

问题讨论与思考

高中化学离域 π 键的判断方法全解

胡建生*

(安徽省庐江第二中学 安徽合肥 231500)

摘要 简述离域 π 键的含义和形成条件, 归纳并举例说明已知成键原子杂化类型微粒中离域 π 键的判断方法, 提出“杂化类型讨论法”解决陌生情境下未知成键原子杂化类型微粒中离域 π 键的判断问题, 补充说明满足特定结构关系微粒中离域 π 键的判断方法。

关键词 离域 π 键 判断方法 杂化类型讨论法

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2024010009

1 问题的提出

离域 π 键的概念和判断方法在高中化学教材中没有详细介绍, 但近几年高考题中多次出现该考点, 引起了中学师生的广泛关注。由于缺少教材指引, 教辅资料中关于离域 π 键的知识介绍比较混乱, 模拟试题中有关考题甚至出现一些明显错误, 让不少师生无所适从。有同行对离域 π 键的判断进行了讨论, 一般是基于已知结论进行判断方法的总结, 少有研究陌生情境下离域 π 键的判断。笔者尝试结合理论和经验对离域 π 键判断进行阐述, 供中学师生参考。

2 离域 π 键的含义和形成条件

微粒中形成离域 π 键是为了降低体系的能量, 增强微粒的稳定性。一般来说, 微粒中离域 π 键的范围越大, 体系能量越低, 微粒越稳定。离域 π 键可用 Π_a^b 表示, a 表示离域 π 键成键原子数 (或原子轨道数), b 表示离域 π 键成键电子数。离域 π 键有多种类型, 如 p-p 离域 π 键、d-p 离域 π 键、p- π 共轭离域 π 键、 σ - π 超共轭离域 π 键、球形离域 π 键等, 其中 p-p 离域 π 键是高中化学主要讨论对象, 本文着重探讨 p-p 离域 π 键 (以下称为“离域 π 键”)。

形成离域 π 键需要具备一定条件: (1) 离域 π 键属于多中心 π 键, 故成键微粒原子数 ≥ 3 ; (2) 成键各原子含有未杂化的能量相近且平行的 p 轨道, 即成键各原子为 sp 或 sp^2 杂化; (3) p 轨道电子云连贯地“肩并肩”重叠, 为了使电子云重叠程度更大, 成键各原子要共面; (4) 理论计算证明, 形成离域 π 键 (Π_a^b) 的必要条件是 $b < 2a$, 若 $b = 2a$ 便不能形成离域 π 键^{[1]85}。

3 离域 π 键判断的一般方法

若已知或能准确判断微粒中各原子的杂化类

型, 离域 π 键的判断就比较简单。

3.1 Π_a^b 中 a 值判断

a 值等于杂化类型为 sp 或 sp^2 的连贯原子数, 含有孤对电子的端位原子, 为了与成键原子的电子云更大程度重叠, 其杂化类型一般认为与其成键原子一致, 也能参与形成离域 π 键。平行 p 轨道必须“连贯”地排列, 如果有中断, 则离域 π 键范围缩小到“连贯”区域或者不能形成离域 π 键 ($a < 3$ 时)。

3.2 Π_a^b 中 b 值计算

b = 所有原子价电子总数 - σ 键总数 $\times 2$ - 杂化轨道中未成键电子总数。其中“所有原子价电子总数”需加减阴阳离子电荷数。若同一成键区域所有原子均为 sp 杂化, 则形成 2 套离域 π 键, b 值平均分配, 若 b 值为奇数, 则 2 套离域 π 键中成键电子数相差 1。对于端位原子杂化轨道数及杂化轨道中未成键电子数的判断是 b 值计算的难点。如前所述, 由于端位原子杂化类型一般认为与其成键原子杂化类型一致, 因此端位原子未成键杂化轨道数等于其杂化轨道总数减去其成键杂化轨道数 (即 σ 键数), 每个未成键杂化轨道中通常优先填充自旋方向相反的一对孤对电子。

为了方便判断, 也可以直接判断各成键原子形成离域 π 键时提供的电子数, 各成键原子提供的电子总数即为 b 值。经验表明: 当某一原子既可以提供单电子也可以提供孤对电子形成离域 π 键时, 一般优先提供单电子成键。

3.3 离域 π 键判断一般方法应用举例

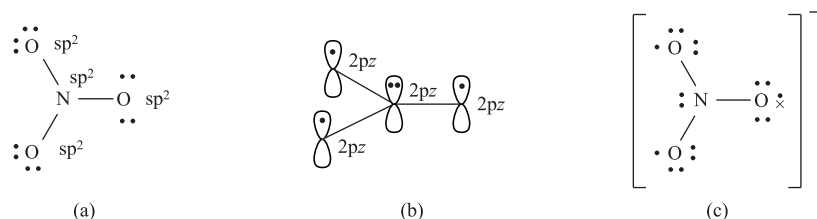
为了便于理解上述离域 π 键的判断方法, 现举例说明。

例 1: 判断 NO_3^- 中离域 π 键。

NO_3^- 中 N 原子为 sp^2 杂化, 与 N 原子成键的

* 通信联系人, E-mail: 95624867@qq.com

端位 O 原子也认为是 sp^2 杂化, 各原子杂化类型见图 1 (a), 因此 $a=4$ 。NO₃⁻ 中价电子总数 = 5 + 6 × 3 + 1 = 24, σ 键电子总数 = 3 × 2 = 6, O 原子为 sp^2 杂化, 杂化轨道总数为 3, 形成 1 个 σ 键, 每个 O 原子均有 2 个未成键杂化轨道, 每个轨道中填充 2 个电子。同理, N 原子杂化轨道数为 3, σ 键数也为 3, 没有未成键杂化轨道。图 1 (a) 中画出了 NO₃⁻ 中各原子未成键杂化轨道中的电子分布情况, 杂化轨道中未成键电子总数 = 6 × 2 = 12, 即 $b=24-3\times 2-6\times 2=6$ 。综上, NO₃⁻ 中形成 Π_4^6 。

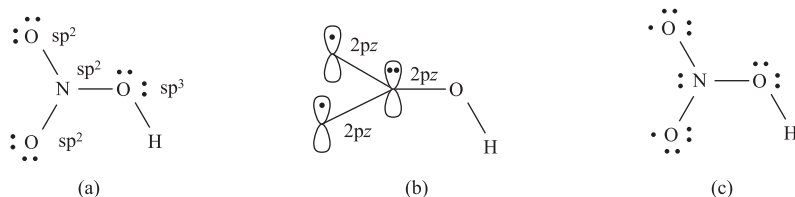
Fig. 1 NO₃⁻ structural diagram图 1 NO₃⁻ 结构图

例 2: 判断 HNO₃ 中离域 π 键。

HNO₃ 的分子结构信息见图 2 (a) (b) (c), 羟基 O 原子不是端位原子, 其杂化类型与 N 原子杂化类型不同, 为 sp^3 杂化, 没有未杂化 p 轨道, 不参与形成离域 π 键, 因此 $a=3$ 。b 值计

NO₃⁻ 中形成离域 π 键的 6 个电子, 其中 1 个电子来自负电荷, 其余 5 个电子的来源见图 1 (b)。NO₃⁻ 中形成离域 π 键的 6 个电子的判断也可以从 NO₃⁻ 的 σ 键骨架直接判断, NO₃⁻ 的 σ 键骨架见图 1 (c)。图 1 (c) 中形成离域 π 键的 N、O 原子有单电子的优先使用单电子, 没有单电子的使用孤对电子, 即 N 原子提供 1 对孤对电子成键, 有单电子的 2 个 O 原子分别提供 1 个单电子成键, 因 NO₃⁻ 负电荷中得到 1 个电子的 O 原子没有单电子, 其提供 1 对孤对电子成键。

算方法同上, 分子中价电子总数为 24, σ 键总数为 4, 杂化轨道中未成键电子对数为 6, $b=24-4\times 2-6\times 2=4$ 。综上, HNO₃ 分子中形成 Π_3^4 。通过 HNO₃ 分子的 σ 键骨架直接判断 b 值也很方便。

Fig. 2 HNO₃ structural diagram图 2 HNO₃ 结构图

例 3: 判断 CO₂、(CN)₂ 中离域 π 键。

CO₂ 的分子中 C、O 原子均为 sp 杂化, CO₂ 分子为直线型分子, 分子中形成 2 套离域 π 键, $b=16-4-4=8$, 8 个电子平均分在 2 套离域 π 键中, 即 CO₂ 分子中形成 2 套 Π_4^4 。(CN)₂ 分子中 C、N 原子均为 sp 杂化, 为直线型分子, $b=18-6-4=8$, (CN)₂ 分子中形成 2 套 Π_4^4 。判断直线型微粒中离域 π 键时, 要考虑形成 2 套离域 π 键的可能性。

例 4: 判断 NO₂ 中离域 π 键。

NO₂ 分子中 N 原子为 sp^2 杂化, 关于 N 原子未成键杂化轨道中电子是单电子还是孤对电子, 笔者认为从键角的角度易于理解, NO₂ 分子中键角约为 134°^[2], N 原子未成键杂化轨道中电子若为

孤对电子, 键角应小于 120°, 故应为单电子, $b=17-4-9=4$, NO₂ 分子中形成 Π_3^4 。

4 陌生情境下离域 π 键判断的思路和方法

“离域 π 键判断的一般方法”是建立在已知微粒中原子杂化类型的前提下进行判断, 当微粒中原子杂化类型不太容易判断时, 上述方法就不能奏效。为了解决此类问题, 笔者提出“杂化类型讨论法”供参考。

4.1 陌生情境下离域 π 键的判断思路

形成离域 π 键是为了降低体系能量, 微粒体系能量与很多因素有关, 可通过专业化学软件计算分析, 如量子化学计算软件 Gaussian03 程序包 B3LYP/6-31G, 对于少数特殊情况可利用该软件

进行计算分析辅助判断,该专业软件多为高校教师的分析工具。陌生情境下离域 π 键的判断难点是某些原子杂化类型的确定,如苯酚分子通过 VSEPR 模型等常规方法判断其 O 原子为 sp^3 杂化,实际

上是 sp^2 杂化^[3],分子中形成 Π_7^8 ,离域 π 键范围扩大,降低了体系能量,这也得到了 Gaussian03 程序包 B3LYP/6-31G 的计算分析验证,软件计算所得苯酚分子的离域轨道图见图 3 (a) — (g)^[4]。

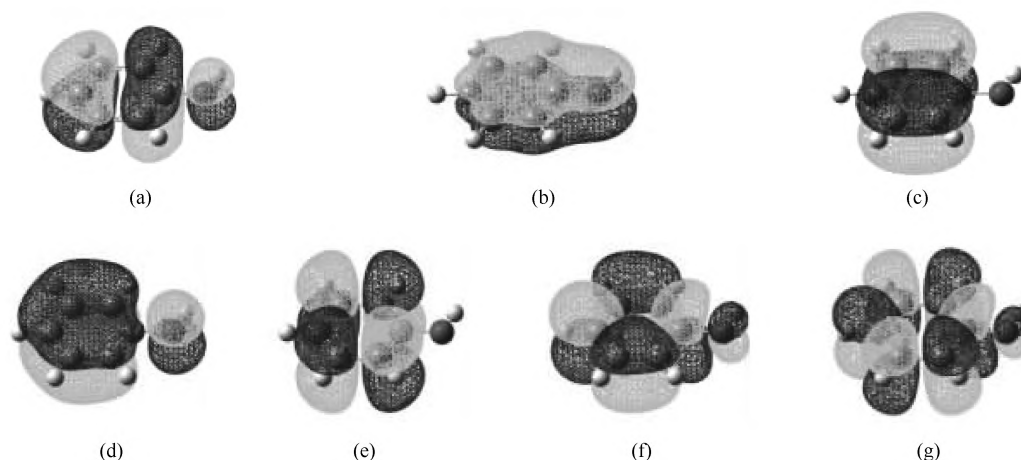


Fig. 3 Phenol molecular delocalized orbitals

图 3 苯酚分子离域轨道

4.2 陌生情境下离域 π 键的判断方法

当陌生情境下某些原子杂化类型难以确定时,使用复杂专业化学软件进行分析既不方便又超出新课标要求,笔者提出一种可操作性较强的方法——杂化类型讨论法。杂化类型讨论法的理论背景是:为了使电子云能够更大程度重叠,降低体系能量,微粒中外围原子进行杂化时,倾向于与中心原子杂化类型保持一致。需要注意的是,当微粒外围原子与中心原子杂化类型不一致时,该方法不一定适用。杂化类型讨论法的分析步骤如下:(1)画出微粒的 σ 键骨架,确定可能参与形成离域 π 键的原子,通常只有 σ 键数小于 4 的非 H 原子可能含有未杂化的 p 轨道,可能形成离域 π 键;(2)若微粒中可能形成离域 π 键的原子 σ 键数均小于 3,则假设成键原子均为 sp 杂化, b 值计算方法及处理思路同“离域 π 键判断的一般方法”,若此讨论结果不合理,则假设成键原子均为 sp^2 杂化,再进行计算分析;(3)若微粒中可能形成离域 π 键的原子中含有 σ 键数为 3 的原子,则假设成键原子均为 sp^2 杂化,再进行计算分析。

4.3 陌生情境下离域 π 键判断举例

例 1:判断 N_5^- (全氮阴离子) 中离域 π 键 (2017 年高考全国 II 卷考题中信息)。

已知 N_5^- 的 σ 键骨架是五元环,键角小于 180° ,不能为 sp 杂化,则 N 原子均为 sp^2 杂化, $b=26-5\times 2-5\times 2=6$, N_5^- 中形成 Π_5^6 ,其结构可简单表示为图 4 (a)。

例 2:判断吡咯中离域 π 键。

吡咯结构见图 4 (b),若根据 VSEPR 模型等常规方法判断,N 原子为 sp^3 杂化,则吡咯分子不共面,而事实上吡咯是平面分子^[5]。根据杂化类型讨论法判断思路,吡咯分子结构中五元环上 C、N 原子的 σ 键数均为 3,故假设 C、N 原子均为 sp^2 杂化,则 $a=5$; $b=26-10\times 2-0\times 2=6$,吡咯分子中形成 Π_5^6 。

例 3:判断 ClO_2 中离域 π 键。

ClO_2 分子的 σ 键骨架中 Cl 原子的 σ 键数为 2,Cl 原子的杂化类型有 sp 和 sp^2 两种可能。若 ClO_2 分子中 Cl、O 原子均为 sp 杂化, $b=19-2\times 2-2$

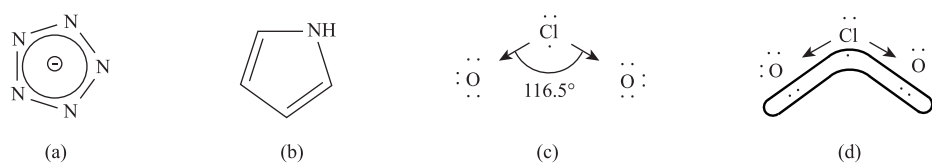


Fig. 4 Structural diagram

图 4 结构图

$\times 2 = 11$, 不满足 $b < 2a$, 不合理; 若 Cl、O 原子均为 sp^2 杂化, $b = 19 - 2 \times 2 - 5 \times 2 = 5$, 即 ClO_2 分子中形成 Π_3^5 , ClO_2 分子的部分结构信息见图 4 (c) 和 (d)。资料表明, ClO_2 分子中 Cl 原子为 sp^2 杂化^[6]。

5 离域 π 键的其他辅助判断方法

在进行离域 π 键判断时, 如果遇到特定结构也可以应用一些辅助方法快速判断。

5.1 利用“等电子体原理”判断

原子总数相同、价电子总数相等的分子或离子互为等电子体, 它们具有相同的结构特征, 包括分子的立体结构以及化学键类型 (键角不一定相等)。根据等电子体原理, 利用已知结构中的离域 π 键判断互为等电子体陌生结构中的离域 π 键。笔者收集了一些存在离域 π 键互为等电子体的微粒, 见表 1。由于等电子体概念的差异, 有时将 HNO_3 和 NO_3^- 也互称为等电子体 (此时微粒中形成的离域 π 键是否相同需要另行判断), 即判断等电子体时认为原子序数 < 4 的原子, 只计算其价电子数, 不计算其原子数 (表 1 中含有此类情况)。

表 1 等电子体微粒

Table 1 Equal electron microparticles

原子数	价电子总数	微粒符号	离域 π 键
3	$16e^-$	CO_2 , CS_2 , COS , $BeCl_2$, N_2O , N_3^- , SCN^- , ONC^- , OCN^- , CNS^- , NO_2^+ , $HgCl_2$	2 套 Π_3^4
3	$18e^-$	O_3 , SO_2 , NO_2^-	Π_3^4
4	$18e^-$	$(CN)_2$, $HC \equiv C - C \equiv CH$	2 套 Π_4^4
4	$24e^-$	SO_3 , BF_3 , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_3^- , $COCl_2$, BO_3^{3-}	Π_4^6
6	$30e^-$	C_6H_6 (苯), $B_3N_3H_6$ (硼氮苯), C_5NH_5 (吡啶)	Π_6^6
6	$34e^-$	N_2O_4 , $C_2O_4^{2-}$	Π_6^8

5.2 利用“共轭体系”判断

简单来说, 此处“共轭”体系是指微粒结构中画出单、双键 (或单、三键) 交替的形态, 并且共轭体系中所有原子共面。芳香性结构都属于共轭体系, 芳香性判断可依据休克尔规则: 含有 $4n+2$ ($n=0, 1, 2, \dots$) 电子的单环封闭平面共轭多烯化合物具有芳香性。这就是休克尔规则, 也称为“ $4n+2$ ”规则^[7]。判断思路: 共轭体系内所有形成双键 (或三键) 的原子均参与形成离域 π

键, 与双键 (或三键) 原子直接成键的其他共面原子如有 p 轨道, 一般也参与成键; 每一个双键 (或三键) 原子提供 1 个电子 (三键原子形成 2 套离域 π 键时分别提供 1 个电子), 与双键 (或三键) 原子直接成键的含孤对电子共面原子通常提供孤对电子参与形成离域 π 键, 阴阳离子在 b 值上相应加减电子。图 5 (a) 2-甲基-1-丁烯-3-炔分子中形成 Π_4^4 ; 一氯乙烯分子中 Cl 原子提供一对孤对电子参与形成离域 π 键, 分子中形成 Π_3^4 (2022 年高考全国 I 卷考题中信息); 图 5 (b) 吡啶分子具有芳香性, N 原子为 sp^2 杂化, 分子中形成 Π_6^6 (2022 年山东高考化学试卷考题中信息); 图 5 (c) 吡咯分子具有芳香性, N 原子为 sp^2 杂化, 分子中形成 Π_5^6 。图 5 (d) 环辛四烯分子不符合休克尔规则, 属于反芳香性体系, 是盆式结构而不是平面分子^[7], 分子中不能形成离域 π 键。

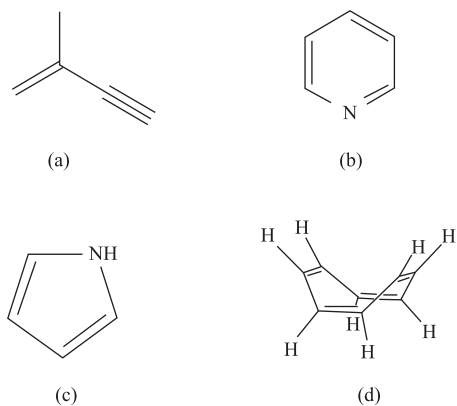


Fig. 5 Structural diagram

图 5 结构图

6 问题的总结

微粒中离域 π 键的判断, 关键还是准确判断微粒中原子的杂化类型, 通过“杂化类型讨论法”可以解决大多数陌生情境下疑难离域 π 键的判断问题, 尤其是近年来高考题中出现的与离域 π 键有关的疑难陌生情境。在日常教学中, 某些复杂微粒中原子杂化类型的判断往往也是挑战, 笔者也做过相关论述, 故不做赘述, 读者可以参考大学教材^{[1]74-83[8]}及相关论文^[9]。

参 考 文 献

- [1] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. 无机化学: 上册. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2021: 74-83, 85
- [2] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. 无机化学: 下册. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2021: 572

- [3] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学: 下册. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 824
- [4] 廖荣宝, 朱云, 黄静, 等. 阜阳师范学院学报: 自然科学版, 2011, 28 (4): 96-99
- [5] 魏锐, 吴国庆, 田彦勤. 化学教学, 2011 (4): 75-77
- [6] 曹锡章, 宋天佑, 王杏乔. 无机化学: 下册. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1994: 541
- [7] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学: 上册. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 493
- [8] 曹锡章, 宋天佑, 王杏乔. 无机化学: 上册. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1994: 159-166
- [9] 胡建生. 化学教育 (中英文), 2024, 45 (13): 110-114

Methods of Judging Delocalized π Bond in Senior High School Chemistry

HU Jian-Sheng*

(Lujiang No. 2 Middle School, Hefei 231500, China)

Abstract This paper briefly describes the meaning and formation conditions of delocalized π bond, summarizes and provides examples to illustrate the judgment methods for delocalized π bond in particles with known hybridization types of bonding atoms, proposes the “hybridization type discussion method” to solve the problem of determining delocalized π bond in particles with unknown hybridization types of bonding atoms in unfamiliar situations, and supplements the explanation of the judgment methods for delocalized π bond in particles that meet specific structural relationships.

Keywords delocalized π bond; judgment methods; hybridization form discussion method

《化学教育》订阅办法

国家级全国中文核心期刊

权威、客观、全面、实用

《化学教育》是由中国科学技术协会主管, 中国化学会、北京师范大学共同主办的国家级全国中文核心期刊。被北京大学《中文核心期刊要目总览》2008 版、2011 版、2014 版、2017 版、2020 版、2023 版连续收录; 美国化学文摘 (CA) 收录源期刊。

《化学教育》为半月刊, 面向初中、高中、中职、高职、大学本科、研究生等所有类型、所有层次的化学教育研究与实践, 促进各个层次化学课程与教学的衔接和贯通。内文为 128 页/期, 全年共计 24 期, 每期 36 元, 全年共计 864 元/套。

订阅方式 1: 请到当地就近邮局的报刊订阅窗口办理, 邮发代号为 2-106。

订阅方式 2: 微信订阅, 请扫描下方二维码, 进入订阅页面, 选择“规格日期”, 点击“立即购买”, 填写“收获地址”“发票信息”等, 提交订单付费即可。所有服务由“中国邮政”负责, 请注意保留订单号等订阅信息。



立即扫码订阅

有化学课程的地方, 就应该有《化学教育》期刊!

温馨提醒

- (1) 若留家庭地址, 请保证居住小区有自己的信箱且正常使用, 以便邮政投递;
- (2) 若留单位地址, 请务必告知贵单位的信件收发室工作人员: 订阅了《化学教育》期刊, 请协助接收、保管并及时通知您取阅。