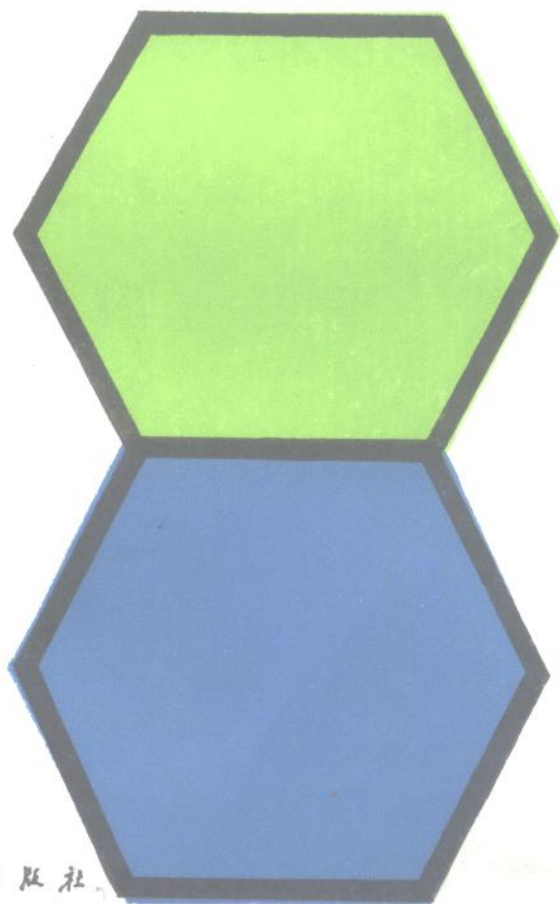


有机化学教学参考丛书 ● 王积涛 主编

共振论简介

黄化民 编



高等教育出版社

YOUJI HUAXUE JIAOXUE CANKAO CONGSHU

有机化学教学参考丛书 王积涛 主编

共振论简介

黄化民 编

高等教育出版社

(京)112号

内 容 提 要

本书是王积涛教授主编的有机化学教学参考丛书之一，由黄化民教授编写。全书共分五章，对共振论的起源和发展作了较系统的介绍，对共振结构、共振能和共振论的理论基础及共振论对有机化合物物理性质的影响和在有机化学反应中的应用也进行了详细的阐述。文笔流畅，叙述清楚。可供各类高等学校化学专业的教师和学生参考。

本书由胡宏纹教授审阅。

有机化学教学参考丛书 王积涛 主编

共 振 论 简 介

黄化民 编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

民族印刷厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张5.25 字数120 000

1993 年5月第1版 1993 年5月第1次印刷

印数0001—1 702

ISBN7-04-003629-0/O·1084

定价3.30元

序

黄化民同志编写的《共振论简介》将其起源至今日的发展作了比较系统的介绍，为我国有机化学教学提供了很好的参考资料。本丛书分册内容没有深奥的数学公式，即使涉及“共振结构计数”方法也是简明易懂。

共振论是有机化学工作者易于掌握的一种理论，自1981年7月青岛“全国有机化学教学讨论班”以来，束缚有机化学教学工作回避以共振论进行教学的思想虽然已经抛去，但是有些教师对它还不很熟悉，不善于运用，我们希望这本分册出版后有助于广大有机化学教育工作者的教学与提高，更欢迎广大学生借此扩大视野，促进学习。

王积涛

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 前言.....	1
§ 1.2 提出共振论的科学历史背景.....	4
§ 1.3 共振论及苏联对共振论的评论.....	11
§ 1.4 鲍林对评论共振论的回答.....	15
第二章 共振论简介	21
§ 2.1 共振结构.....	21
§ 2.2 共振能.....	32
§ 2.3 量子化学方法对共振结构的处理.....	38
第三章 共振结构与物理性质	56
§ 3.1 共振结构与物理量的关系.....	56
§ 3.2 自由原子价.....	68
§ 3.3 酚的共振结构与红外吸收光谱.....	69
§ 3.4 共振结构与酸碱.....	73
第四章 共振论在有机化学反应中的应用	85
§ 4.1 游离基与超共轭效应.....	85
§ 4.2 正碳离子与超共轭效应.....	98
§ 4.3 负碳离子.....	109
§ 4.4 芳香族化合物的亲电取代反应.....	114
§ 4.5 卤代芳烃的亲核取代反应.....	129
§ 4.6 重排反应.....	132
第五章 共振论近年来的发展	140
§ 5.1 结构计数方法.....	140
§ 5.2 共振能的计算.....	151
§ 5.3 用 SC 计算 Pauling 的双键性及键长.....	160

第一章 绪 论

§ 1.1 前 言

共振论是美国化学家鲍林*(L. Pauling) 于 1931—1933 年在美国化学会志(Journal of the American Chemical Society)及化学物理杂志(Journal of Chemical Physics) 上发表的 7 篇论文中提出来的

海森堡(Heisenberg)在讨论氦原子的量子状态时, 把共振的

* 鲍林(Linus Pauling), 1901 年 2 月出生于美国俄勒冈州波特兰市。1917 年入俄勒冈州农学院化学工程系, 因家境困难曾一度辍学, 1919—1920 年在该院任定量分析教师的助手。1922 年获化学工程学士学位并考取加里福尼亚理工学院(CIT)的博士研究生, 他的导师是著名的物理化学家诺伊斯(A. A. Noyes), 1925 年以最优异的成绩获得博士学位。1926—1927 年赴欧洲在索莫菲尔德(Sommerfeld)、薛定谔(Schrödinger)和玻尔(Bohr)的实验室工作, 研究如何运用量子力学来解决化学键的问题。他并长期从事晶体结构的研究。1931 年创立了轨道杂化理论, 1932 年提出了建立在热力学及光谱基础上的电负性标度, 1931—1933 年提出了共振论, 1951 年与美国化学家柯瑞(Corey)合作研究氨基酸及多肽键成了分子生物化学的奠基人之一。他的主要著作有“化学键的本质”、“分子结构与晶体结构”、“量子力学导论”、“普通化学”。

鲍林是当代的伟大科学家, 由于他对化学键理论及物质结构研究的贡献, 1954 年获诺贝尔化学奖, 又由于他对进步事业和和平事业的支持 1962 年获诺贝尔和平奖。

鲍林也是伟大的教育家, 鲍林研究化学键的工作同他的教学工作是密切结合的。他说“当我试着把一个观点传授给学生时, 有时发现很难把它说清楚, 这大概是我没有掌握的缘故, 为什么不进行一些研究来澄清呢?”他又说“如果一个人一边教书一边搞科研, 作为一个教师他的效率会倍增的”。(参考: 大学化学(2)2 1987 年)

概念引入到量子力学中。他指出，在许多体系中可应用类似在经典力学中对共振的偶合谐振子的处理方法作为量子力学的处理方法，例如，两个具有同一特征振动频率且安装在同一基座上的音叉，当敲动一个音叉之后，它的振动将逐渐停止，而把能量转移给另一个音叉，并使之开始振动，以后这一过程又倒转进行，能量就在这两个音叉之间往复共振着。又例如，两个由软弹簧连接起来的摆也出现相类似的现象。海森堡指出，定性地看这些经典的共振现象和量子力学共振现象之间有明显的相似性。鲍林把这一“共振”名词借用到研究化学结构理论中提出了“共振论”（Resonance Theory）。

共振论的基本观点是，许多不能用一个经典价键结构式描述的分子，可以用几个经典价键结构式的组合来描述。物质的真实结构可以认为是这些价键结构式的杂化体（Hybride）。每个参与描写真实物质结构的价键结构式称为共振结构（Resonance Structure）。鲍林指出，这些共振结构本身是不存在的，是假想的。共振论是用假想的共振结构去近似地描绘真实物质的结构的理论。

例如，苯的结构不能用任一个凯库勒（Kekule'）式来表示。因为凯库勒式表示的苯有三个双键和三个碳碳单键，它应该有典型的双键性质和反应，实际上苯并没有典型的双键反应。另外，如果苯的结构是凯库勒式的 1,3,5-环己三烯的话，由于双键与单键的键长的不等，苯的各碳碳键的键长应该是不相等的。实际上苯中各碳碳键的键长是相等的。这说明用单一凯库勒式表示苯的结构不能反映苯的真实状态。共振论主张用两个凯库勒式的共振结构来描述苯的结构。

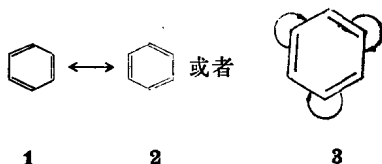


1



2

F. Arndt等(*Ber.* 71, 237(1938))曾建议用双箭头符号 $\longleftrightarrow$ 来表示共振,也有人用弯箭头的方法来表示:



用共振结构 1, 2 可以说明苯的真实结构即不是 1 也不是 2, 而是共振结构 1 与共振结构 2 的共振杂化体。共振的结果, 使得苯中各碳碳键的键长相等, 而且已没有典型的双键, 因此反映不出典型的双键性质, 它也可以说明苯的二取代物只有邻位、对位和间位三种物质的事实。

在 50 年代以前共振论曾有很迅速的发展, 而在 50 年代初期共振论遭受到了激烈的评论, 特别是在苏联, 共振论受到了很深的误解^[2], 在我国对共振论也有过误解。但是, 近 20 多年来西方一些国家对共振论的研究有了新的发展, 有人认为它同分子轨道理论一样是有机结构理论的重要分支, 将会继续得到发展。在西方出版的一些教科书、专著或者发表的科学论文中, 使用共振论来说明化学行为是比较一般的状况。50 年代末到 60 年代初, 随着我国科学事业的发展, 我国学术界觉察到苏联过去对共振论的评价是不公正的, 应当重新进行探讨。从 1957—1981 年期间我国化学界先后在厦门、上海、北京、长沙等地对共振论的性质及其科学价值进行了广泛的探讨和重新评价。特别是 1981 年 7 月, 在青岛召开的“全国有机化学教学讨论班”上评价共振论的问题又被列为主要内容之一, 一些有机化学家专门作了报告^①, 并提出结构共振论的诞生是共振论的“复兴”。在讨论中比较一致地认为在有机化学教学中对共振论的介绍是必要的。这次会议使得对共振论的研

① 邢其毅等, 共振论的回顾与瞻望, 北京大学出版社, 1982 年。

究走上正常的轨道。

既然共振论在发展过程中走过一段不平凡的曲折路程,为此,在介绍共振论之前有必要回顾一下共振论是在什么科学历史背景下提出来的,50年代初苏联等国为什么对共振论进行评价,评价的基本论点是什么,以及鲍林对评价共振论的回答等问题。

§ 1.2 提出共振论的科学历史背景

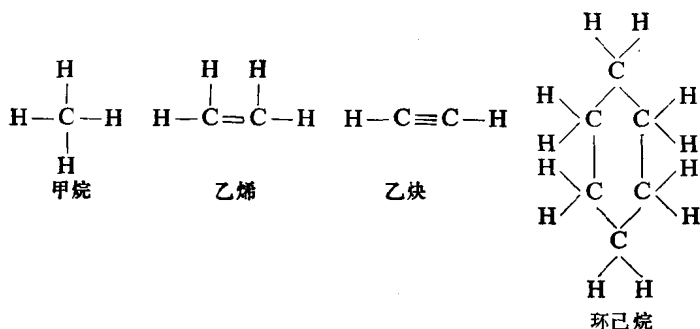
共振论所要解决的主要问题是结构与反应性能之间的关系问题。对有机物结构理论的研究,从发展的历史上看可以大体上粗略地分成三个发展阶段。即有机物经典结构理论的创建阶段;电子学说阶段及在此基础上和近代物理成就的影响下发展起来的价键理论(包括共振论)及分子轨道理论阶段。共振论主要继承了有机化学家所熟悉的经典结构理论、电子学说及价键理论的基础上发展起来的。为了说明共振论产生的历史背景,下边我们回顾一下共振论产生前关于有机物结构理论研究的大致情况。

1.2.1 在经典结构理论学说当中对有机结构理论的形成影响最大的学说

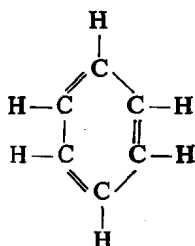
1. 凯库勒(Kekule')结构理论学说

有机化学结构理论的研究,可以认为是从1857年凯库勒提出碳原子为4价的学说开始的。1852年弗兰克兰(E. Frankland)提出在原子间相互结合中每个元素在形成化合物时,总是和一定数量的其它元素相结合,这就是原子价的概念。1857年凯库勒把原子价概念推广到碳元素,他指出碳的原子价为4价。接着又提出了碳原子之间可以连接成链或者成环,碳原子相互之间,或者碳原子与其它原子之间,可以用一条、二条或三条短线连接起来。每条短线代表一个原子价,碳原子具有的短线总数要满足原子价

为 4。例如:



1865 年凯库勒提出了苯的结构为 1,3,5-环己三烯,



凯库勒的这些观点对有机物结构理论的研究是重大的贡献, 为有机物结构理论的研究奠定了巩固的基础。虽然已经经过一百多年, 他的基本观点到目前为止还在被应用着。

凯库勒这些创造性的观点, 在当时虽然已接近于提出有机物结构学说的最主要的方面, 但是对于有机物结构与有机反应性能之间的关系涉及的甚少。这方面的内容于 1861 年由俄国化学家布特列洛夫(A. M. Бутлеров)所提出的结构学说得到了补充。

2. 布特列洛夫结构学说

1861 年 9 月 19 日布特列洛夫在德国斯拜尔城举行的第 36 次德国自然科学工作者大会上作了一个报告, 题目是“略论物质的化学结构”。在这次会上布特列洛夫第一次提出了“化学结构”的概念, 并提出了在分子中原子或原子团之间相互影响的观点。布

特列洛夫结构学说的主要内容有以下三个基本方面。

(1) 关于化学结构的概念 布特列洛夫指出“分子中的原子在其中以一定数量地从属于它的化学力(亲和力)在作用着,……这种力的作用的分配称为化学结构”,这是在化学史上第一次提出“化学结构”这一名称。他又说“力的分配的结果使得化学原子直接地或间接地相互影响,联合而组成化学质点(分子)”。

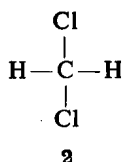
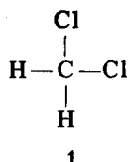
(2) 关于化学结构与性质之间的关系 布特列洛夫指出,分子的化学性质决定于组成该分子的元素的性质、数量及其化学结构。布特列洛夫在这里首次明确地提出来化学结构与化学性质之间存在着相互依赖的关系。这一观点在今天的有机化学中还广泛地被应用着。

(3) 关于结构与结构式的关系 布特列洛夫指出实物的化学结构,如果我们用一些式子把它表现出来,那么这些式子虽然还不完全,但是在相当的程度上就是真正合理的式子……。每个真实的物质可用一个合理的式子去表示。

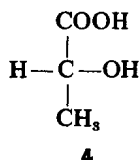
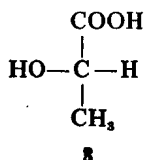
布特列洛夫对有机化学结构理论的贡献是显然的。他的学说中某些观点,例如,结构与化学性质之间的相互依赖关系,分子中原子或原子团之间相互影响的观点,对有机物结构理论与有机化学反应的研究至今仍然起着积极的作用。

但是,凯库勒的关于碳原子为4价及成链或成环的学说,布特列洛夫关于化学结构及结构与性质之间关系的学说,都不能说明分子在三维空间的行为。例如,二氯甲烷从画出的平面结构式看,两个氯原子可以处于邻位,这时两个氯原子的距离比较近,也可以画成两个氯原子处于对位,使两个氯原子的相对距离看上去比较远一些。见,1式及2式:

按照布特列洛夫的观点1式与2式应该是不相同的两种物质。然而,实际上只有一种二氯甲烷。又如,在当时已知的乳酸



(α -羟基丙酸), 从画出的两种平面结构式 3 及 4 式看各个原子或原子团之间的相互关系似乎是相同的, 只是原子团或原子之间的顺序, 一个是顺时针的另一个是反时针的。



按照经典结构学说的观点, 两种不同顺序的画法, 应该代表着同一种物质才对。然而, 实际上两种不同的原子或官能团排列次序的平面图代表着两种不相同的乳酸。

这些矛盾现象, 在 1874 年由荷兰青年化学家范霍夫 (van't Hoff) 和法国青年化学家勒贝尔 (LeBel) 分别提出来的立体结构概念得到了解决, 并导致了立体化学学说的建立。

3. 关于碳原子的四面体学说

范霍夫和勒贝尔提出的碳原子的立体结构概念的中心思想, 按照范霍夫的说法, 这个学说认为, 碳原子处在一个四面体的中心, 四个价键指向四面体的四个顶点。如果四种不同的原子或者基团与四个顶角连接, 于是分子 (Cabcd) 是不对称的, 可以有两种型式存在。这种三维空间的模型, 尽管它们代表相同的原子或基团的排列, 但两种型式是不能重合的, 它们是不同的两种物质。如果四面体的顶角有两个以上原子或基团是相同的则分子是对称的, 它的立体模型只有一种型式。根据四面体学说, 当时出现的二氯甲烷结构问题, 有光学异构现象的乳酸问题都取得了满意的解

释,见图 1.1。

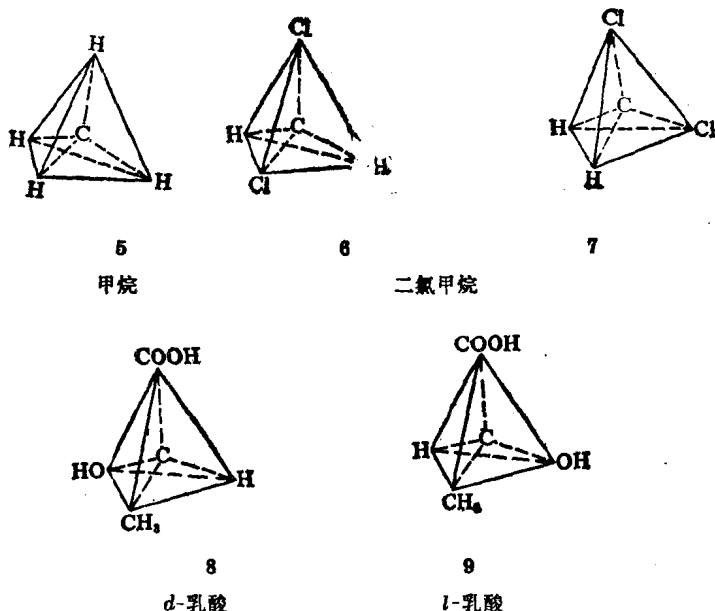


图 1.1 甲烷、二氯甲烷、乳酸的四面体结构

可以认为凯库勒的结构学说, 布特列洛夫的结构学说及范霍夫、勒贝尔的立体化学学说的总和构成了经典的结构学说的主要内容, 后来的许多工作是对这些经典结构理论学说的发展。

但是, 在分子中原子之间相互结合的短线的内在内容是什么, 当时并不清楚。

自从 1869 年门捷列夫发现元素周期律以后, 物理学在揭示原子内部的构造方面取得了很大的成就。1897 年汤姆逊(J. J. Thomson)发现了电子, 1913 年玻尔(N. Bohr)提出了著名的原子结构学说, ……这些成就导致原子价的电子学说的建立, 在化学键理论的发展路程上树立了一个新的里程碑。至此由经典结构理论过渡到原子价的电子理论阶段。

1.2.2 有机结构理论的电子学说

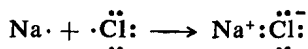
1. 原子价的电子理论

原子价的电子学说是在 1914—1919 年左右主要是由 Lewis 和 Langmuir 等人创立的,它的主要内容可以概括为两点:

(1) 化学键是由电子组成的,它可以分为共价键与电价键(离子键)两种,共价键由两个原子共有一对或者数对电子构成,电价键由正负离子间库仑引力构成的。



(2) 进行化学反应时,参与反应的原子可以失去或者获得电子,使原子的外层电子结构接近惰性气体的结构。电子理论认为化学变化只涉及到原子实(Kernel)外的电子,即价电子的反应。



原子价的电子学说理论第一次指出了表示原子价的短线是成对的电子。原子间的相互作用是价电子或原子核之间的相互作用。

原子价的电子理论奠定了现代价键理论的基础,它可以广泛地说明各种化学事实,并能对一些已知反应现象进行理论的概括,使得研究有机物结构与反应性能之间的关系向前推进了一大步。但是,当化学事实积累得还不太多的20世纪初期,这种对于结构的描述满足了科学发展的要求,它的合理部分一直到今天还在被应用着。可是随着化学事实的积累,用一个价键结构式或者电子式描述有机物结构的方法逐渐地显示了不能完满地说明客观事物行为的情况。例如,为什么随着共轭键的增长,单、双键键长的差异减小并逐渐趋向平均化,为什么环己三烯型的 Kekule' 结构式没有典型的烯烃反应,为什么羧酸根 $\left(-C \begin{array}{l} \nearrow O^- \\ \searrow O \end{array}\right)$ 的碳氧键间的键距

是相等的,为什么三苯甲基的碳原子好像是3价的,为什么一氧化碳的偶极矩很小。总之,用一个经典价键结构式或电子式来描述分子的性质,已显得越来越有矛盾了。

在20世纪初期对上述的类似问题已引起了各国科学家的重视,提出了许多解决这些矛盾现象的设想,这当中比较重要的学说是中介论(Mesomerism)。

2. 中介论

中介论是英国英果尔德(Ingold)学派在1926年左右提出来的。他们认为在常态的情况下,在某些分子中存在着电子转移,用电子转移式来处理常态的分子的方法称为中介论。在常态分子中存在的这种电子转移的效应称为中介效应。例如



在这些具有中介效应的分子中电子对的分配介于极性结构与非极性结构之间。式中弯键头的方向表示电子转移的方向。又例如 γ -吡喃酮的经典结构式可表示为10式(见图1.2)。

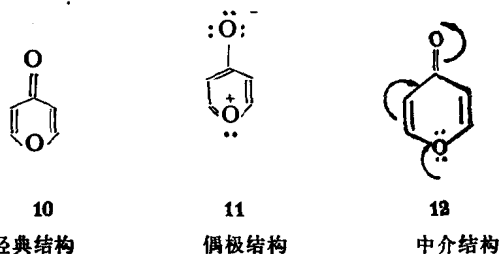


图 1.2 γ -吡喃酮的经典结构、偶极结构及中介结构

但 γ -吡喃酮并没有如10式那样的明显的羰基反应,它的碳碳双键反应也不如典型的烯烃那样灵敏。这些反常的化学现象不能简单地用双键与羰基的共轭效应来解释,因为在二- α, β -不饱和酮中的羰基或双键的典型反应都是明显的。另外在六元环中的氧杂原

子可同酸形成盐类,这一现象相当于它的结构是甜菜碱(Betaine)式的结构如 11 式。但 11 式应该有较大的偶极矩,实际上该物质的偶极矩要比按 11 式计算的为小,Arndt 曾假定 γ -吡喃酮的结构处于 10 式与 11 式的中间阶段(Intermediate Stage)。按中介论的描述法可用弯箭头来表示电子转移的方向,如 12 式。它说明在常态下 γ -吡喃酮的电子是部分转移的。

在20年代由于量子力学的出现及应用量子力学的方法研究化学键的理论,出现了价键法(VB法)和分子轨道法(MO法),使得对化学键理论的研究又向前推进了一大步,它是在电子学说以后对化学键理论研究的又一个重要的里程碑。共振论就是在这样一个化学科学发展的历史背景下,1926 年左右又受到用量子力学方法处理化学键问题的启示,为了解决已出现的大量的用单一价键结构式不能说明已知的化学行为的情况下,在价键理论、中介论等电子学说工作的基础上提出来的。

§ 1.3 共振论及苏联对共振论的评论

共振论主张一个真实的物质的结构不能用单一的经典的价键结构式或路易斯式来描述时,可用多个经典价键式或路易斯式的组合来描述,分子的真实结构相当于多个共振结构的杂化体。共振杂化体并不具有介于各共振结构之间的中间结构,而是通过共振的稳定化作用而产生的进一步改变的结构。

Pauling 的学生魏兰德(Wheland)对共振杂化体有个比喻的说法,他说,马与驴结合可以产生骡子,而骡子即不是马也不是驴,为了更好的描绘骡子,可以用马与驴的组合来描绘,马与驴就相当于真实的骡子的共振结构,而骡子是它们的杂化体。这个比喻在许多关于说明共振论的著作中被引用过。但是,有人指出,共振论

主张者认为共振结构是假想的，不存在的，而马与驴都是真实的动物，这是否意味着共振结构也是真实存在的呢？因此，用这一比喻来描绘共振结构似不理想。后来，加利福尼亚工艺学院的 John D. Roberts 教授提出了另一种比喻来说明共振结构与共振杂化体的关系。他比喻说，在中世纪欧州有一位旅行者从印度回来，为了描绘一种真实的动物犀牛，借用了在人们想像中熟知的龙和独角兽的组合来描绘，他把犀牛说成是龙和独角兽的杂种。这相当于真实的物质犀牛是假想的龙和独角兽的杂化体。

从上面的简短叙述中可以看出共振论的产生是有机结构理论的一个合乎逻辑的发展。共振论在 30 年代出现以来在有机化学领域中得到了广泛的传播和运用，它在当时的有机化学结构理论的领域中几乎占据了统治地位。但是在 50 年代初期，一些学者，特别是苏联学者对共振论进行了集中的而又非常片面的评价。那么，我们要问，当时苏联为什么要集中地对共振论进行讨论呢？

众所周知，经典的价键结构学说及电子学说的确给有机化学带来了重大的发展，可是随着化学事实的积累，如上所述已不能完满地说明许多新出现的事实，也不能完满地描述结构与反应性能的复杂关系。同各国科学家一样，苏联的科学家也是处在这个必须使结构理论向前发展的洪流中，试图在有机化学结构理论方面作出苏联学者应有的贡献。

可是，在第二次世界大战刚刚结束时，苏共中央书记日丹诺夫在苏联“西方哲学史”的讨论会上发表了一篇讲话，其中提出“现在资产阶级科学给宗教和神学以新的论证，这是必须予以无情揭破的”，这一号召提出来以后，在 1948—1952 年间，在苏联的一些自然科学领域展开了讨论。例如，对遗传学、相对论、基因论等都展开了讨论。共振论是当时在有机化学领域中颇受到有机化学家重视的领域，在苏联有机化学中被广泛地应用着。但是，共振论的提