

四、分子轨道对称守恒原理和前线轨道理论

1965年,美国化学家 R·B·伍德瓦尔德(Woodward, 1917—1979)和 R·霍夫曼(Hoffmann)提出的分子轨道对称守恒原理是量子化学发展的一个里程碑,它说明 MO 理论,不仅可用以研究分子的静态结构及性质,并且还能从动态的角度来预言和解释化学反应由反应物系变成生成物系究竟经历的是哪条线路?环境对其影响又怎样?当然无论是分子的结构及性质,还是反应的历程,在化学上都和“对称性”密切相关。而这种对称性,又不外乎两大类:一类是分子骨架几何构型的空间对称性;另一类是作为单电子运动状况的轨道对称性。上述轨道对称性守恒原理是从后一类对称性出发,考察它对生成物系立体选择性的一种制约,或者对反应条件的选定。该原理适用于一步完成的基元反应。它先在有机化学中的电环化、迁移等协同反应上得到应用;后又推广运用到无机反应、催化反应等方面。

R·霍夫曼(Roald Hoffmann, 1937—),美国量子化学家。1937年7月18日生于波兰兹沃切夫。1949年随家移居美国,1955年入美国籍。1958年获哥伦比亚大学文学士学位。1960年在哈佛大学获物理学硕士学位,1962年获化学物理学博士学位。1962—1965年,在哈佛大学工作。1965年任康奈尔大学副教授,1968年任化学教授,现任该校化学系主任。他是美国科学院院士。

霍夫曼主要从事量子化学研究。他在哈佛大学工作期间,和有机化学家 R·B·伍德瓦尔德合作,进行维生素 B₁₂ 的合成研究。维生素 B₁₂ 的结构极为复杂,其合成工作是一项巨大的工程。霍夫曼应用自己在量子化学方面的丰富知识,从分子轨道的各个方面对他们观察到的实验结果进行计算和研究,并以日本化学家福井谦一提出的前线轨道为工具,进行分析和总结,终于在1965年提出了分子轨道对称守恒原理,又称伍德瓦尔德—霍夫曼规则。这个理论是维生素 B₁₂ 的合成工作中总结出来的。它不但阐明了一系列协同反应的机理和过程,而且在解释和预示一系列化学反应的方向、难易程度和产物的立体构型方面具有重要的指导作用,并把量子力学由静态发展到动态阶段。这个理论被誉为“认识化学反应的发展道路上的一个里程碑”。近年来,霍夫曼主要从事基态和激发态分子的电子结构,特别是金属有机化合物电子结构的研究。霍夫曼因对分子轨道对称守恒原理的开创性研究,和福井谦一共获1981年诺贝尔化学奖。霍夫曼还是一位诗人,他跟北京市中关村诗社中的中国化学家有诗作相酬。

福井谦一(Fukui Kenichi, 1918—),日本量子化学家。1918年10月4日生于奈良市。1948年获京都大学博士学位,1951年起任京都大学物理化学教授。

福井谦一长期致力于烃类的研究,并在量子化学方面有很深的造诣。1952年提出前线轨道理论,并用以解释多种化学反应规律。这一理论的基本观点是分子的许多性质是由最高占据轨道和最低未占轨道决定,对于分子的化学反应具有重要意义。由于这些轨道处于化学反应的前沿,所以称为前线轨道。

福井谦一的早期理论并未引起人们的注意。直到1965年 R·霍夫曼和 R·B·伍德瓦尔德首先用前线轨道的观点讨论了周环反应的立体化学选择定则,才引起化学家们的重视。1969年霍夫曼和伍德瓦尔德以“分子轨道对称守恒原理”来概括他们在1965年提出的理论解释,所以福井谦一的“前线轨

道理论”和霍夫曼的“分子轨道对称守恒原理”同样重要。这个理论不但解释了在它提出之前的有关经验规律，而且预言和解释了其后的许多化学反应。因此，福井谦一和霍夫曼共获 1981 年诺贝尔化学奖。

众所周知，在化学反应中，原子并非是其所有原子轨道都起主要作用，而只有那些价轨道上的电子起主要作用；同样，分子中也相应地只是那些“前线轨道”起主要作用，也就是说，在给电子分子中的能量最高被占分子轨道（HOMO）以及在受电子分子中的能量最低未占分子轨道（LUMO）起主导作用。由此出发，还能比较好地解释一系列的化学反应问题，形成了“前线轨道理论”。这两位量子化学大师的工作有一个共同的特点，为解决复杂的化学反应理论问题，运用的都是简单的模型，尽量不依赖那些高深的数学运算，它们均以简单分子轨道理论为基础，力求提出新概念、新思想和新方法，使之能在更加普遍的范围中广泛使用。这正是当今量子力学与化学结合的基础研究中成功发展的重要特色。

R·霍夫曼在其授奖演说中提出的“等瓣类似”概念具有重大意义。等瓣类似（Isolobal Analogy）指的是两个有机分子或无机分子碎片，它们具有性质相似的前线轨道，即它们的前线轨道数目、对称性、能级和形状以及电子数目都是类似（不是相等），这样的两个碎片称为有等瓣类似关系。它不仅将金属有机配合物系统化了，还进一步沟通了晶体及金属这两个不同的领域，并且在无机化学和有机化学之间架起了桥梁。从宏观的唯象认识深入到微观的理论了解是现代化学发展的趋势，正是在这一过程中，量子化学得以产生和发展。