

化学家  
介绍

## 著名理论化学家——R·霍夫曼

王海增

(聊城师范学院 化学系)

每个学过有机化学的人都会知道 Roald Hoffmann 这个名字。1965 年, 他与 R·B·Woodward 提出了轨道对称性守恒原理, 即伍德沃德-霍夫曼规则。它被认为是近几十年中化学反应动力学中的一次重大突破。那时 R·Hoffmann 才 28 岁。

## 不平静的童年

R·Hoffmann 1937 年 7 月 18 日出生于当时波兰的 ZWOT-chuv, 现在是苏联乌克兰加盟共和国的 Zolochiv 的一个犹太人家庭。他的双亲 Hillel Safran 和 Clara Rosen 以南极的发现者之名——Roald Amundsen, 作为他的名字 Roald。

1939 年 9 月德国入侵波兰。1941 年 6 月 Safran 一家被关进劳动集中营。1943 年春天, R·Hoffmann 和他母亲逃到集中营附近的一个村子里, 被好心的乌克兰人藏在一所学校的顶楼上。而他父亲在集中营试图组织突围被发现, 于 1943 年 6 月被纳粹杀害。1944 年 6 月, 苏联部队解放了该地区, Hoffmann 母子来到波兰的 Kraków, 母亲和 Paul Hoffmann 再婚。R·Hoffmann 说: “Paul Hoffmann 是一个慈祥和蔼的父亲, 在宣布我获得诺贝尔奖前两个月他去世了。”<sup>[1]</sup> 在欧洲最黑暗的日子里, R·Hoffmann 度过了他的童年。

Hoffmann 一家在 1949 年到达纽约。1955 年, R·Hoffmann 作为一个医科大学预科学生进入哥伦比亚大学, 他用了三年时间在 1958 年获得化学学士学位。在此期间, 他在国家标准局和 Brookhaven 国立实验室度过了两个夏天, 也就是这段时间的研究学习引导他进入化学物理的领域。

## 博采众长的研究生时代

1958 年到 1962 年是 R·Hoffmann 的研究生时代。在哈佛大学的这段时间, 他取得了辉煌的成就, 为以后的成长发展奠定了牢固的基础。这一时期他所形成的学术思想和掌握的研究方法支配和贯穿于他的整个研究生涯。

广泛学习, 博采众长。1960 年他获得物理学硕士学位, 1962 年获得化学物理博士学位。在这四年中, 他除了好好地完成在哈佛大学校内的一些学习与研究外, 常常忙于到外地学习和研究。1959 年夏天他去瑞典参加量子化学夏季会议。他利用学生交换计划, 于 1960—1961 学术年去莫斯科大学和 A.S.Davydov 教授一起研究激发态。为了准备这次学习, 他曾花了三个月在印第安那大学学习俄语。在最近的一次采访中, 问及 Hoffmann 是什么原因使他度过了一个流浪式的研究生生活, 他笑着说: “也许是因为我不知道我想干什么。”正是这样的学习方式影响着以后 Hoffmann 的研究组。他的学生常常到法国、意大利或瑞典与其他教授的研究组一起合作研究几个月; 同时也有一些外国教授的研究生跟随 Hoffmann 学习一段时间。这样便于学习吸收各家流派的研究方法和成果, 又能让自己的理论成果迅速地传播出去, 尽快让实验化学家掌握和检验, 进而提出新的问题, 从而能够始终站在化学理论发展的最前沿。

在研究生时期, R·Hoffmann 与他的导师化学教授 W.N.Lipscomb 及其研究组发展了由 Wolfberg 等人提出的扩展休克尔分子轨道法, 即 EHMO 法。当初的目的是用 EHMO 法来计算多面体烃类和硼烷。在常规的苯的休克尔计算中, 人们仅仅考虑平面分子的六个  $\pi$  电子, 写一个  $6 \times 6$  矩阵。但是多面体硼烷有若干的  $s, p$  电子, 它们包含在  $\sigma$  键中, 必须在三维空间分析它们的相互作用。Hoffmann 解决这

个问题的方法是：写出所有价电子的完全矩阵，利用群论简化该矩阵，用 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 和 $\epsilon$ 等符号代表三维空间的相互作用。Hoffmann将EHMO法广泛地应用于有机化合物，并利用电子计算机进行全面计算，引进了新的程序和参数，这样才有可能将该法应用到包括 $\sigma$ 键在内的较复杂的体系以及络合物和原子簇化合物中<sup>[2]</sup>。这是Hoffmann在量子化学领域中的一项突出贡献。EHMO法也是霍夫曼以后进行许多理论计算的主要方法，就是利用EHMO法通过对Woodward所进行的有机反应进行大量计算，总结出了轨道对称性守恒原理；通过EHMO计算建立了ML，碎片轨道的数据库，提出了同瓣对应原理，由此试图构筑无机化学和有机化学之间的桥梁。

EHMO法已成为量子化学最基本的计算方法之一，尤其是在计算分子静态性质时，现在仍在广泛使用，尽管由于EHMO法计算得到的结果是完全定性的和近似的，但能说明许多问题。在应用量子化学研究中，至今研究得最多的是分子的静态性质，即分子的结构性质。通常是用量子化学方法，计算分子的几何形状与电子构型，从而得到能级、结合能、电荷分布及其与之相关的一些分子性质，并与实验化学的有关结果相互印证。进而对化学结构相似的各类化合物的性质进行规律性的总结，同时也为实验化学的新探索提供一定的理论基础，这使合成化学、结构化学与量子化学相互结合，相互促进，推动着化学科学的发展<sup>[6 (a)]</sup>。结构较复杂的硼烷、杂硼烷、金属原子簇化合物以及钪铁硫原子簇化合物的一些结构规划的创建与解释主要是建立在大量的EHMO法计算结果的基础上的<sup>[6 (b)]</sup>。利用EHMO法进行的大量计算也是量子有机化学中一些理论的基础。由于EHMO法的基础是HMO，它存在着HMO法中所固有的弱点，如不能考虑电子相互作用，因而也就无法计算多重态能级，也就不能解释光谱。

在一次访问中，有人问Hoffmann，20多年前当其他理论化学家正在努力对十分简单的分子进行量子力学精确计算的时候，他是怎样创造出这样一个能处理复杂系统的量子化学计算方法的。他说：“我不太注意获得每一个十分准确的可观测量，我更愿意做一些简单的计算，它在化学上自洽，能提供一个可理解的骨架结构。这是一个比较粗糙的方法，但是比较清楚，它给出的解释，无机化学家和有机化学家容易理解和应用。”他还说：“理论应该尽可能地简单，化学家能够直接应用。它应该变成他们自己的工具中的一部分。”<sup>[1]</sup>

### “有机化学时期”

1962年，Hoffmann获得博士学位后，留在哈佛大学，作为一个初级研究者，学校允许他在三年之内按照自己的想法去研究任何东西。就是在这短短的三年中，R·Hoffmann与R·B·Woodward合作提出了著名的轨道对称性守恒原理，为此Hoffmann荣获1981年诺贝尔化学奖。

在哈佛工作初期，受到有机化学家E·J·Corey的鼓励，R·Hoffmann决定花一段时间学习有机化学。同时，在无机化学教授R·H·Holm的指导下他也做了一些初步的无机化学计算。与实验化学家建立密切的协作关系是R·Hoffmann的一个突出特点。通常他把化学文献中由其他人合成和标定的大量化合物的结构和性质进行整理，再与这些工作者联系，把一些理论建议提供给他们。他说：“我思考别人的问题。我曾经和从来没见过面的人合写过论文。”

1960年，R·B·Woodward与瑞士苏黎世高等工业学院的A·Eschenmoser教授合作，并分工领导了VB12的全合成工作，Woodward在合成A环的过程中遇到了一些意外的反应<sup>[7]</sup>，我们把它简单地表示为图1，他想将化合物a加热制取d，却意外地得到了b，通过进一步实验研究发现，将b用光照射后，则发生开环反应，得到产物c，c再加热，又发生立体定向的环化反应，才得到所希望的产物d，而d经光照处理，又立体定向地开环转变成起始的反应物a。在这里发生了共轭己三烯体系的两个立

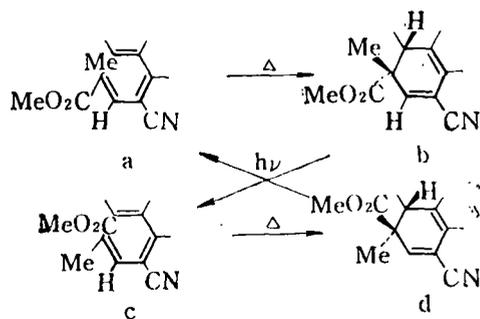


图1

体定向的受热环化反应和两个立体定向的光照开环反应。在一次学术讨论会上<sup>[1]</sup>，Woodward 对此现象表示疑惑不解，并大声说：反应这样进行是否因为需要轨道对称守恒呢？会后，伊利诺斯大学的有机化学教授 D·E·Appleguist 向 Hoffmann 讲述了有关情况。Hoffmann 立即用 EHMO 法对该体系进行了计算，结果是支持 Woodward 的初步结论的。1965 年，他们两人把研究结果发表在美国化学会志上<sup>[3]</sup>，这就是“分子轨道对称守恒原理”，通称为“伍德沃德——霍夫曼规则。”它与 Eyring 的绝对反应速率理论一样，也是化学动力学中的重大成就。他们的论文一发表，在化学界引出了一股“分子轨道对称守恒”热。从 1965 年他们提出这个原理到 1981 年福井谦一和 Hoffmann 共同获得诺贝尔奖的期间，引用和讨论这一原理的文章多达 3000 余篇<sup>[6 (6)]</sup>，可见它的影响之广。1969 年，出版了“分子轨道对称守恒”一书<sup>[4]</sup>，使这一理论进一步系统化、经典化，成为普通有机化学教科书中的一条最基本的原理。

### “无机化学时期”

1965 年底，Hoffmann 来到康耐尔大学。在这里，他除了继续进行应用量子化学研究外，还把一半的时间用在普通化学教学上。

Hoffmann 把 1962 年至 1965 年与 Woodward 合作创建轨道对称守恒原理的时期称为他的“有机化学时期”，来到康耐尔大学之后作为他的“无机时期”的开始。1981 年 R·Hoffmann 在荣获诺贝尔奖时的演讲词中对这一时期的主要工作与结果进行了概括和总结<sup>[5]</sup>。他用 EHMO 法程序和参数解释和预测络合物的结构、成键和反应。他的研究组建立了 ML<sub>n</sub> 碎片轨道的数据库，在这里 M 是一个金属，L 是一配位体，人们可以通过组合这些碎片，就能够分析更复杂的分子结构。在此基础上 Hoffmann 提出了同瓣对应原理，如果两种碎片的前沿轨道的数目、对称性、近似能量、形状以及前沿轨道中的电子数目都相似，就定义这两种碎片为同瓣，如 d<sup>7</sup>-ML<sub>3</sub> 与 CH<sub>3</sub>，d<sup>8</sup>-ML<sub>2</sub> 与 CH<sub>2</sub>，d<sup>9</sup>-ML 与 CH 分别为同瓣对应同瓣对应的明显用途是在结构的辨别方面，这种对应能使我们看到貌似复杂的络合物结构中的简单本质。Hoffmann 把同瓣对应模型作为构筑无机化学和有机化学之间的桥梁取得了许多有意义的结果。

近几年来，Hoffmann 从对络合物和原子簇的研究发展到用量子化学方法研究固态和表面。他利用有机和无机化学家熟悉的分子轨道方法来处理固态物理中的一些问题，把能带结构和态密度等概念转化成化学家易理解的一些概念。他还把部分研究结果编辑成《固体和表面》（“Solids and Surfaces”，VCH 出版公司，纽约，1988）一书，书中用化学的方法描述了扩展的结构中的成键规律<sup>[1]</sup>。

Hoffmann 不仅是一位杰出的理论化学家，而且还是一位优秀的化学教育家。在康耐尔大学他曾把许多时间用在普通化学教学上。1990 年，他将给一些非化学专家讲授化学在社会和文化方面的重要性，还将给主修医学预科、化学和生物学的学生讲授普通化学。此外，Hoffmann 还很注意把现代化学的一些新理论、新方法和重要应用传播给社会。他鼓励科学家之间，科学家和公众之间的联系，近几年他在《美国科学家》期刊中连续发表了一些文章<sup>[5]</sup>，在社会上产生了良好的效果。他将主持录制 26 集（每集半小时）的系列电视节目——“化学世界”，该节目计划在 1991 年在电视上播出。

Hoffmann 还是一位诗人，他的第一卷诗集《无定形态》（“Metamict State”）在 1987 年出版。佛罗里达大学出版社将在 1990 年出版他的第二卷诗集《间隔和界限》（“Gaps and Verges”）。

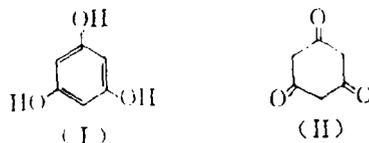
R·Hoffmann 已经取得了举世公认的卓著成就，这一方面是由于他自身具有超群的天资，另一方面也与名师的指点分不开。他的博士研究生导师 W·N·Lipscomb 是世界上很有影响的应用量子化学家，由于对硼烷和碳硼烷结构与性能的研究而获得 1976 年诺贝尔化学奖，Hoffmann 在 Lipscomb 的指导下掌握并进一步发展了 EHMO 法。R·Hoffmann 在荣获 1981 年诺贝尔奖时的演讲词中讲到：

“R·B·Woodward 是个出类拔萃者的典范，他曾是我的老师之一。我把这篇讲演献给他，因为轨道对称性守恒原理是我们共同合作完成的，我因此分享了 1981 年的诺贝尔奖。我从 Woodward 那里学到了许多知识，如实验促进理论的重要意义、创立各种学说的技巧和科学中美学的价值”<sup>[5]</sup>。

美国化学会已宣布授予 R·Hoffmann 1990 年度 Priestly 奖章，这是美国化学会的最高荣誉奖。R·Hoffmann 年仅 53 岁，可望将来还会对化学做出更大的贡献。 （下转第 61 页）

(上接第41页)

而(II)的三个双键完全孤立。这又是什么推动力使芳香性的(I)转化为非芳香性的(II)呢?如果说六- $\pi$ 电子离域使苯环具有特殊稳定性的话,则上述事实很难解释。但是,如果苯的“ $\pi$ -电子本质上是定域的”,其“芳香性起源于碳环骨架周围的电子自旋的对称偶合”<sup>[1]</sup>,那么苯环的这种电子自旋偶合就会在光照或孤对电子等的影响下变得不完全,因此出现其它形式的偶合,比如形成环外双键与环内双键共同偶合使分子稳定。即苯的碳环骨架周围的电子自旋不完全对称偶合引起苯环的去稳定性,导致新的偶合体系出现,使苯环朝背离芳香性的方向转化。



#### 四、结 语

从分子轨道理论看,苯在基态时稳定,化学反应中能保持其芳香性。当反 $\pi^*$ -轨道上填充电子后,苯环变得不稳定,易在反应中失去芳香性。供电子基的取代苯,影响其稳定性的因素有非键电子和环上电子密度,此外它们在光照下或碱金属还原时其稳定性还受反 $\pi^*$ -轨道中电子的影响。很多苯的衍生物表现出背离芳香性的化学特性,很难用离域理论解释,而更接近“苯中 $\pi$ -电子,本质上是定域的”观点。苯及其取代物在光照、碱金属还原或取代基孤电子对的影响下,其碳环骨架的电子自旋对称偶合变得不完全。正是这种不完全对称偶合使苯环变得不稳定,易遭到破坏。

#### 参 考 文 献

- [1] 赵济伯,大学化学,3(2),21(1988)
- [2] Mach, J., "Advanced Organic Chemistry", 2nd ed. McGraw-Hill, New York, (1977)
- [3] 王积涛,《高等有机化学》,人民教育出版社,277-278(1980)
- [4] [美]J.密尔顿哈利斯;卡尔C.万穆塞,《有机反应机理的基本原理》,上海科学技术出版社,418(1984)
- [5] 朱永等,《量子有机化学》(下),上海科学技术出版社,234(1986)
- [6] [美]House, H.O.,《现代合成反应》,北京大学出版社,249,300,150(1985)
- [7] 沈阳药学院主编,《有机化学》,人民卫生出版社,284-285(1978)
- [8] 范如霖,《有机合成特殊技术》,上海交通大学出版社,26(1987)
- [9] 朱永等,《量子有机化学》(上),上海科学技术出版社,69-71(1983)
- [10] C.赖卡特,《有机化学中的溶剂效应》,化学工业出版社,85,94(1987)

(上接第45页)

#### 参 考 文 献

- [1] 蒋先明,广西化工,1,9,(1987)
- [2] Kwart, H. et al., *J. Org. Chem.*, 40, 3019(1975); *ibid*, 43, 2374(1978)
- [3] Ueji, S. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 2819(1977)
- [4] Taft, R. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 377, 2886(1976)
- [5] Tokura, N. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 11, 337(1974); *C.A.*, 89, 41882x(1978)
- [6] Koppel, I.A. et al., *Advances in Linear Free-Energy Relationship*, Plenum London, Chap.5, pp, 203ff(1972)

(上接第52页)

#### 参 考 文 献

- [1] Stinson, S.C., *C&EN*, 67(23), 19-21(1989)
- [2] Hoffmann, R., *J. Chem. Phys.*, 39, 1397(1963); 40, 2745, 2474(1964)
- [3] Hoffmann, R., Woodward, R.B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 395, 2046, 2511, 4388, 4389(1965)
- [4] 王志中、杨志忠译,“轨道对称性守恒”,科学出版社(1979)
- [5] Hoffmann, R., *Amer. Sci.*, 75, 418, 619(1987); 76, 182, 389, 604(1988); 77, 177(1989)
- [6] 唐敖庆、李荫村,《应用量子化学》,知识出版社,(1987), (a)1, (b)1-222, (c)197.
- [7] 刘宗明,《分子轨道对称守恒原理及其在有机化学中的应用》,高等教育出版社,5(1983)
- [8] 张琳译,《现代化学译丛》9, 92-107(1986)