

分子轨道理论研究某些化学反应机理

朱敏 金人海

(化学工程系)

提 要

本文用分子轨道理论研究某些化学反应机理。

分子轨道理论不但可以说明许多分子的成键情况,解释许多分子的静态性质。近年来用以解释分子在反应过程中的机理也取得了重大进展。

分子轨道理论认为:分子是由组成它的各原子的核及电子组成。其分子轨道 ψ 可近似用原子轨道的线性组合表示。

对同核双原子分子来说,两个原子轨道 ψ_1 和 ψ_2 的线性组合可产生两个分子轨道

$$\psi = C(\psi_1 \pm \psi_2)$$

式中 C 为常数,“+”号代表成键分子轨道,“-”号代表反键分子轨道,如图1所示

分子中的电子根据能量最低原理、保里不相容原理和洪特规则排布在分子轨道上。

不同原子轨道要形成有效的分子轨道,各原子轨道必须满足一定的条件,即成键三原则:能量相近条件、轨道最大重叠条件及轨道对称条件。

原子轨道都有一定的对称性,为了有效组成分子轨道,原子轨道的类型和重叠方向必须对称性合适,使成键轨道都是原子轨道同号区域相重叠,这称为对称匹配条件。

在双原子分子中能量最低的分子轨道是由(1s)原子轨道导出的(σ_{1s})和(σ_{1s}^*),其次是由(2s)导出的 σ_{2s} 和(σ_{2s}^*),再次是由(2p)导出的三对分子轨道(σ_{2p})和(σ_{2p}^*)、(π_{2p})和(π_{2p}^*)及(π_{2p})和(π_{2p}^*)。

根据分子光谱的研究,以上各种分子轨道的能量高低次序大体上可以排列如下:

(σ_{1s}) < (σ_{1s}^*) < (σ_{2s}) < (σ_{2s}^*) < (σ_{2p}) ~ $2(\pi_{2p}) = (\pi_{2p}^*)$ < (π_{2p}^*) = (π_{2p}^*) < (σ_{2p}^*)。如图2所示

上述的能量高低次序不是绝对的,其中(σ_{2p})和(π_{2p})能量相差不多,在有些分子中(σ_{2p})较低,而在另一些分子中则(π_{2p})较低。

分子中的电子按能量由低到高次序依次排布在分子轨道上。

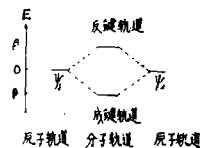


图1 原子轨道和分子轨道能量关系（同核双原子分子）

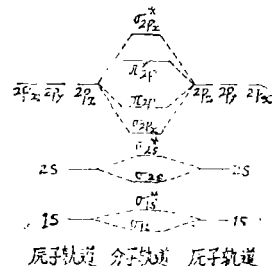


图2 原子轨道和分子轨道能级关系

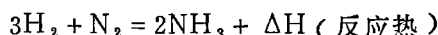
分子轨道(前线轨道)理论认为:分子在反应过程中,分子轨道起变化,优先起作用的是前线轨道,即分子中最高被占据分子轨道(HOMO)和最低空分子轨道(LUMO)。

分子轨道的对称性,特别是前线轨道的对称性在反应历程中起决定性作用。

本文选五种无机和有机化学反应为例,用分子轨道理论研究其反应机理。

一、合成氨反应

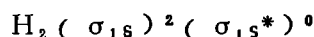
氮气和氢气合成氨的反应方程式:



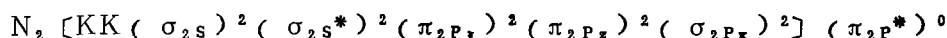
是热力学上允许的反应,也就是说 ΔG (自由焓) < 0 的反应。但是把氮气和氢气混合在一起,即使在很高温度、很高压力也很难有氨生成。正如大家所熟知的,合成氨需在高温、高压和有催化剂存在下合成之。关于合成氨工艺早已投入生产,本文不再赘述。

我们利用分子轨道理论解释合成氨反应机理,根据分子轨道(前线轨道)理论很容易得出这个反应不是 H_2 分子与 N_2 分子直接化合。

已知 H_2 分子中电子排布为:



N_2 分子中电子排布为:



要使 H_2 分子与 N_2 分子直接化合进行反应,即 $\text{H}-\text{H}$ 键、 $\text{N}=\text{N}$ 键需断裂,形成 $\text{N}-\text{H}$ 新键,电子应该从 H_2 分子中的最高被占据轨道即成键轨道 $(\sigma_{1s})^2$ 向 N_2 分子中的最低空轨道即反键轨道 $(\pi_{2p}^*)^0$ 转移,如图3所示。 H_2 的最高被占据轨道 $(\sigma_{1s})^2$ 是对称的,而 N_2 的最高空轨道 $(\pi_{2p}^*)^0$ 是反对称的,当这两个轨道相互接近时,一半是正正重叠,另一半是正负重叠,即对称性不匹配,不能有效成键,这种反应称为对称禁阻反应。这样就可解释 H_2 与 N_2 不能直接化合成 NH_3 , 而需借催化剂才能使这个热力学允许的反应得以实现。

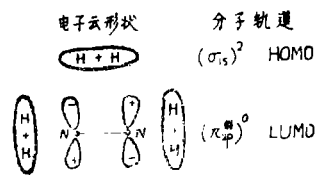
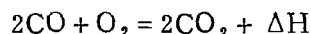


图3 H_2 和 N_2 前线轨道相互作用

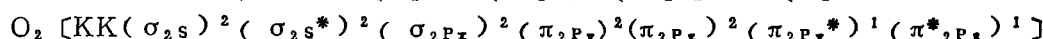
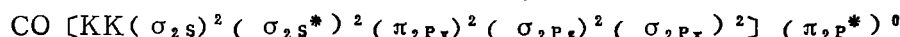
二、一氧化碳氧化反应

一氧化碳和氧气反应生成二氧化碳的反应式:



此反应也是热力学上允许的反应,是常见的燃烧过程中反应之一。但众所周知, CO 分子在常温下与空气中的氧是很难化合的,这是造成“煤气中毒”的主要原因。

我们利用分子轨道理论也可得到较圆满的解释这个反应机理。根据分子轨道(前线轨道)理论, CO 分子和 O_2 分子的电子按能级排布如下:



要使此反应实现,电子需从 CO 最高被占据轨道 $(\sigma_{2p_x})^2$ 向 O_2 最低空轨道 $(\pi_{2p}^*)^1$ 转移,如图4所示:

结果对称性不匹配,是对称禁阻反应。所以在常温下 CO 分子与 O_2 不能直接化合。但在加热下可使 CO 分子中的电子从 $(\sigma_{2p_x})^2$ 最高被占据轨道激发到 (π_{2p}^*) 轨道,如图5所示

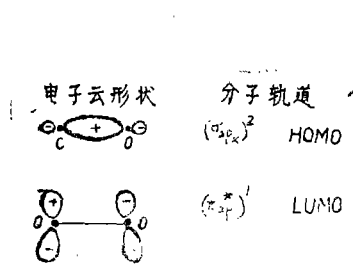


图4 CO和O₂前线轨道相互作用

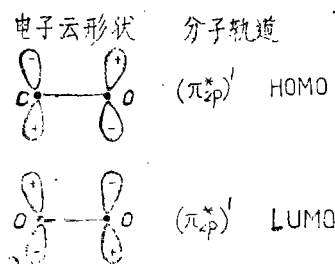


图5 CO和O₂前线轨道相互作用

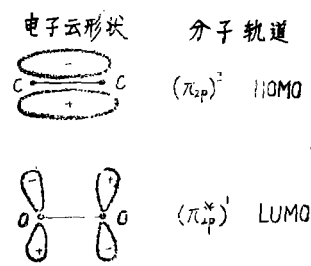


图6 C₂H₄和O₂前线轨道相互作用

这样形成了对称匹配，是动力学上有利的反应，此时反应可以实现。

三、乙烯氧化反应

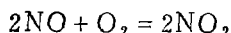
乙烯氧化制环氧乙烷反应是热力学允许的反应 $\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{CH}_2}$

根据乙烯分子与氧分子的电子排布，如图六所示

前线分子轨道对称性不匹配，是对称禁阻反应，要使反应进行需找催化剂。目前，一般生产上采用Ag作催化剂，因为Ag有d电子，Ag(催化剂)吸附C₂H₄时，Ag中d电子激发到C₂H₄反键轨道(π_{2p}^*)¹与O₂分子最低空分子轨道(π_{2p}^*)¹对称性匹配，发生反应。

四、一氧化氮氧化反应

一氧化氮和氧气作用生成二氧化氮的反应式：



一氧化氮是汽车尾气中主要有害成分之一，它在空气中与氧化合生成二氧化氮(NO₂)，而二氧化氮与空气中水蒸汽反应生成硝酸(HNO₃)是有毒的城市“酸雾”之一，污染环境。所以寻找合适的催化剂使NO分解为N₂和O₂是解决汽车尾气污染问题的重要任务之一。

我们用分子轨道理论解释之。NO分子和O₂分子中电子排布如下：

NO [KK(σ_{2s})²(σ_{2s}^*)²(σ_{2p_z})²(π_{2p_y})²(π_{2p_z})²($\pi_{2p_y}^*$)¹]

O₂ [KK(σ_{2s})²(σ_{2s}^*)²(σ_{2p})²(π_{2p_y})²(π_{2p_z})²($\pi_{2p_y}^*$)¹($\pi_{2p_z}^*$)¹]

从电子排布结果，如图七所示是对称匹配的，此反应在一般条件下，特别在紫外光照射下易进行。

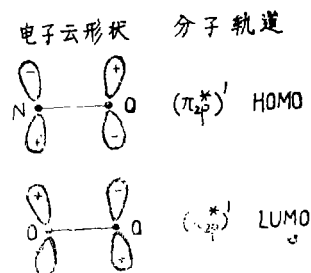
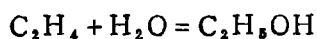


图7 NO和O₂前线轨道相互作用

五、乙烯水合制乙醇反应

工业上由乙烯水合制乙醇的反应式：



是热力学上允许的反应。

我们从分子轨道理论很容易得出此反应也不是乙烯分子与水分子直接化合的反应。

从乙烯分子和水分子中电子排布如图八所示

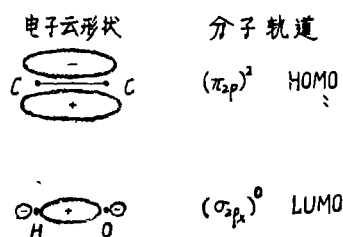


图8 C_2H_4 和 O_2 前线轨道相互作用

由前线分子轨道的对称性可看出，此反应是对称禁阻反应，说明乙烯水合不能直接发生，需找催化剂。工业上一般采用 H_3PO_4 作催化剂，在 300°C ，80大气压下进行的。

综上所述，分子轨道（前线轨道）理论主要是研究化学反应在热力学允许的前提下，实现反应的可能性问题，亦即动力学控制问题。

本文利用分子轨道理论研究了五例化学反应在热力学允许前提下，实现反应的可能性，基本上与事实符合。