变化趋势

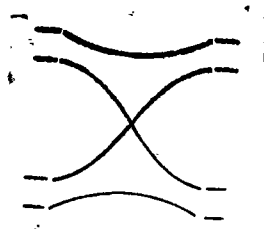


图5 同面[1,3] $\sigma$ 迁移的相关图

对于异面[1,3] $\sigma$ 迁移反应

$$H'|j\rangle = (H - H_0)|j\rangle = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & -\sigma \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -\sigma \\ -\sigma & 0 & -\sigma & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1j} \\ c_{2j} \\ c_{3j} \\ c_{4j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -c_{2j} - \sigma c_{4j} \\ -c_{1j} + c_{3j} \\ c_{2j} - \sigma c_{4j} \\ -\sigma c_{1j} - \sigma c_{3j} \end{pmatrix}$$

$E_i^{(1)}$  的符号与同面反应的一样, 但  $E_2^{(2)}$  为正  $E_3^{(2)}$  为负。按轨道能的变化趋势得到异面反应的相关图如图6。

例4.  $[3_s + 2_a]$  的相关图

反应的始态是烯丙基(原子编号为1-3)和乙烯(原子编号是4和5)。始态和终态的分子轨道列在表4。与例1相似, 表中终态的|1>和|2>是两个定域的成键 $\sigma$ 轨道的线性组合, |4>和|5>是两个反键 $\sigma$ 轨道的线性组合。从轨道系数判断轨道的特殊对称性。例如终态的|1>, 其前三个系数是首尾对称, 后两个系数是首尾反对称的, 故其特殊对称性为SA。终态|2>的前三个系数是首尾反对称的, 后二个系数是首尾对称的, 故其特殊对称性为AS。各个轨道的特殊对称性也列在表4中, 按特殊对称性守恒得到反应的相关图如图7。

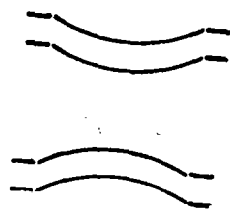


图6 异面[1,3] $\sigma$ 迁移相关图

表4  $[3_s + 2_a]$  的始态和终态的分子轨道

	1>	2>	3>	4>	5>
始态 $E/\beta$	1.414	1	0	-1	-1.414
$c_1$	0.5	0	0.707	0	0.5
$c_2$	0.707	0	0	0	-0.707
$c_3$	0.5	0	-0.707	0	0.5
$c_4$	0	-0.707	0	0.707	0
$c_5$	0	-0.707	0	-0.707	0
特殊对称性	SA	AS	AS	SA	SA
终态 $E/\beta$	1.34	1.34	0	-1.34	-1.34
$c_1$	0.5	0.5	0	-0.5	0.5
$c_2$	0	0	1	0	0
$c_3$	0.5	-0.5	0	0.5	0.5
$c_4$	-0.5	0.5	0	0.5	0.5
$c_5$	0.5	0.5	0	0.5	-0.5
特殊对称性	SA	AS	SA	AS	SA

由对称性得到的相关图，其相关线只能画成直线。

而例3中依据  $E_i^{(1)}$  和  $E_i^{(2)}$  的符号得到的相关图，其相关线代表轨道能曲线，具有一些定量的性质。对于  $[3_s + 2_a]$ ，不妨重复例3的步骤看看会得到怎样的结果。

在始态附近

$$H'|j\rangle = (H - H_0)|j\rangle = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & \sigma \\ -1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -\sigma & 0 \\ 0 & 0 & -\sigma & 0 & -1 \\ \sigma & 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1j} \\ c_{2j} \\ c_{3j} \\ c_{4j} \\ c_{5j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -c_{2j} + \sigma c_{5j} \\ -c_{1j} - c_{3j} \\ -c_{2j} - \sigma c_{4j} \\ -\sigma c_{3j} - c_{5j} \\ \sigma c_{1j} - c_{4j} \end{pmatrix}$$

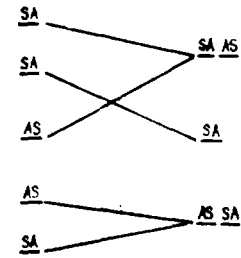


图7  $[3_s + 2_a]$ 的相关图

其中  $|j\rangle$  是始态时的分子轨道。在终态时  $H'|j\rangle = (H_0 - H)|j\rangle$ ，此处  $|j\rangle$  是终态的分子轨道。始态和终态的  $H'|j\rangle$  的计算结果列在表5中。在始态附近  $E_i^{(1)}$  和  $E_i^{(2)}$  的符号为： $E_1^{(1)} < 0, E_2^{(1)} < 0, E_3^{(1)} = 0, E_4^{(1)} > 0, E_5^{(1)} > 0$  和  $E_2^{(2)} > 0, E_3^{(2)} < 0, E_4^{(2)} > 0$ 。在终态附近  $E_i^{(1)}$  和  $E_i^{(2)}$  的符号为： $E_i^{(1)}$  和始态时相同，但  $E_2^{(2)} > 0, E_3^{(2)} = 0$  和  $E_4^{(2)} < 0$ 。轨道能曲线在始态和终态附近的大致形状如图8a所示。从始态轨道能的变化趋势看出  $E_3$  和  $E_4$  曲线会相交， $E_1$  和  $E_2$  也可能相交于非终点处。从表5看出，终态时  $H'|1\rangle$  的最后两个分量的绝对值比  $H'|2\rangle$  的要大得多，所以  $|E_1^{(1)}| > |E_2^{(1)}|$ ， $E_1$  和  $E_2$  有如相关图8b所示的交点。比较  $[3_s + 2_a]$  的相关图图7和图8，后者确实更为详细地反映出轨道能的变化过程。

表5  $[3_s + 2_a]$ 的始态和终态的  $H'|j\rangle$

	$H' 1\rangle$	$H' 2\rangle$	$H' 3\rangle$	$H' 4\rangle$	$H' 5\rangle$
始态	-0.707	-0.947	0	-0.947	0.707
	-1	0	0	0	-1
	-0.707	0.947	0	-0.947	0.707
	-0.67	0.947	0.947	0.707	-0.67
	0.67	0.707	0.947	-0.707	0.67
终态	-0.67	-0.67	1	-0.67	0.67
	1	0	0	0	1
	-0.67	0.67	1	0.67	0.67
	1.17	-0.17	0	1.17	0.17
	-1.17	-0.17	0	1.17	0.17

例5. 己三烯1,4-环化

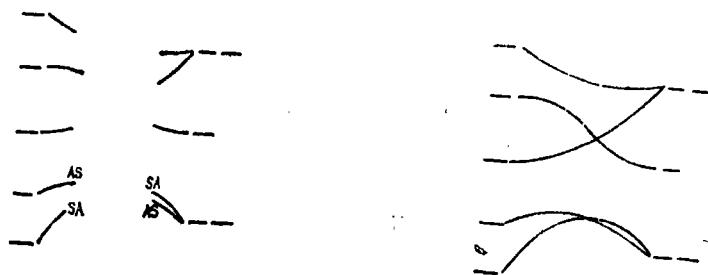


图8  $[3_s + 2_a]$ 的相关图

原子编号如图9所示，反应始态的分子轨道列在表6.

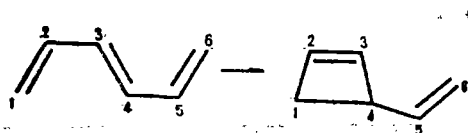


图9 己三烯及环化产物的原子编号

表6 己三烯的分子轨道

	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$	$ 6\rangle$
$E/\beta$	1.802	1.274	0.445	-0.445	-1.274	-1.802
$c_1$	0.232	0.418	0.521	0.521	0.418	0.232
$c_2$	0.418	0.521	0.232	-0.232	-0.521	-0.418
$c_3$	0.521	0.232	-0.418	-0.418	0.232	0.521
$c_4$	0.521	-0.232	-0.418	0.418	0.232	-0.521
$c_5$	0.418	-0.521	0.232	0.232	-0.521	0.418
$c_6$	0.232	-0.418	0.521	-0.521	0.418	-0.232

按文献[3]和[4]

$$H_0 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad H = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \pm\sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \pm\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

其中“+”对应于对旋反应，“-”对应于顺旋反应。对于对旋反应

$$H' |j\rangle = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & \sigma & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ \sigma & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1j} \\ c_{2j} \\ c_{3j} \\ c_{4j} \\ c_{5j} \\ c_{6j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -c_{2j} + \sigma c_{4j} \\ -c_{1j} \\ -c_{4j} \\ \sigma c_{1j} - c_{3j} - c_{6j} \\ -c_{4j} \\ 0 \end{pmatrix}$$

$H' |j\rangle$ 的计算结果列在表7。估计 $E_i^{(1)}$ 和 $E_i^{(2)}$ 的符号得 $E_1^{(1)}$ ,  $E_2^{(1)}$ 和 $E_3^{(1)}$ 为负,  $E_4^{(1)}$ ,  $E_5^{(1)}$ 和 $E_6^{(1)}$ 为正,  $E_2^{(2)} > 0$ ,  $E_3^{(2)} < 0$ ,  $E_4^{(2)} > 0$ 和 $E_5^{(2)} < 0$ 。 $E_i^{(1)}$ 和 $E_i^{(2)}$ 的符号说明轨道能曲线 $E_3$ 和 $E_4$ 有相交的趋势。它们也有相交的可能, 因为体系是偶交替烃,  $|3\rangle$ 和 $|4\rangle$ 是成对轨道。被这对成对轨道分隔的其他轨道既无相交的趋势亦无相交的可能, 故对旋反应的相关图应如图10。

表7 己三烯1,4-对旋环化的 $H' |j\rangle$

$H'  1\rangle$	$H'  2\rangle$	$H'  3\rangle$	$H'  4\rangle$	$H'  5\rangle$	$H'  6\rangle$
0.280	-0.832	-0.792	0.792	0.832	-0.280
-0.232	-0.418	-0.521	-0.521	-0.418	-0.232
-0.521	0.232	0.418	-0.418	-0.232	0.521
-0.628	0.849	0.884	0.884	0.849	-0.628
-0.521	0.232	0.418	-0.418	-0.232	0.521
0	0	0	0	0	0

按照同样的考虑, 顺旋反应中除 $E_3^{(1)}$ 、 $E_4^{(1)}$ 、 $E_3^{(2)}$ 、 $E_4^{(2)}$ 与对旋相反外, 其余正负号与对旋相同。由此可以得到无交叉的相关图, 如图11。

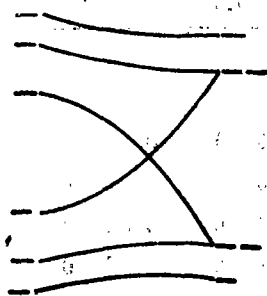


图10 己三烯1,4-对旋环化相关图

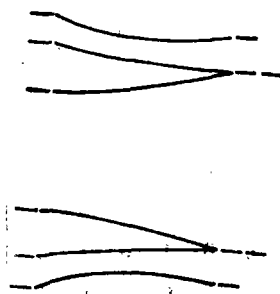


图11 己三烯1,4-顺旋环化相关图

### 例6. 丁二烯与烯丙基的[2,4]环加成反应

这个反应体系是个奇交替烃，每对成对轨道都被中间的非键轨道所分隔，所以不存在相交的成对轨道。不论这个反应是以同面同面或同面异面的方式进行，其相关图都应该是图12。

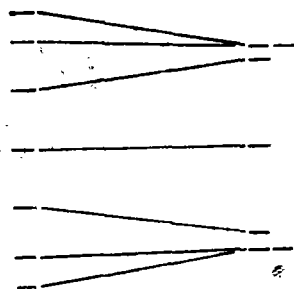


图12 丁二烯与烯丙基的[2,4]环加成相关图

### 参 考 文 献

- [1] Woodward, R.B and Hoffmann, R., *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, New York, 1970.
- [2] Chen Zhixing, Hong Ruiyu, and Zhang Yala, *Int. J. Quantum Chem.*, 24 (1983), 509.
- [3] 唐敖庆, 中国科学, 1975, 2, 213.
- [4] 吉林大学化学系量子化学组, 化学通报, 1974, 4, 232.

## Techniques for Construction of Correlation Diagrams of Pericyclic Reactions

Zhang Yala    Chen Zhixing

### Abstract

It is discussed in this paper how to construct the correlation diagrams of pericyclic reactions based on symmetry, special symmetry, alternance, degeneracy and tendency for orbital energies to change. The Tang's HMO model is adopted here, but it is explained in the view of perturbation theory. The tendency for orbital energies to change is estimated by the signs of its first-order and second-order differentials. A simple way for working out the signs of these differentials is provided here.