

基于量子力学的原子、分子结构理论

- 电子运动状态的量子力学描述：分立能级--能量量子化、波函数(原子轨道、分子轨道)--空间量子化

原子结构

单电子原子--氢原子、类氢离子

◆ 电子能级：
$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} R_H$$

(n 为主量子数, 里德堡常数 $R_H = 13.6 \text{ eV}$)

◆ 原子轨道 $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi)$

轨道类型(形状) — 电子运动的轨道角动量量子数 l

($0 \leq l \leq n-1$) $l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \dots$

AO类型: $s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad h \dots$

轨道方向 — 磁量子数 m_l ($-l \leq m_l \leq l$), 有 $2l+1$ 个可及取值

◆ 能级简并度 g --能量相同的原子轨道数(不考虑电子自旋)

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

◆ 电子自旋—自旋量子数 $s(=1/2)$ 及自旋磁量子数 $m_s(\pm 1/2)$

多电子原子--单电子近似(轨道近似)

◆ 电子能级：
$$E_n = -\frac{Z^{*2}}{n^2} R_H$$

($Z^*=Z-\sigma$ ~ 相应原子轨道的有效核电荷;
 σ ~原子中其它电子对核电荷的屏蔽效应)

◆ 原子轨道~类氢原子轨道 $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi)$

◆ 钻穿效应: $ns > np > nd > nf$

→ 同一主量子数原子轨道能级分裂:

$$E(ns) < E(np) < E(nd) < E(nf)$$

(同一亚层的AO能量简并!)

◆ 周期律: 同一周期由左至右, 原子价层轨道的 Z^* 不断增大, 轨道能级能量愈来愈低, 电离能愈来愈大, 原子电负性愈来愈强!

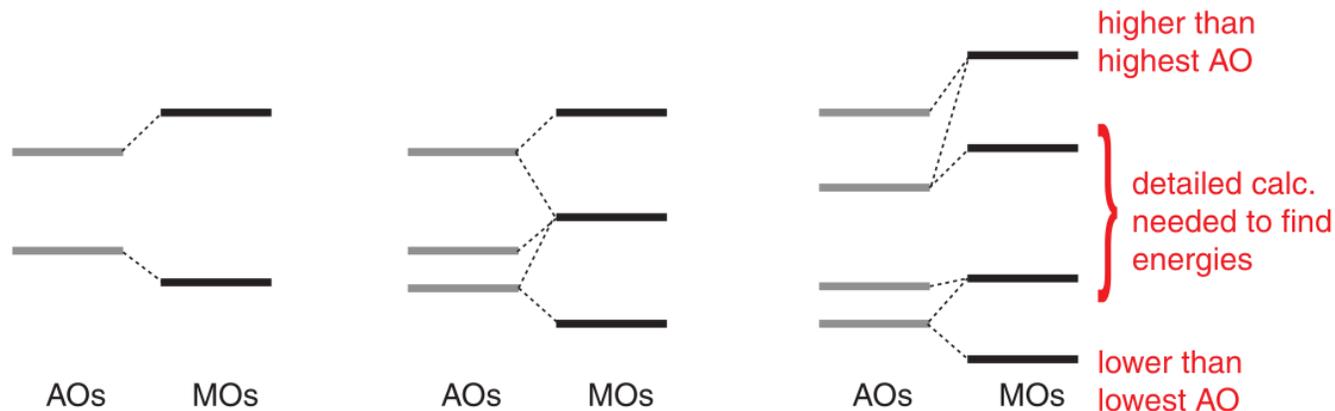
基于量子力学的原子、分子结构理论

- 电子运动状态的量子力学描述：分立能级--能量量子化、波函数(原子轨道、分子轨道)--空间量子化

分子结构 (I)

◆ 分子轨道理论

- 原子的价层AO与电子参与成键;
- LCAO-MO近似: $\psi(\text{MO}) = \sum_i c_i \phi_i$ (ϕ_i 为AO)
- 轨道数守恒: 分子轨道数 = 原子轨道数

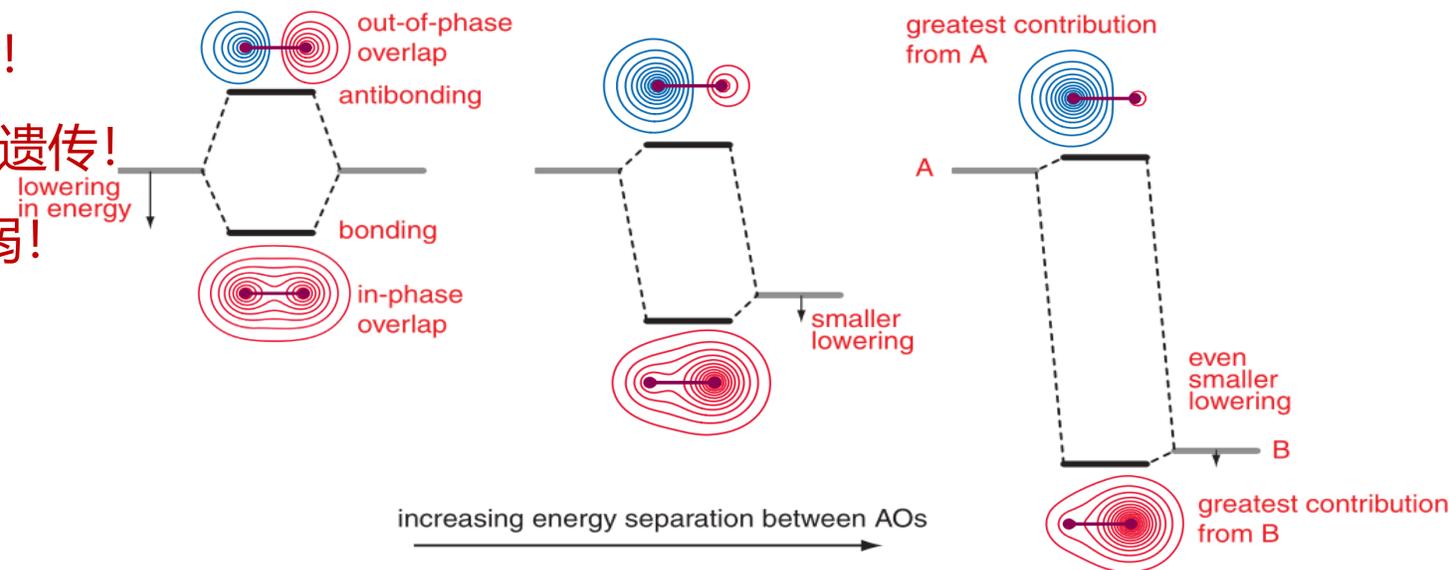


◆ 原子轨道间成键(分子轨道)的规则与规律

- 对称性匹配: 有效重叠, 波函数对称性遗传!
- 能量相近: 成键稳定效应最大化, 轨道能量遗传!
- AO尺寸愈大或AO尺寸差异愈大, 成键越弱!

→ 同类AO间成键的MO能级由低到高的顺序:

$$\sigma < \pi \ll \pi^* < \sigma^*$$



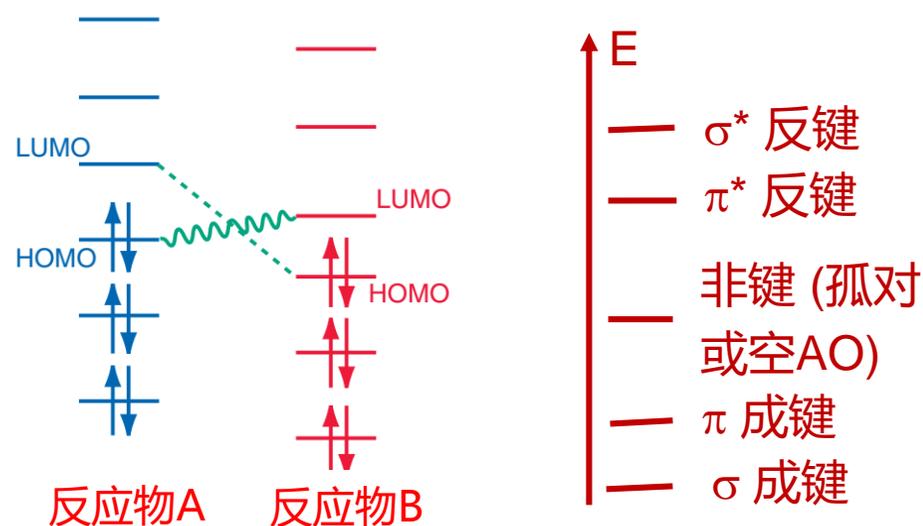
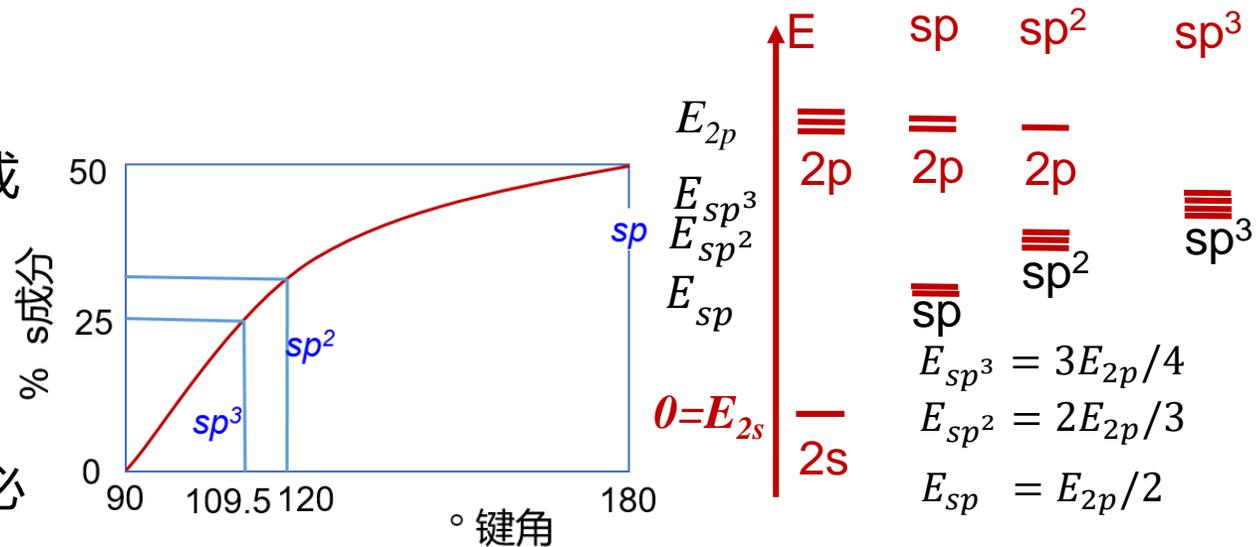
基于量子力学的原子、分子结构理论

- 电子运动状态的量子力学描述：分立能级--能量量子化、波函数(原子轨道、分子轨道)--空间量子化

分子结构(II)

◆ 多原子分子的定域分子轨道图像

- **LMO**: 假设相邻原子各贡献一个价层AO用于形成定域(σ -/ π -)分子轨道(成键&反键LMO)
- **HAO**: 必要时需要杂化原子轨道(HAO) ;
- **各LMO能量**: 与AO能量及AO间成键强弱相关!
- **(π)共轭体系**: 存在明显的共轭(离域)稳定效应, 必须使用离域MO图像!



分子反应与机理

- ◆ **反应驱动力**: 一个分子的HOMO与另一分子的LUMO相互作用导致**最高能量电子**的能量降低
- ◆ 两个反应物间存在**两组HOMO-LUMO**相互作用, **能量最近那组的相互作用最强**。

判断分子反应性的基本步骤

◆ 第一步：判断反应物几何结构

若已知反应物的化学配比及大致的基团分布，则需要结合VSEPR判断各个中心原子的价电子对总数及配位结构；若已知几何结构，则进行下一步；

◆ 第二步：判断各原子的杂化轨道类型

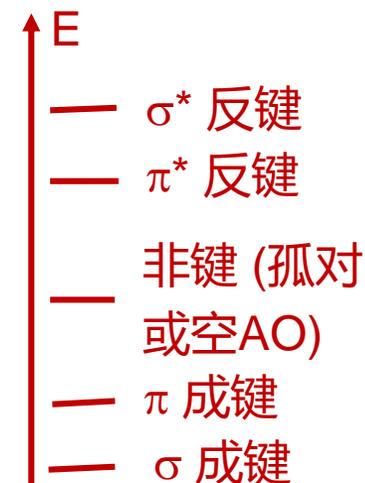
◆ 第三步：判断各原子间的 σ 键和 π 键(含成键与反键LMOs)、以及非键的孤对或空AO；

◆ 第四步：判断是否存在离域大 π 键, 如果有, 需借助正弦波规律判明其 π -HOMO与 π -LUMO的组成及形式, 并分别与非键的孤对或空AO比较能级相对高低；

◆ 第五步：把每个反应物的所有LMOs基于能量由低到高的顺序排列(如右图)，判明每个反应物的HOMO和LUMO, 进而判断反应物之间能量最近的那组HOMO-LUMO相互作用！

◆ 第六步：基于最重要的HOMO-LUMO作用，判断反应物间的电子对重排情况，画出玩箭头；对每个基元反应均重复上述过程！

◆ 注：上述步骤一般确保能出动力学驱动的反应机理(包括区域选择性和产物)；对热力学驱动的反应则通常会最选择放热最剧烈的产物，需比较平行反应产物的相对稳定性！





试例

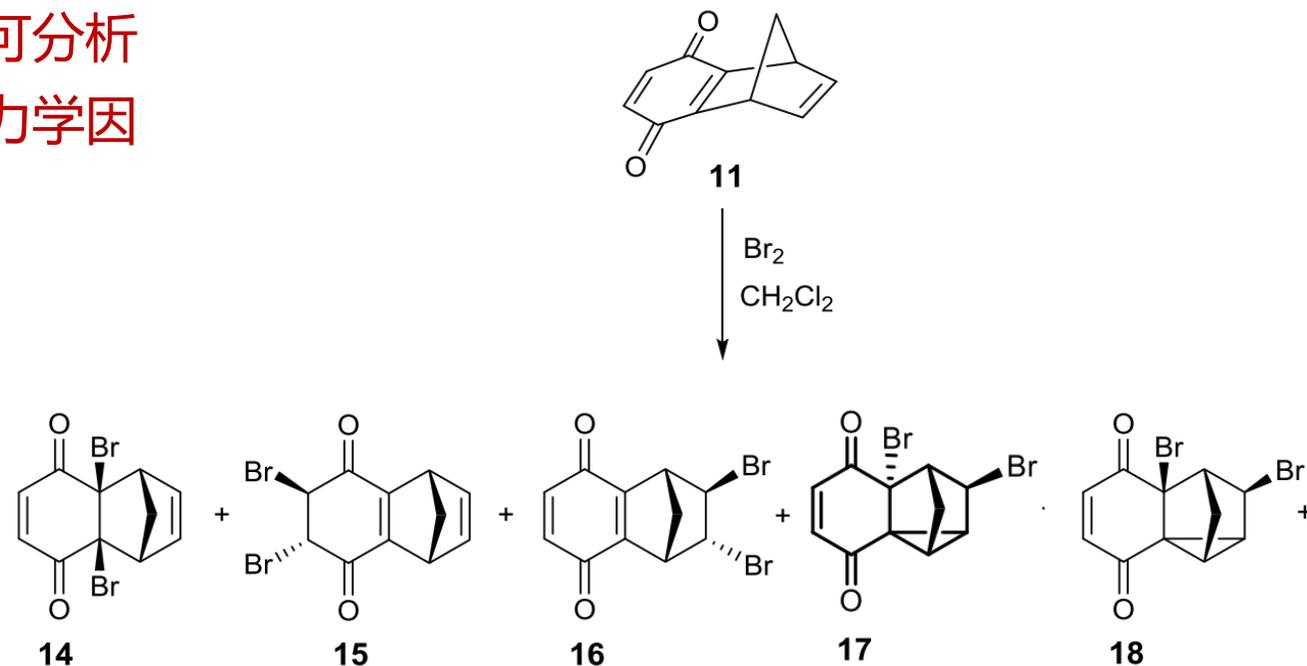


判断以下反应的机理并说明其不同温度下反应选择性的根源。

提示：低温下，反应选择性受动力学因素控制，可分析基元反应的始态结构；高温下选择性极可能受热力学因素控制，可考虑基元反应终态稳定性！

◆始态效应：源自反应物的HOMO、LUMO活性！--判断反应物的HOMO、LUMO及相对能级高低，明确关键的活性轨道对！

◆终态效应：源自Hammond postulate—机理相同时，产物越稳定，反应放热越剧烈，能垒越低！--判断产物的HOMO、LUMO及相对能级（或稳定性）高低！



Temperature	Yields in %				
	14	15	16	17	18
77 °C ^a	50	50	-	-	-
25 °C ^a	47	45	2	2	1
0 °C ^b	44	42	8	2	1
-50 °C ^b	-	-	63	17	13
-78 °C ^b	-	-	64	15	14

^{a)} Isolated yields, ^{b)} Yields were determined with ¹H-NMR spectroscopy



作业33:



1) 判断反应性(包括酸碱性、区域选择性、立体选择性等) 与反应机理的基本操作程序及判断依据有哪些?

2) 判断以下反应的机理并说明其选择性的判断依据。

解: 涉及的反应类型为烯烃的溴加成。

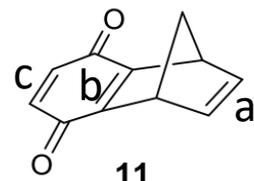
初始反应物11中有三个C=C双键, 分别标记为a、b、c以是区别, 后两个在苯醌基团中, 因共轭效应及C=O的吸电子效应, π 键能量低于a, 该分子HOMO应为定域于a的C-C π 键, LUMO应以C=O π 反键与b\c中 π 反键的组合为主。

从反应产物的区域选择性看:

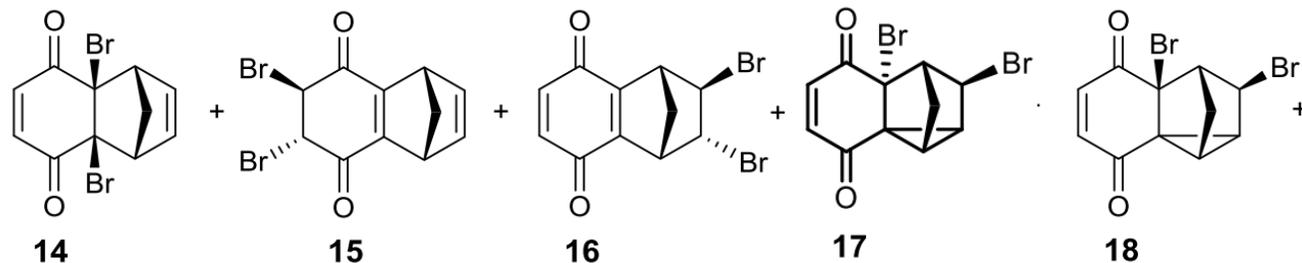
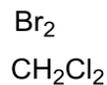
i) 低温下起始于a, 反应由11的HOMO主导, 当需要Br₂的LUMO参与;

ii) 高温下起始于b、c, 反应并非由11的HOMO或LUMO主导, 可能为自由基型反应

苯醌并降冰片烯



11



Temperature	Yields in %				
	14	15	16	17	18
77 °C ^a	50	50	-	-	-
25 °C ^a	47	45	2	2	1
0 °C ^b	44	42	8	2	1
-50 °C ^b	-	-	63	17	13
-78 °C ^b	-	-	64	15	14

^a) Isolated yields, ^b) Yields were determined with ¹H-NMR spectroscopy



i) 低温下，产物16-18由 Br_2 的LUMO(σ^*)与11的HOMO 反应引发生成，初始中间体当为溴鎓离子，因a近邻的桥位亚甲基当会有一定诱导作用，生成中间体为19：

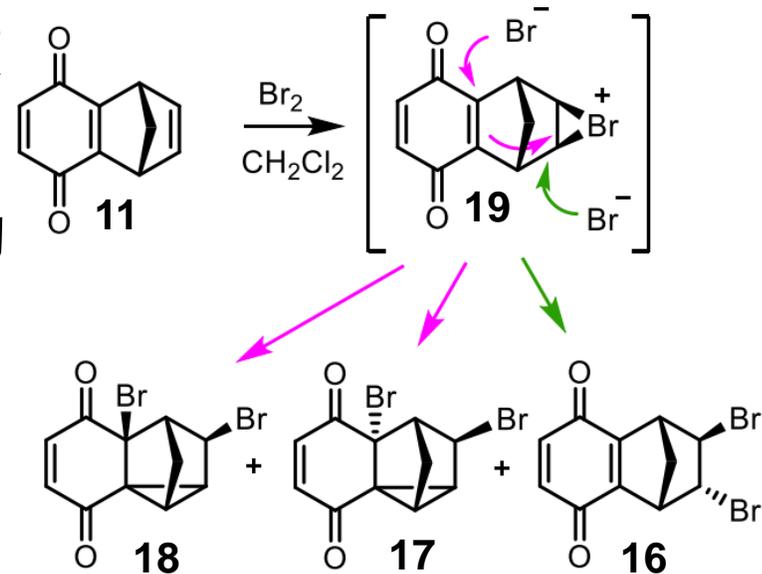
ii) 高温下产物14、15由Br自由基加成引发，初始反应选择性由Br原子加成后的产物稳定性来判断：

第一个Br加成—区域选择性：Br到a上形成一个含定域 C^\bulletH 自由基的中间体，而加成到b或c的一个碳原子后，生成的自由基中间体均为7中心 π 共轭，更稳定！

第二个Br加成—产物的立体选择性：

加成到b上另一C原子时因b的局域骨架限制，与第一Br同侧加成产物的骨架张力会小于异侧加成产物，更稳定，更有利；

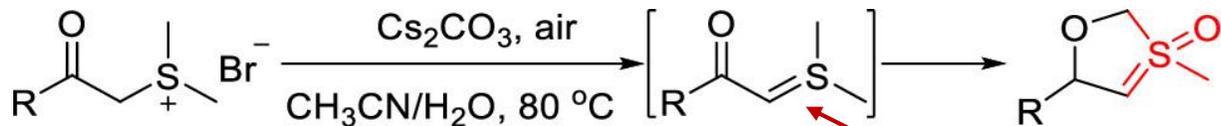
加成到c上的另一C原子时，因其局域骨架限制相对于b要小很多，异侧加成产物比同侧加成产物有更小的相邻C-Br键排斥，更稳定，更有利。



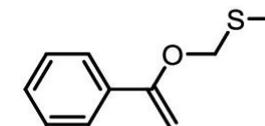


硫叶立德及相关合成化学

(基于谱学数据机器学习预测结构^[2])



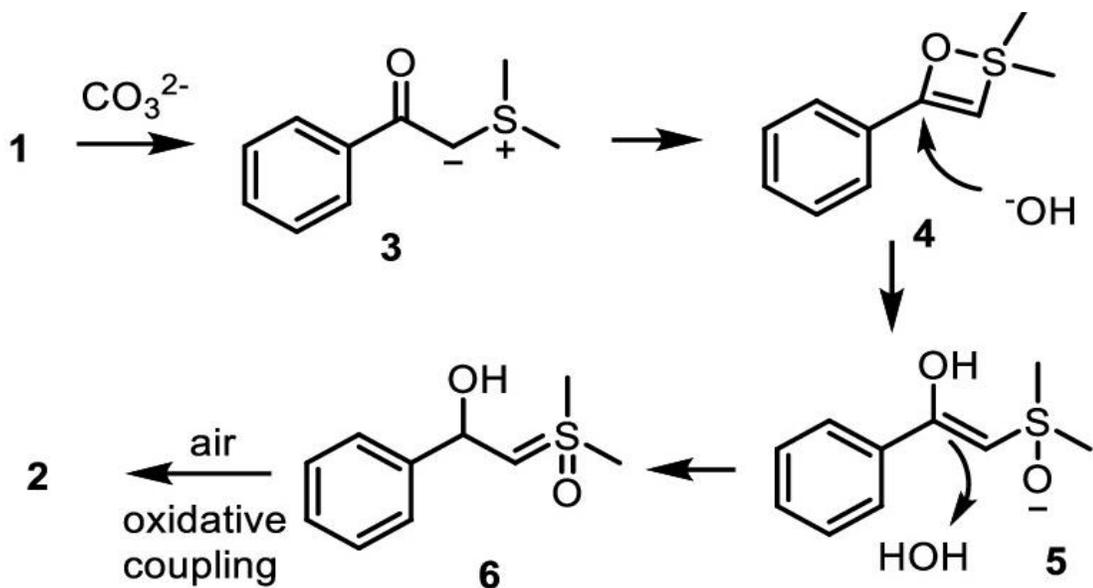
or



?

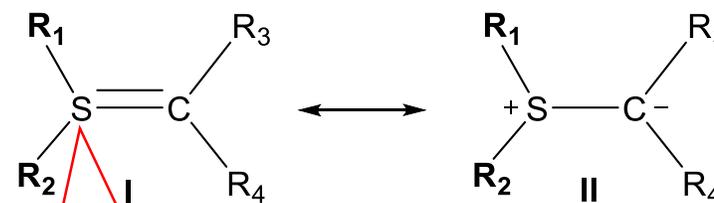
[1] X. Kang et al, *Org Lett.* 2021, 23, 19, 7477; [2] I.M. Novitskiy et al, *J. Org. Chem.* 2022, 87, 8589.

原始机理



硫叶立德 (sulfur ylide)

(plz always think about II!)

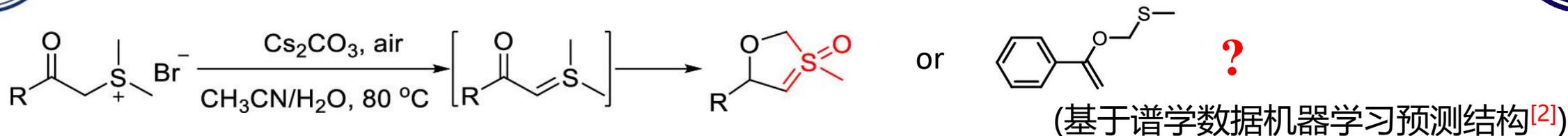


没有双键,
指示硫的氧化态!
不显示孤对!!!

HOMO ~ C 孤对
LUMO ~ $\sigma^*(\text{S}-\text{C})$
亲核性!

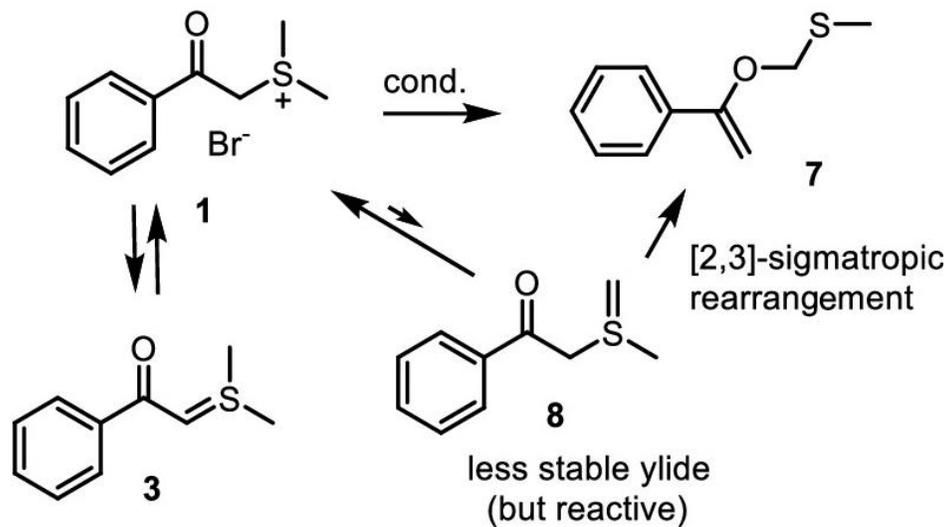


硫叶立德及相关合成化学



[1] X. Kang et al, *Org Lett.* 2021, 23, 19, 7477; [2] I.M. Novitskiy et al, *J. Org. Chem.* 2022, 87, 8589.

• 新机理



• 更合理的新机理

