

确定分子中离域 π 键 π_n^m 的方法

刘奉岭*

山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南 250014

摘要: 讨论了确定分子中离域 π 键 π_n^m 的方法, 并利用该方法研究了直线形、弯曲形、平面三角形、单环共轭及多环共轭分子中的离域 π 键。对于 NO_2 形成 π_3^4 、 C_3 分子形成 $2\pi_3^2$ 的原因进行了解释, 对环状 C_{18} 分子中的离域 π 键也进行了分析。

关键词: 离域 π 键 π_n^m ; 直线形分子; 弯曲形分子; 平面三角形分子; 环状共轭分子

中图分类号: G64; O6

A Method for Obtaining the Delocalized π Bonds π_n^m in a Molecule

Fengling Liu *

College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, P. R. China.

Abstract: A method for obtaining the delocalized π bonds π_n^m in a molecule has been discussed in this paper, and the delocalized π bonds π_n^m in linear, bent, planar trigonal, single cyclic conjugated, and polycyclic conjugated molecules have been studied. The reasons of π_3^4 in NO_2 and $2\pi_3^2$ in C_3 molecules have been proposed. The delocalized π bonds $2\pi_{18}^{18}$ in cyclo[18] carbon are analyzed.

Key Words: Delocalized π bonds π_n^m ; Linear molecule; Bent molecule; Planar trigonal molecule; Cyclic conjugated molecule

离域 π 键 π_n^m 是化学教学中的重要内容, 在一般教材中^[1-3]都会介绍。如何确定分子中有什么样的离域 π 键 π_n^m , 教材中却介绍的很少。吴集贵等^[4]讨论过一些小分子或离子中 π 键问题, 蔡苹等^[5]讨论过 AB_n 型分子或离子中离域 π 键, 但都只涉及部分分子, 没有较全面地讨论共轭分子中的离域 π 键。学生在学习共轭分子时, 问得最多的一个问题就是: 如何确定一个分子中含有什么样的离域 π 键 π_n^m ? 另外, 对于一些分子, 如 NO_2 中到底是 π_3^4 还是 π_3^3 , 不同的教材上有不同的说法, 有的教材^[2,3]说是 π_3^4 , 有的^[1]却说是 π_3^3 , NO_2 中到底形成什么样的离域 π 键呢? 再如 C_3 分子, 为什么是 2 个 π_3^2 而不是 2 个 π_3^3 ? 为了回答上述问题, 本文将讨论确定分子中离域 π 键的方法。

1 如何确定一个分子中有什么样的离域 π 键

知道分子中原子的分布后, 首先要根据价电子对互斥理论确定每个原子周围具有什么样的几何构型, 这样就可确定出各个原子的杂化情况, 由杂化情况可知道那些轨道用来形成 σ 键, 那些轨道可以用来填充孤对电子, 剩余的垂直于 σ 键的 p 轨道(或能形成离域 π 键的其他类型的原子轨道)会形成离域 π 键。例如, 在 C_3 分子中, 根据价电子对互斥理论, 中间的碳原子形成 2 个双键, 是直线

收稿: 2019-10-28; 录用: 2019-12-12; 网络发表: 2019-12-20

*通讯作者, Email: liufengling@sdu.edu.cn

基金资助: 山东省自然科学基金(ZR2011BM022)

形结构, 采取 sp 杂化可提供 2 个相互垂直的 p 轨道形成离域 π 键, 两端的碳原子与中间的碳原子形成 1 个双键, 也会提供出 2 个相互垂直的 p 轨道形成离域 π 键。

其次, 确定了用哪些原子轨道来形成离域 π 键后, 就可知道是几中心的离域 π 键。然后根据 π 分子轨道及孤对电子的能量高低, 再根据能量最低原理、Pauli 不相容原理和 Hund 规则将电子填充到离域 π 键上, 就确定出了分子中有什么样的离域 π 键 π_n^m 。例如, 在最近报道的环状 C_{18} 分子^[6]中, 每个碳原子提供 2 个相互垂直的 p 轨道来形成离域 π 键, 且每个 p 轨道上都有一个电子, 因此分子中有 2 个相互垂直的离域 π 键 $2\pi_{18}^{18}$ 。

2 几种常见分子的离域 π 键

2.1 直线形分子

直线形分子中, 参与形成离域 π 键的原子, 一般都提供 2 个垂直于直线的 p 轨道(或能形成离域 π 键的其他类型的原子轨道), 故直线形分子中会形成 2 个相互垂直的离域 π 键。如 FCN、 N_2O 、 $[N_2F]^+$ 、 CO_2 等分子和离子中, 都有 2 个相互垂直的离域 π 键 $2\pi_3^4$ 。 $[N_2F]^+$ 的离域 π 键见图 1, 图 1 中 2 个原子之间的连线是 σ 键。

在 C_3 分子中, 有 2 个相互垂直的离域 π 键, 每个离域 π 键上有几个电子呢? 这可根据能量最低原理得到。3 个碳原子形成的 2 个离域 π 键中, 都有一个成键 πMO 、一个非键 πMO 和一个反键 πMO , 非键 πMO 的能量与碳原子 $2p$ 原子轨道能量相近, 但高于由碳原子 $2s$ 和 $2p$ 形成的 sp 杂化轨道的能量, 故 C_3 中两端的碳原子各有 2 个电子占据在 sp 杂化轨道上, 成为孤对电子, 它们不是占据非键 πMO 上, 因此 C_3 中离域 π 键是 $2\pi_3^2$, 见图 1。

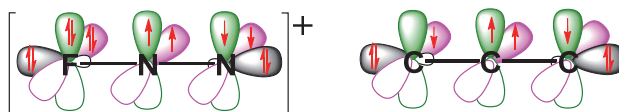


图 1 $[N_2F]^+$ 和 C_3 中的离域 π 键及电子占据情况

2.2 弯曲形分子

弯曲形分子中, 参与形成离域 π 键的原子, 一般只能有 1 个彼此平行的 p 轨道(或能形成离域 π 键的其他类型的原子轨道), 故分子中只有 1 个稳定的离域 π 键。如 FNO、 O_3 等分子中都有 1 个 π_3^4 ; ClO_2 分子比 FNO、 O_3 等多 1 个价电子, 故分子中有 1 个 π_3^5 离域 π 键。

在弯曲形分子 NO_2 中, 形成了 1 个三中心离域 π 键, 在这个离域 π 键中, 有一个成键 πMO 、一个非键 πMO 、一个反键 πMO , 非键 πMO 由氧原子的 $2p$ 原子轨道形成, 能量与氧原子 $2p$ 原子轨道相近。氧原子 $2p$ 原子轨道的能量是 -13.6 eV ^[2], 而氮原子 sp^2 等性杂化轨道的能量可以根据氮原子 $2s$ 和 $2p$ 轨道的能量^[2]得到: $-\left(\frac{1}{3} \times 20.3 + \frac{2}{3} \times 14.5\right) = -16.4 \text{ eV}$, 这个能量低于氧原子 $2p$ 原子轨道的

能量(-13.6 eV)。实验测定 NO_2 分子的键角^[2]是 134.25° , 应该形成 π_3^4 。那么电子为什么不占据能量低的氮原子 sp^2 杂化轨道, 而是占据能量高、由氧原子 $2p$ 轨道形成的非键 πMO 呢? 为了回答这一问题, 我们对 NO_2 进行了密度泛函计算, 在 M06/6-311+g(3df)理论水平上的计算结果(见图 2)显示, 分子中的 MO(8)是垂直于分子平面的成键 π 分子轨道, MO(10)是垂直于分子平面的非键 π 分子轨道(即氧原子 $2p$ 轨道形成的非键 πMO 轨道), 这两个分子轨道上都占据 2 个电子, 形成了垂直于分子平面的离域 π 键 π_3^4 。除离域 π 键 π_3^4 外, 由于是弯曲分子, 分子平面内会形成一组重叠程度较小、成键程度较弱的 π 键, 该 π 键由图 2 中的 MO(7)、MO(11)和 MO(12)形成。从这些分子轨道的图像可以看出, MO(7)是成键 π 轨道, MO(11)是非键 π 轨道, MO(12)是反键 π 轨道; MO(7)和 MO(11)上都占据 2 个电子(这 4 个电子可看成是 NO_2 两端氧上的各一对孤对电子), 反键 π 轨道 MO(12)由于能量

高于非键 MO(10), 根据能量最低原理该轨道上只占一个电子。可见 NO₂ 中, 单电子占据的不是纯粹氮原子的 sp^2 杂化轨道, 而是一个反键 π 轨道 MO(12), 故形成 π_3^4 离域 π 键。同时, 我们在 M06/6-311+g(3df)理论水平上, 对 NO₂ 等电子体 [O₃]⁺、[CO₂]⁻、PO₂ 等也进行了计算, 结果说明这些分子也形成 π_3^4 。

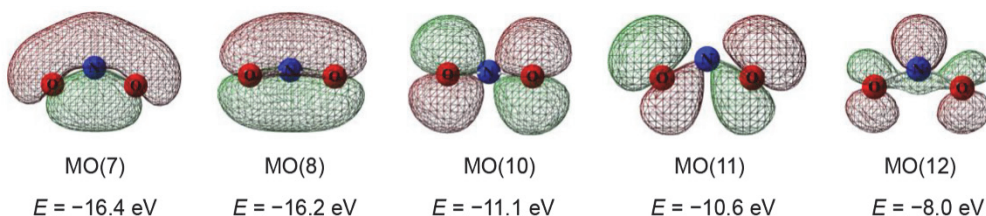


图2 在 M06/6-311+g(3df)理论水平上计算得到的 NO₂ 某些 π 分子轨道图像及能量

2.3 有中心原子的平面三角形分子

当有 4 个价轨道的原子作为中心原子形成平面三角形分子时, 必然有一个垂直于分子平面的 p 轨道(或 d 轨道等)用于形成离域 π 键, 这些分子或离子离域 π 键的能级分布与三次甲基甲烷^[2]类似, 有一个成键 π 轨道, 两个简并的非键 π 轨道和一个反键 π 轨道。因此, 当 π 电子数较少时, 形成 π_2^2 离域 π 键, 如 N(SiH₃)₃ 分子^[2]。当中心原子与多电子原子形成 π 键时, 如氧、氮、卤素等, 分子中的离域 π 键是 π_4^6 , 如 CO₃²⁻、NO₃⁻、BF₃、尿素分子等都是 π_4^6 。

2.4 单环共轭体系

具有芳香性的单环共轭体系比较稳定, 因此这样体系的离域 π 键一般需考虑芳香性, π 电子要满足 $4n + 2$ 规则。如单环结构的 Al₄²⁺ 中的离域 π 键是 π_4^2 , 单环结构 C₃H₂ 中的离域 π 键是 π_3^2 。实际上, C₃H₂ 中不与氢原子成键的碳原子, 是共轭体系中的卡宾碳原子比较稳定, 这类原子可作为比较容易给出电子的配位原子用来形成配合物, 图 3 中分子 3 中间带孤对电子的碳就是很好的配位原子^[7]。

2.5 多环共轭体系

在这些体系中, 由于稳定性原因更多的环具有芳香性。如喹啉中的两个 6 元环都具有芳香性, 离域 π 键是 π_{10}^{10} ; 图 3 中分子 1 的离域 π 键是 π_{10}^{10} , 7 元环带正电荷、5 元环带负电荷, 2 个环都具有一定的芳香性; 分子 2 中的 3 元环带正电荷、5 元环带负电荷, 也都具有一定的芳香性, 是 π_8^8 。分子 3 中间 5 元环上只与氮成键的碳原子提供一个 p 轨道用于形成离域 π 键, 但在离域 π 键中该 p 轨道不提供电子, 但由于 5 元环上的 2 个氮原子都提供一对电子形成离域 π 键, 故整个分子有一个 π_{17}^{18} 离域 π 键。

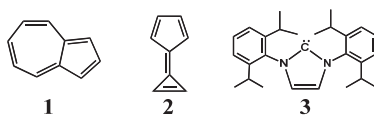
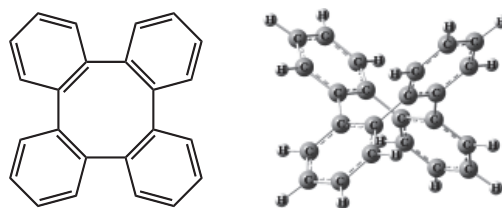


图3 某些具有离域 π 键的多环分子

在多环体系中, 当某个环具有反芳香性时, 会导致该环上的原子不共轭。如图 4 中的分子, 中间的 8 元环具有反芳香性, 使得 4 个苯环不在同一平面上, 不能形成遍布于整个分子的共轭体系, 从我们在 M06/6-311+g(3df)理论水平上计算得到的结构, 可以看出 4 个苯环的确不在同一平面上。

为了清楚表达各类分子中形成的离域 π 键, 现将结果列在表 1 中。

图4 C₂₄H₁₆的分子结构表1 各种分子或离子中的离域 π 键

分子类型	离域 π 键的特点	实例
直线形	2 个相互垂直的 π 键	C ₃ 分子: $2\pi_3^2$; [N ₂ F] ⁺ 离子: $2\pi_3^4$; H ₃ SiNCS 分子: $2\pi_4^4$
弯曲形	1 个稳定的离域 π 键	NO ₂ 分子: π_3^4 ; [O ₃] ⁺ 离子: π_3^4 ; [N ₃] ⁺ 离子: π_5^6
三角形	1 个垂直于分子平面的离域 π 键	[NO ₃] ⁻ 离子: π_4^6 ; N(SiH ₃) ₃ 分子: π_4^2
单环共轭	形成具有芳香性的离域 π 键	单环 C ₃ H ₂ 分子: π_3^2 ; 单环 [Al ₄] ²⁻ 离子: π_4^2
多环共轭	尽量多的环形成芳香性离域 π 键	喹啉: π_{10}^{10} ; 杯烯分子 C ₈ H ₈ : π_8^8

3 应该注意的几个问题

(1) d 轨道等参与形成离域 π 键

条件合适时,分子中某些原子的 d 轨道也会参与形成离域 π 键,如 H₃SiNCS 分子除 H 之外,其余原子共线,Si 原子用空的 $3d$ 轨道与 N、C、S 的 p 轨道形成 2 个离域 π 键 $2\pi_4^4$ 。在 N(SiH₃)₃ 中^[2]每个 Si 原子都用空的 $3d$ 轨道与 N 的 p 轨道形成 π_4^2 。

当 d 轨道参与形成离域 π 键时,形成离域 π 键的原子可以不共平面,如 SO₄²⁻ 离子^[2]中,O 的 p 轨道与 S 的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道通过 $p \rightarrow d$ 配键形成的离域 π 键 π_5^8 ,成键的 5 个原子就不在同一平面上。这样的离域 π 键中,重叠的原子轨道不容易达到最大程度重叠,所形成的离域 π 键不是很强。

(2) 反芳香性体系一般不形成离域 π 键

如环丁二烯、环辛四烯可以认为不形成离域 π 键。环辛四烯中的 8 个碳原子不在同一个平面上,形成的是 4 个类似乙烯中的碳碳双键,不是离域 π 键。在分子  中,由于中间的 4 元环具有反芳香性,连接 2 个苯环的碳碳键长与碳碳单键相近,两个苯环几乎不共轭。

(3) 彼此不能相互平行的 p 轨道之间的离域 π 键

在一些刚性体系中,形成离域 π 键的 p 轨道之间彼此不能相互平行时,形成的离域 π 键相对比较弱。为使 p 轨道间最大程度重叠,这些 p 轨道具有使彼此相互平行的倾向。如最近报道的 C₁₈ 分子^[6],除垂直于 18 元环较强的离域 π 键 π_{18}^{18} 外,分子平面内也有一个相对较弱的离域 π 键 π_{18}^{18} ,见图 5。但制备 C₁₈ 分子所用的 C₂₄O₆ 分子中,除垂直于分子平面较强的离域大 π 键外,分子平面内还有 3 个由 4 个碳原子形成的离域 π 键 π_4^4 。为了使这 3 个 π_4^4 离域 π 键更稳定,可以看到形成 π_4^4 的 4 个碳原子在环中倾向于形成直线构型,即 19、20、21、22 号 4 个碳原子近似直线(23, 24, 25, 26 号 4 个碳原子,以及 27, 28, 29, 30 号 4 个碳原子也是如此),见图 5。

图5 环状 C₁₈ 分子的离域 π 键图像及 C₂₄O₆ 分子的结构

4 结语

本文讨论了确定分子中离域 π 键的方法,并利用该方法研究了常见分子中的离域 π 键。对于 NO_2 形成 π_3^4 的原因进行了详细讨论;同时也回答了 C_3 中,为什么是 2 个 π_3^2 而不是 2 个 π_3^4 的问题。对环状 C_{18} 分子中的离域 π 键,也进行了分析。采用本文的方法,会使学生对离域 π 键有更深入地认识,同时也更容易确定分子中形成什么样的离域 π 键。

参 考 文 献

- [1] 潘道皐, 赵成大, 郑载兴. 物质结构. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2001: 244–247.
- [2] 周公度, 段连运. 结构化学. 第 5 版. 北京: 北京大学出版社, 2019: 168–171; 45; 185–186.
- [3] 王荣顺. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 2006: 157–159.
- [4] 吴集贵, 阎兰. 大学化学, **2003**, 18 (1), 34.
- [5] 蔡苹, 胡锴, 程功臻. 大学化学, **2016**, 31 (12), 69.
- [6] Kaiser, K.; Scriven, L. M.; Schulz, F.; Gawel, P.; Gross, L.; Anderson, H. L. *Science* **2019**, 365 (6459), 1299.
- [7] Wang, Y.; Quillian, B.; Wei, P.; Wannere, C. S.; Xie, Y.; King, R. B.; Schaefer, H. F.; Schleyer, P. v. R.; Robinson, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (41), 12412.