

理论教学

有机化学教学中使用共振式描述超共轭效应的探索

钟 成*

(武汉大学化学与分子科学学院 湖北武汉 430072)

摘要 有机化学教学中通常使用分子轨道理论和价键理论中的共振论来描述 π 轨道的共轭效应,而对于类似的 σ 轨道的超共轭效应,通常只用轨道理论来描述,而基本不采用价键理论中的共振式描述。尝试用共振式来描述 σ 键的超共轭效应,发现不仅能够获得清晰易懂的图像,还能将有机化学中多个跨章节的知识点联系在一起,有利于知识的融会贯通,以及对电子结构和共振论的深入理解。

关键词 共振式 超共轭 分子轨道理论 价键理论 电子离域 σ 键

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2017110075

化学结构理论主要包括2个基本理论,一个是分子轨道理论(molecule orbital theory, MO)^[1],一个是价键理论(valence bond theory, VB)^[2-3]。在分子轨道理论中,分子轨道由原子轨道按一定的系数线性组合而成,电子离域在这些原子之上,因此是离域的图像。而在价键理论中,原子与原子两两形成化学键,电子定域在某个化学键或者某个原子上,因此是定域的图像。价键理论的优点是能够产生清楚的化学结构,缺点是缺失了电子的离域性和轨道的方向性,以及轨道对称性带来的影响,而分子轨道理论的特点则与之相反——电子能够充分离域,包含相对完备的信息,但图像太复杂,不容易理解。为了使分子轨道理论能够产生清楚的定域化图像以描述 σ 键,化学家们使用了杂化轨道理论^[4]。 s 、 p 轨道形成杂化轨道后,和能够与之发生“头碰头”作用的另一轨道发生最大化重叠,而与其他方向轨道的作用减到了最小,从而被定域化。另一方面,为了使价键理论能够描述电子离域的性质——在有机化学中主要是共轭作用明显的 π 键,化学家们使用了共振式^[5-6]。通过多个极限共振式的混合来反映电子的离域性,所以目前有机化学中描述定域性的是VB理论加MO的杂化轨道理论,描述离域性的是MO理论加VB的共振论。

在有机化学的教学中,一般在共轭二烯这一章中引入VB的共振论来描述 π 电子的共轭效应,同时引入MO来做进一步的描述。通过这2种理论结合使用,使得学生能够充分理解 π 电子的离域性,也能对这2种理论的相互关系有进一步的了解。而对于 σ 键,一般认为它是定域的,它的离域

性通常体现在超共轭效应中^[7]。目前在国内的有机化学教学中,主要用MO理论来描述 σ 键的超共轭效应,但是却很少见到用VB的共振式来描述的例子,而在国外的有机化学教材和课件中,可以发现少量的使用共振式描述超共轭效应的例子^[8-11]。笔者尝试使用共振式描述几种不同情况下的超共轭效应,并结合轨道理论进行进一步的描述,比较了共振式描述和轨道理论描述各自的特点。发现共振式比轨道理论获得的图像更加清晰,不仅能够加强学生结合使用VB和MO理论进行分析的能力,还能将有机化学中多个跨章节的知识点联系在一起。文中的正则分子轨道采用Gaussian 09软件计算,计算级别是B3LYP/def2-SVP。轨道成分分析采用Multiwfn^[12]的SCPA方法^[13]。

1 σ 键的极性

在使用共振式描述 σ 键的超共轭效应之前,先举一个反映单根 σ 键极性的共振式的简单例子(图1)。图1左边的极限式中 σ 键的1对电子均匀分布在C和Cl键之间,而右边的极限式中 σ 键上的电子转移到了电负性较强的Cl上,甲基失去电子带正电。实际情况可以看成是这2个极限式的混合: σ 键的电子偏向氯这一边。离子极限式贡献的大小,可以反映出电子的偏向程度,或者是电荷从C到Cl的转移程度,也就是氯的诱导吸电子作用的强弱;同时也反映了碳氯键的离子性的大小。接下来从轨道理论的角度分析这个 σ 键,轨道作用示意图(图2)显示了C原子上的 sp^3 轨道和Cl的 p 轨

* 通信联系人, E-mail: zhongcheng@whu.edu.cn

道组合形成成键轨道和反键轨道, 其中 Cl 的 p 轨道能量比 C 的轨道能量低, 导致成键轨道中 Cl 轨道成分较多 (62%), 而反键轨道中 C 的轨道成分较多 (61%)。由于反键轨道是 LUMO 轨道, 可以预测当亲核试剂进攻时, 会从 LUMO 分布最大的地方, 即 C—Cl 键的背面进攻。这种轨道空间分布的不均匀导致了 Cl 上带有较多的负电荷, NPA (natural population analysis) 电荷分析表明 Cl 带有 0.1 的负电荷。对比上述 VB 共振式和 MO 的分析, 可以看到, MO 得到的信息 (键的极性, 诱导效应强弱, 反应趋势) 在 VB 共振式中也能获得, 另外, 从共振式中也能推断出轨道系数的大小 (极性共振式中带负电的基团在占据轨道上有较大的系数, 而带正电的基团在空轨道中有较大的系数), 不过 MO 中关于轨道方向的信息 (LUMO 的“大头”指向 C—Cl 的背面), 无法在 VB 理论中体现。

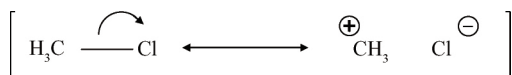


Fig 1 Resonance structures of chloromethane

图 1 氯甲烷的共振结构

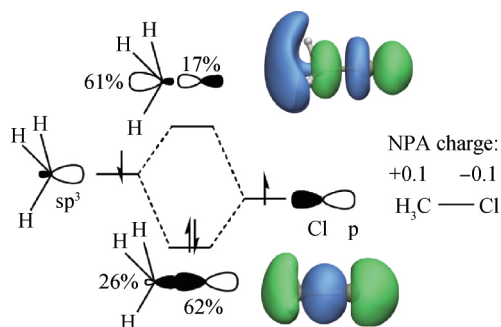


Fig 2 Orbital interaction diagram of C—Cl bond in chloromethane

图 2 氯甲烷的碳氯键的轨道作用图

2 σ 键的超共轭效应

σ 共振式除了可以表示单根键的极性, 也可以反映 σ 键的离域性。 σ 键的离域性一般表现在超共轭中, 有机化学中常见的超共轭是 $\sigma\pi^*$ 超共轭, $\sigma\rho$ 超共轭, $\sigma\sigma^*$ 超共轭。下面就这 3 种类型的超共轭对应的共振式表达分别进行讨论。

2.1 $\sigma\pi^*$ 超共轭: 甲基的推电子性、马氏规则与 α 氢的酸性

图 3 是丙烯的共振式, 它反映了甲基的推电子作用, 用轨道语言描述就是 C—H 的占据 σ 轨道和双键的空 π^* 轨道的超共轭, 可以用 2 种轨道作用图来描述这种超共轭作用。首先是概念化表示, 如图 4 (a) 所示, 本来局域在 C—H σ 轨道中

的一对电子, 在发生轨道相互作用后, 分布到了 $\sigma\pi^*$ 成键轨道上, π^* 轨道和 σ 轨道的能级差决定了成键轨道中 π^* 轨道的成分, 进而决定了有多少 σ 电子能够离域 (转移) 到 π^* 轨道上。因此可以预见, 如果降低 π^* 的能级, 比如连有吸电子基团, 则会有更多的电子通过超共轭作用发生转移。另外一种轨道作用图是更加贴近实际的表示 (图 4 (b))。实际情况中, 双键的占据 π 轨道也会参与作用, 从而形成三轨道相互作用 (其实 σ^* 也会参与作用, 但是由于 σ^* 能量太高, 同 π 轨道的作用很弱——分子的 LUMO 轨道是 σ 同 π^* 的反键组合, 而不是 σ^* 同 π^* 的成键组合, 因此在这个例子中可以忽略), 而且由于 π 轨道和 σ 轨道能量更为相近, 使得 $\sigma\pi$ 成为主要作用, 从而在分子轨道图上, 分子的最高占据轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 表现为 σ 和 π 的反键组合, 但是这种占据轨道-占据轨道的相互作用并不能带来电子转移和稳定化能, 对理解分子的性质没有很大的价值。另一方面, 能够表现电子转移的 $\sigma\pi^*$ 的成键轨道, 由于作用弱, 在实际的轨道图中无法被直接观察到。然而, 这种作用通过轨道变形 (极化) 的方式, 表现在其他轨道中。如果仔细观察 HOMO 轨道, 可以发现 HOMO 轨道中 π 轨道在 2 个 sp^2 碳上的分布是不一样的, 轨道成分分析表明, π 轨道在远离 σ 轨道的碳上占了较大比例 (47%), 靠近 σ 轨道上的碳占了较小比例 (39%)。这种轨道的变形, 可以理解为 HOMO 轨道以 $\sigma\pi$ 反键组合为主, 但是混入了 $\sigma\pi^*$ 的成键组合。这种轨道变形表明, 由于超共轭作用, 导致了 π 电子被推向远离 σ 键的一端。这也正好符合双键亲电加成的马氏规则——亲电基团通常加在连有甲基较少的碳上。

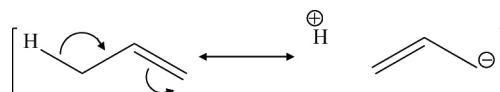
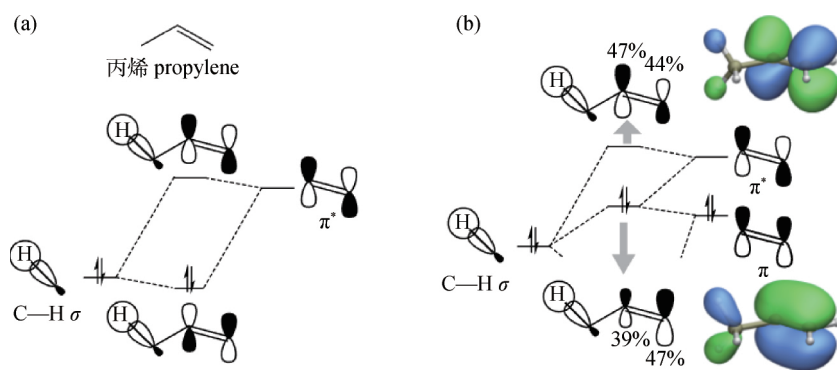


Fig 3 Resonance structures of propene

图 3 丙烯的共振结构

现在总结一下轨道理论的描述, 在概念化双轨道作用轨道图中, 主要表现了 σ 到 π^* 的电子转移, 转移程度的大小主要和 π^* 轨道的拉电子强度 (能级高低) 有关, 更贴合实际的三轨道作用图则表现了超共轭导致的 π 轨道的变形。这些需要 2 种轨道作用图以及大段分析才能得到的结论通过图 3 的共振式可以简单清楚地描述: 箭头标明了电子转移方

Fig 4 Two kinds of orbital interaction diagram of $\sigma\pi^*$ hyperconjugation of propene图 4 丙烯 $\sigma\pi^*$ 超共轭的 2 种轨道作用

向, 共振式的稳定性反映了电子转移的程度, 最后负电荷的分布也表明了 π 轨道的变形方向。同样的, 这里的 VB 共振式无法得到关于轨道方向的信息: σ 键和 π 轨道的夹角越小, 超共轭作用越强。

图 5 是丙醛的共振式, 和图 3 基本一样, 唯一的区别是羰基的吸电子能力比双键强得多 (或者说羰基的 π^* 轨道能量比双键的要低得多), 导致右边的电荷转移共振式占的比例增大。这个共振式对应的是羰基的重要性质—— α 氢的酸性。这样, 通过 $\sigma\pi^*$ 超共轭的共振式描述, 将马氏规则和 α 氢的酸性联系在了一起, 加强了学生对知识点之间的联系和理解。

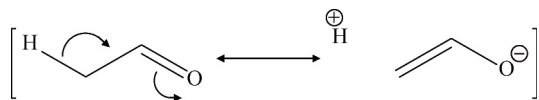


Fig 5 Resonance structures of acetaldehyde

图 5 丙醛的共振结构

2.2 $\sigma\text{-p}$ 超共轭: 碳正离子稳定性、鎓离子, 以及多中心键

图 6 是 2 个典型的被 $\sigma\text{-p}$ 超共轭稳定的碳正离子的共振式表达, 其中叔丁基碳正离子的轨道作用显示在图 7 (a) 中, 由于中心 sp^2 碳上能与 σ 轨道作用的只有 1 个的空 p 轨道, 这里用简单的双轨道作用图就够了。 $\sigma\text{-p}$ 的成键轨道与反键轨道也能

在实际的轨道作用图中被观察到。用轨道语言描述是占据轨道和空轨道的作用稳定了碳正离子。而用共振式的描述是正电荷的分散稳定了碳正离子。这 2 种描述是等价的, 因为正电荷的分散必然涉及到占据轨道和空轨道的作用。环丙基对碳正离子的稳定性比甲基要强得多, 这点往往不容易被学生理解。通过共振式能很容易地理解这一点: 在共振式中, 张力高的“ σ 香蕉键”断开, 因此正电荷更容易被分散出去。换成轨道语言的描述是: 环丙烷中 $\text{C}-\text{C}$ σ 键的 p 轨道成分更多, 因此能量更高, 根据能量相近法则, 同空的 p 轨道的作用更强。当然这 2 种描述也是等价的: σ 键张力高就是轨道能量高。占据轨道能量高, 和空轨道作用就强, 电荷转移也就强了。

碳正离子中的 $\sigma\text{-p}$ 超共轭其实可以看成是一个部分的 3 中心-2 电子 ($3\text{c}-2\text{e}$) 键: 3 个中心分别是 $\text{C}-\text{H}$ σ 键中的 C 和 H 原子, 以及带有空的 p 轨道的 C 原子, 2 个电子则来自于 σ 键上的孤对电子。而与之类似的更典型的多中心键是溴鎓离子, 溴鎓离子的共振式在图 8 中, 对比图 7 的共振式可以发现, 溴鎓共振式中, 溴可以分别同 2 个碳形成共价键。这是因为溴的位置处于 2 个碳之间, 观察图 7 (b) 的轨道图可以发现, 随着 $\sigma\text{-p}$ 超共轭中的 σ 键向 p 轨道方向弯曲, 轨道作用变成

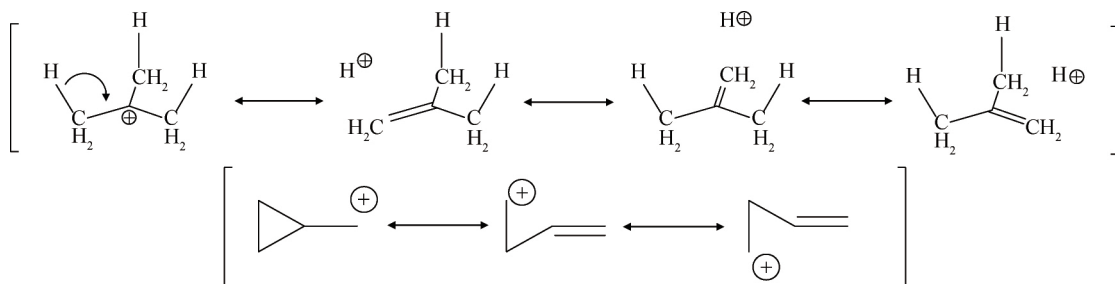
Fig 6 Resonance structures of *tert*-butyl carbocation and cyclopropyl methyl carbocation

图 6 叔丁基碳正离子以及环丙甲基的共振式

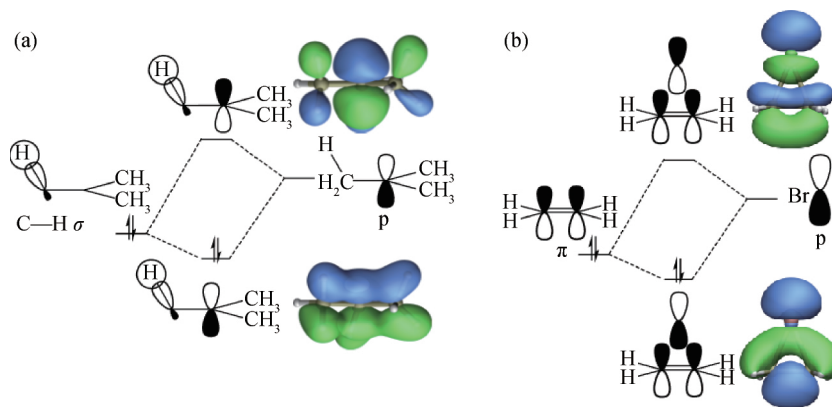


Fig 7 Orbital interaction diagram of (a) σ - p hyperconjugation in *tert*-butyl and (b) bromonium ion

图 7 (a) 叔丁基的 σ - p 超共轭以及 (b) 溴鎓离子的轨道作用图

了 p - π 头碰头作用, 形成 2 个“部分的” σ 轨道。从 σ - p 超共轭到鎓离子的形成, 正好对应于碳正离子重排中的 1,2 迁移的起始结构到过渡态结构, 而这种鎓离子形式的过渡态结构可以在非经典碳正离子, 也就是降莰基碳正离子 (图 8) 中以稳定形式存在, 正是因为 σ 键刚性的环状结构, 被迫偏向 p

轨道。

从这一节可以看到通过普通的 σ - p 超共轭的共振式表达, 可以将碳正离子稳定性、鎓离子结构、多中心键、非经典碳正离子, 以及碳正离子的 1,2 迁移重排反应等诸多有机化学中的重点或者难点串起来。实现了知识融会贯通的目的。

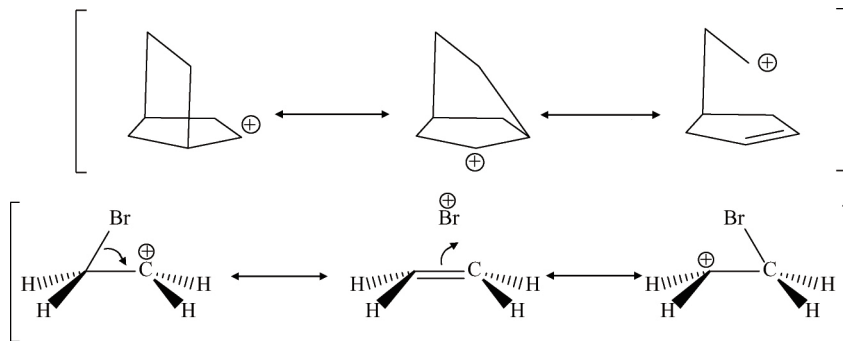


Fig 8 Resonance structures of 2-norbornyl cation and bromonium ion

图 8 溴鎓离子与降莰基碳正离子的共振式表达

2.3 σ - σ^* 超共轭: 消除反应, 构象分析

图 9 是氯乙烷的共振结构以及 σ - σ^* 超共轭轨道作用图。在共振式的 4 个极限式中, 第 2 个和第 4 个分别对应于 $C-H$ 键和 $C-Cl$ 键的极性共振, 而第 3 个对应于 σ - σ^* 超共轭作用。在超共轭的轨道作用图中, 由于 $C-Cl$ 的 σ 和 σ^* 轨道都能同 $C-H$ 的 σ 轨道相互作用, 因此这里也是一个 3 轨道相互作用, 其中能带来稳定化作用的是 σ - σ^* 的成键作用, 这种成键作用伴随着 σ 到 σ^* 的电荷转移, 和 σ - π^* 相互作用一样。 σ - σ^* 作用相对较弱, 导致 σ - σ^* 成键组合无法在轨道图中被直接观察到。轨道最大重叠的要求需要 $C-H$ 键和 $C-Cl$ 键处于反式共平面的位置, 因此这种 σ - σ^* 超共轭一度被认为是乙烷体系的构象采用交叉式重叠式的原因^[10]。虽然后面又提出不同观点, 不过这种超共轭作用肯定是对交叉式的稳定做了贡献^[11]。在共

振式中, 由于没有轨道方向性的信息, 需要额外加入反式共平面的限制。观察氯乙烷的 3 个极限共振式, 不难发现它们正好对应于消除反应中的 $E1$, $E2$, 以及 $E1cb$ 机理。而且这 3 个共振式的稳定性也在一定程度上决定了这 3 种机理的可能性。通过这个共振式, 把乙烷的构象分析同 $E2$ 消除的反式共平面的条件联系在了一起。

图 10 是用共振式解释异头效应: 当 $C-O$ 键处于直立键, 极限共振式产生了比较稳定的氧鎓离子, 而当 $C-O$ 处于平伏键, 极限共振式只能产生比较不稳定的碳正离子, 因此, 甲氧基处于直立键更加稳定。不过要正确写出这样的共振式, 一定要遵守反式共平面的规则。用轨道理论描述: 当 $C-O$ 键处于直立键, 环上 O 的孤对电子能够与之处处于反式公平面, 能够发生 n - σ^* 相互作用, 而当 $C-O$ 键处于平伏键, $C-O$ 的 σ^* 只能和环上的 σ 键相

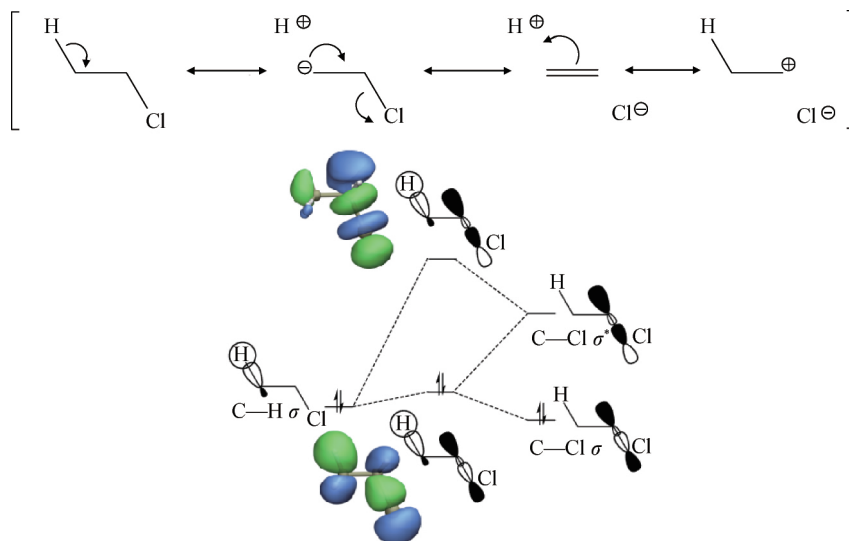
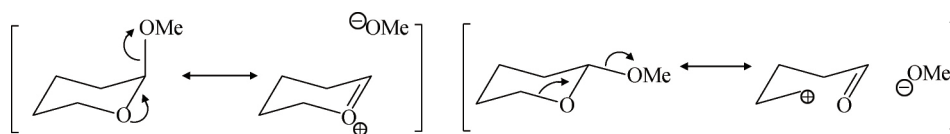
Fig 9 Resonance structures of chloroethane and orbital interaction diagram of $\sigma\sigma^*$ hyperconjugation图 9 氯乙烷的共振式, 以及 $\sigma\sigma^*$ 超共轭轨道作用图

Fig 10 Resonance structure depiction of anomeric effect

图 10 异头效应的共振式描述

互作用, 由于 σ 电子的能量, 比 n 电子的能量低。导致相应的稳定化作用也弱一些。

3 总结

展示了使用共振式描述超共轭效应的几个例子, 希望引起大家的讨论和交流, 使之更加合理和完善。笔者认为在有机化学教学中使用共振式来描述超共轭效应有如下几个要点: (1) 要正确理解共振式中 σ 键的断裂。这容易让首次接触 σ 共振式的人感到一定的困惑: σ 键断了, 就变成别的物质了, 这还有共振式么? 这里就涉及到共振论最重要的、也是容易误解的一个要点: 共振结构式之间只允许键和电子的移动, 而不允许原子核位置的改变, 真实的电子分布是不同共振结构中电子分布的叠加, 某个共振式并不会单独存在。笔者认为, 一旦解决了“ σ 键断裂”的困惑, 反而能够让学生对共振式的本质有更加深刻的理解。(2) 要同轨道理论一起应用。相对于轨道理论, 共振式的特点是方便实用, 图像清晰。但是缺乏轨道方向的信息。因此, 笔者认为, 共振论和轨道理论必须要结合起来使用。在写出共振式的时候, 要清楚地知道“背后”的轨道作用是什么, 避免写出错误的共振结构。同时, 在描述某种轨道作用的时候, 也能够写出对应的共振式, 这样能够清楚地看到轨道作用的

结果。(3) 将有机化学中不同的知识点串起来。比如文中讨论的马氏规则与羰基 α -H 的酸性、非经典碳正离子与溴鎓离子、乙烷的构象与 E2 消除等。

参 考 文 献

- [1] 福井谦一. 图解量子化学. 廖代伟, 译. 北京: 化学工业出版社, 1981
- [2] Sason S Shaik, Phillippe C Hiberty. A Chemist's Guide to Valence Bond Theory. Hoboken: JohnWiley & Sons, 2008
- [3] 龙琪, 宋怡, 陈凯. 化学教育, 2016, 37 (4): 17-21
- [4] Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed. New York: Cornell University Press, 1960
- [5] Kerber Robert C. Journal of Chemical Education, 2006, 83 (2): 223-227
- [6] 张红梅, 陈国力, 刘梅, 等. 化学教育, 2008, 29 (5): 2-3
- [7] 洪鹤, 黄兆和, 柴正祺, 等. 大学化学, 2017, 32 (1): 84-105
- [8] Carey F A, Giuliano R M. Organic chemistry. 10th ed. New York: McGraw-Hill Education, 2016: 187
- [9] Smith M B. March's advanced organic chemistry: Reactions, mechanisms, and structure. 7th ed. Hoboken: JohnWiley & Sons, 2013: 85-88
- [10] Carey F A, Sundberg R J. Advanced organic chemistry. 5th ed. New York: Springer Science, 2007: 22-24
- [11] Kwan E E. Chem 106: Advanced Organic Chemistry, Lecture2: Bonding[EB/OL]. [2017-11-17] <http://www.people.fas.harvard.edu/~ekwan>

- [12] Lu Tian, Chen Feiwu. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33 (5): 580—592
- [13] 卢天, 陈飞武. *化学学报*, 2011, 69 (20): 2393—2406
- [14] Pophristic V, Goodman L. *Nature*, 2001, 411: 565—568
- [15] Mo Y, Wu W, Song L, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43: 1986—1990

Application of Resonance Structures to Represent Hyperconjugation Effects in Organic Chemistry Teaching

ZHONG Cheng*

(College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract In organic chemistry teaching, the delocalization of π orbitals are described by both the molecular orbital (MO) theory and the resonance structures of the valence bond (VB) theory. On the other hand, hyperconjugation effects of σ bond are mainly described by MO theory, and it usually does not have the corresponding resonance VB description. This paper tries to describe the hyperconjugation effects of σ bond by resonance structures. The resulting representations are clear and easy to understand. Moreover, knowledge points from different chapters can be linked together. It will help students master organic chemistry knowledge and gain a deeper understanding of the electronic structure and resonance theory.

Keywords resonance structure; hyper-conjugation; molecular orbital theory; valence bond theory; electron delocalization; σ bond