

① 33-36

第 28 卷 第 5 期
2000 年 10 月西北农业大学学报
Acta Univ. Agric. Boreali-occidentalisVol. 28 No. 5
Oct. 2000

[文章编号]1000-2782(2000)05-0033-04

有机化合物的构性相关分析

Ⅱ. 苯的构性相关分析

傅建熙¹, 马养民¹, 刘汉兰², 田 鹏¹

(1 西北农林科技大学 生命科学学院, 陕西 杨陵, 712100;

2 华中农业大学 基础课部, 湖北 武汉, 430070)

[摘 要] 用 HMO 法简明地描述了苯的 π 分子轨道。计算说明, 由于苯分子的 6 个 p 轨道形成环状大 π 键后具有了 2β 的离域能, 致使苯环在化学上具有高度的稳定性。同时, 在构性相关理论的指导下对苯进行较系统的构性相关分析。结果表明, 苯的环状大 π 键结构不仅使苯成为 1 个 Lewis 碱, 而且使苯容易发生卤代、硝化、磺化等亲电取代反应, 但不易发生加成反应。

[关键词] 分子轨道; 构性相关分析; 苯; π 键; HMO 法

[中图分类号] O621.2 [文献标识码] A

自从 1852 年 Faraday 发现苯以后, 对苯的结构和性质的研究持续了一个多世纪。在这期间, 为了解释苯的“芳香性”(aromatic character), 科学家们提出了苯的各种结构形式, 例如 Kekule 的六员环结构, Dewar 的对连线结构, Claus 的对角线结构, Thomson 的双四隅律结构, Thiele 的余价结构, Armstrong 和 Baeyer 的向心式结构, Armit 和 Robinson 的芳香六隅体结构, 以及 Pauling 的共振杂化体结构等。虽然这些结构都企图从不同的角度解释苯的特性, 但是这些基于经典结构理论提出的结构式对苯的特性所做的说明均不能令人满意。直到 20 世纪 40 年代, 由于分子轨道理论的发展^[1,2], 人们对苯的结构才有了较深入的认识, 苯的构性关系也得到了进一步的揭示。本文在分子轨道理论和电子理论的指导下, 借助于有机化合物的构性相关理论, 对苯进行了较系统的构性相关分析, 以期揭示苯的构性相关规律。

1 苯的 π 分子轨道

苯的分子式为 C_6H_6 。X 射线分析和振动光谱数据都说明^[3], 苯的 6 个碳原子和 6 个氢原子处于同一平面内, 6 个碳原子分别位于平面正六角形的顶角上, 6 个氢原子同 6 个碳原子相连, 并由碳原子指向环外, 所有键角均为 120° , 碳与碳之间的距离为 0.139 nm。

按照现代化学键理论^[4], 苯分子中的 6 个碳原子都是 sp^2 杂化的。每个碳原子各以 2 个 sp^2 杂化轨道分别同另外 2 个碳原子相互连接构成 1 个平面正六边形后, 又以 1 个 sp^2 杂化轨道同氢原子形成 1 个 C—H σ 键。每个碳原子还有 1 个垂直于苯环平面的 p 轨道,

[收稿日期] 2000-07-13

[作者简介] 傅建熙(1938—), 男, 教授, 国家级有突出贡献专家, 博士生导师。

它们相互平行重叠,形成 1 个闭合的环状大 π 键。按照 Hückel 分子轨道(HMO)近似法^[5,6],虽然苯是 1 个具有 42 个电子的体系,但由于碳的 1s 电子和形成 12 个 σ 键的 24 个电子不予考虑,所以苯的分子轨道只涉及形成大 π 键的 p 电子。也就是说,苯的分子轨道是指 π 电子形成的分子轨道,这个分子轨道是由 6 个碳原子的 p 轨道线性组合而成的。

$$\Psi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + C_3\varphi_3 + C_4\varphi_4 + C_5\varphi_5 + C_6\varphi_6$$

式中, Ψ 为苯的 π 分子轨道, $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_6$ 为碳原子的 p 轨道, $C_1, C_2, \dots, C_6$ 为各原子轨道的特定系数。按照 HMO 近似法,并令 $x = (\alpha - E)/\beta$,则其久期方程式和久期行列式如下:

久期方程式

$$C_1x + C_2 + C_6 = 0$$

$$C_1 + C_2x + C_3 = 0$$

$$C_2 + C_3x + C_4 = 0$$

$$C_3 + C_4x + C_5 = 0$$

$$C_4 + C_5x + C_6 = 0$$

$$C_1 + C_5 + C_6x = 0$$

久期行列式

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

展开行列式得: $x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$

解上面的方程式得 6 个根: $x_1 = -2, x_2 = -1, x_3 = -1, x_4 = 1, x_5 = 1, x_6 = 2$ 。

因为 $x = (\alpha - E)/\beta$,所以苯的 6 个分子轨道相应的能量为:

$$E_1 = \alpha + 2\beta, E_2 = \alpha + \beta, E_3 = \alpha + \beta, E_4 = \alpha - \beta, E_5 = \alpha - \beta, E_6 = \alpha - 2\beta$$

由于 β 为负值,所以能量相应于 E_1, E_2 和 E_3 的分子轨道为成键轨道,而相应于 E_4, E_5 和 E_6 的分子轨道为反键轨道。在基态时,苯的 6 个 π 电子分别占据 3 个成键轨道,所以 π 电子体系的总能量为: $E_B = 2 \times (\alpha + 2\beta) + 2 \times 2 \times (\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$ 。

如果按照 Kekule 结构式,苯是 1 个环己三烯,有 3 个孤立的 π 键,按 HMO 近似法计算,环己三烯 π 电子体系的总能量为: $E'_B = 3 \times 2 \times (\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta$ 。

因此,苯在形成大 π 键后就具有了“额外”的稳定能,即离域能,其量值为 2β 。试验测定的苯的氢化热要比 3 个孤立双键的计算值低 152 kJ/mol。分子轨道理论所作的计算说明,苯分子的 6 个 p 轨道形成了 1 个环状大 π 键。大 π 键的电子围绕整个分子运转,把整个分子维系在一起,使整个分子成为 1 个闭合的共轭体系。由于 π 电子的离域作用,因此分子的能量大大降低。所以苯环在化学上具有高度的稳定性(图 1)。

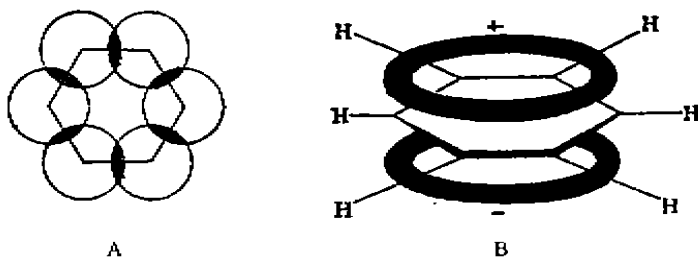


图 1 苯分子中 p 轨道相互重叠的俯视图及苯分子的结构示意图

A. 俯视图; B. 结构示意图

2 苯的构性相关分析

有机化合物的构性相关理论指出^[7~9],物质的性质是由其结构决定的。因此,要想知道苯具有哪些性质就必须从解析苯的结构开始。

从苯分子的结构示意图可以看出,在苯的平面六员碳环上下对称分布着轮胎状电子云。电子带负电,所以苯可以看作是一个带正电荷的平面核被带负电荷的电子云包围着的夹心结构。这种特殊的结构必定赋予苯具有特殊的性质。首先,它决定了苯是1个Lewis碱,故苯能吸收氯化氢气体,生成 π -络合物^[2,10]。其次,由于苯分子中碳原子上的6个 p 轨道相互平行重叠,形成了1个闭合的离域大 π 键的结果,导致分子中不存在孤立的双键,所以它难以和其他试剂发生加成反应。若强行加成,就会破坏苯的共轭体系,失去大量的稳定化能,生成稳定性比苯小的化合物。但是苯分子仍含有可被取代的氢原子,所以苯可以发生取代反应,因为取代反应只发生C—H键断裂,使苯环仍能保持其闭合的共轭体系和分子的能量最低状态及稳定性。所以在一定的条件下,苯环上的氢能被卤原子、硝基、磺酸基、烷基和酰基等取代,生成苯的各种衍生物。正是由于环状大 π 键电子云的屏蔽作用,所以在取代反应中,苯环只允许正离子或分子带正电荷的一端接近它。换句话说,与苯环起取代反应的试剂必须是缺电子的,即亲电试剂或路易斯酸。所以苯环的取代反应是亲电取代反应。亲电取代反应不仅是苯的特征反应,而且是大多数苯系或非苯系芳香烃的特征反应。

苯分子中虽然没有典型的双键,但它仍然具有大 π 键。按照分子轨道理论的计算,苯分子的碳—碳键中 π 电子的贡献为0.667,即每1根碳—碳键都具有 $2/3$ 的 π 键性,其键级为1.667,介于单、双键之间。因此,苯具有一定的不饱和性,在强烈的反应条件下,它能发生大 π 键断裂。例如在镍、铂或钯存在下催化加氢生成脂环烃,在紫外光照射下加卤素生成卤代脂环烃等。

苯环上取代的烃基(即侧链)由于受苯环大 π 键的影响, α 位氢原子变得比较活泼,在日光照射下,能被卤素取代,生成卤代烃类,也可以被氧化剂氧化,发生C—H键和C—C键断裂,生成苯甲酸等。

综上所述,单环芳烃的主要反应可以归纳为:

(1)苯环的反应。①苯环的碱性: π 电子与酸或Lewis酸反应,生成 π -络合物。②亲电取代反应(C—H键断裂):卤代反应、硝化反应、磺化反应、烷基化反应、酰基化反应等。③加成反应(大 π 键断裂):催化加氢,加卤素。

(2)侧链的反应(C—H键断裂或C—H键和C—C键同时断裂)。卤代反应、氧化反应。

3 小 结

(1)通过HMO的近似计算说明了苯具有1个特殊的共轭大 π 键结构,由于 π 电子的离域作用,使苯获得了“额外”的离域化能,所以它具有高度的化学稳定性。

(2)在有机化合物的构性相关理论指导下对苯进行了构性相关分析。从解析苯的结构推导出了它所具有的化学反应性能,同时揭示了苯容易发生亲电取代反应和不易发生加

成反应的原因。

(3) 对苯进行构性相关分析的结果, 增强了苯化学的规律性和科学性, 有助于人们深入研究和学习苯乃至芳香烃类的结构和性质。

[参考文献]

- [1] 杜瓦 M J S. 有机化学分子轨道理论[M]. 戴树珊, 刘有德, 译. 北京: 科学出版社, 1979. 191—212.
- [2] 井本 稔. 有机电子理论解说——有机化学基础[M]. 程能林, 梁本熹, 胡声闻, 译. 北京: 化学工业出版社, 1990. 168—260.
- [3] 库尔森 C A, 麦克威尼 R. 原子价(第 2 版)[M]. 余敬曾, 译. 北京: 科学出版社, 1986. 256—260.
- [4] 尚振海. 有机反应中的电子效应[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992. 74—87.
- [5] 马奇 J. 高等有机化学(上册)[M]. 陶慎熹, 赵景旻, 译. 北京: 人民教育出版社, 1982. 24—26.
- [6] 杨 频, 高孝恢. 性能——结构——化学键[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992. 50—57.
- [7] 傅建熙, 张坐省. 有机化合物的结构和性质相关规则及其应用[J]. 西北农业大学学报, 1993, 21(4): 81—83.
- [8] 傅建熙, 马养民. 有机化合物构性相关分析的解析程序[J]. 西北农业大学学报, 2000, 28(3): 32—35.
- [9] 傅建熙, 马养民. 有机化合物的构性相关分析 I. 烯烃和炔烃的构性相关分析[J]. 西北农业大学学报, 2000, 28(4): 75—79.
- [10] 赛克斯 P. 有机化学反应机理指南[M]. 王世春, 译. 北京: 科学出版社, 1983. 15—21, 148—190.

The interrelation analysis between structure-property of organic compounds

I. The interrelation analysis between structure-property of benzene

FU Jian-xi¹, MA Yang-min¹, LIU Han-Jan², TIAN Peng¹

(1 Department of Life Science, Northwest Science and Technology University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2 Department of Basic Course, Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei 430070, China)

Abstract: π molecular orbital of benzene is expounded simply by HMO method. The count shows that benzene has 2β delocalization energy after its 6 p orbitals made up a cyclic π bond. For this reason benzene has a high stability. And the interrelation analysis between structure-property of benzene is done systematically under the guidance of the interrelation theory between structure-property of organic compounds. The result indicates that the big π bond of benzene not only turns benzene into a Lewis base, but also makes it to undergo electrophilic substitution (halogenation, nitration, sulfonation and so on), rather than addition.

Key words: molecular orbital; the interrelation analysis between structure-property; benzene; π bond