

对取代苯  $\text{Ph}-\text{X}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$ ) 的价键理论研究\*

莫亦荣 吴 玮 张乾二

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

**摘要** 采用键表酉群方法对  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  和  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  中的电子离域现象进行了计算和分析, 讨论了取代苯的价键描述特性, 并计算了取代基的  $\pi$  电子离域能. 结果表明离子结构成分与离域能有直接关系, 即离子成分越多, 电子离域能越大.

**关键词** 键表酉群方法, 价键理论, 从头算, 取代苯

取代基对苯环结构及反应性能的影响一直是有机化学中的一个既有趣又重要的课题. 微波谱及电子散射等实验结果已揭示了众多的取代苯结构. 所有结构均表明, 虽然取代基对苯环的反应性能有不同的影响, 但苯环结构本身的变形并不很明显. Hehre 等<sup>[1]</sup>采用 STO-3G 基组及标准构型<sup>[2]</sup>, 对 35 个单取代苯进行了计算分析. Bock 等<sup>[3]</sup>进一步采用 6-31G 基组优化了 18 个单取代苯的结构, 结果亦证实苯环结构变化甚小. 最近, Bader 和 Chang<sup>[4]</sup>使用了 6-31G\*\*/6-31G 基组及“分子中的原子”方法将电荷密度分区积分得到各原子上的电荷集居数, 并将此结果与取代苯的反应性能进行了比较.

为在价键意义上分析和理解取代基对苯环电子结构及其反应性能的影响, 本文对 3 个典型的取代苯  $\text{Ph}-\text{X}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$ ) 进行了初步的价键计算和讨论.

## 1 计算方法及构型

在键表酉群方法中<sup>[5]</sup>, 体系的一个共振结构可用一个价键结构函数即键表  $\psi(k)$  来描述, 相应的体系总波函数  $\Psi$  可表示为  $M$  个正则键表的线性组合:

$$\Psi = \sum_{k=1}^M C_k \psi(k) \quad (1)$$

式(1)便构成了键表相互作用(BTI)计算方法<sup>[6]</sup>的基础. 键表对体系的结构贡献定义为:

$$T(k) = \sum_{l=1}^M C_k C_l \langle \psi(k) | \psi(l) \rangle \quad (2)$$

原子轨道  $q$  上的电荷集居数定义为:

$$P(q) = \sum_{k=1}^M T(k) m_q(k) \quad (3)$$

式中  $m_q(k)$  可取 0、1 或 2, 分别对应于键表  $\psi(k)$  中原子轨道  $q$  出现 0、1 或 2 次.

为简化计算, 我们将取代苯的  $\sigma$  骨架用 HF 分子轨道固定<sup>[7]</sup>, 这样仅需考虑  $\pi$  电子及轨道. 原子轨道积分及 HF-SCF 计算采用 Gaussian 80 程序.

收稿日期: 1993-09-14. 联系人及第一作者: 莫亦荣, 男, 29 岁, 博士, 讲师.

\* 国家攀登计划及国家自然科学基金资助课题.

计算中将苯环保持正六边构型( $R=0.1397\text{ nm}$ ), 苯胺中 $-\text{NH}_2$ 基团设为平面状, 其余参数均取自 Bock 等的优化结果, 具体构型见图 1. 基组采用 STO-6G 基. 对八电子七轨道体系,  $S=0$  时, 正则结构数  $M$  等于 490.

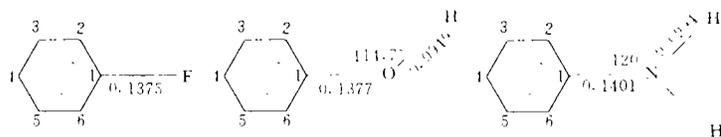


Fig. 1 Configurations of Ph-X ( $X=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$ ) for calculation  
Bond length/nm.

## 2 结果及讨论

价键方法与分子轨道方法的不同之处在于前者能随意将电子固定或脱离某个原子轨道, 而后者则将电子离域于整个分子体系, 因此价键理论可给出分子结构直观清晰的物理图象. 运用价键方法, 我们可定量地从能量上考虑取代基的离域性能. 由于苯环的正则结构数是 175, 所以对取代苯, 其全键表计算(此处为 490BTI)所得到的基态能量相对于基团不参与共轭时 175BTI 所得到能量的降低值  $E_{\text{R}}^{\text{D}}$  可用来表征基团的共轭效应. 对氟苯、苯酚及苯胺的计算结果见表 1. 从  $E_{\text{R}}^{\text{D}}$  值看, 取代基的共轭效应次序为  $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{F}$ , 这与实验及传统结论一致.

Table 1 Total energies of the Ph-X and the delocalization energy of X ( $X=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$ )

Substituted benzene	HF-SCF/eV	175 BTs/eV	Full BTs/eV	$E_{\text{R}}^{\text{D}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	-8939.339	-8941.668	-8942.208	52.13
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	-8290.676	-8292.902	-8293.540	61.63
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	-7754.551	-7756.625	-7757.380	72.27

表 2 列出 HF 计算获得的  $\pi$  空间的 Mulliken 集居分布及根据式(3)得到的  $\pi$  电子的价键集居分布. 从苯环的整体集居变化看, 两种方法的结果相当吻合. 随着基团电负性的下降,  $\pi$  电子由取代基向苯环流动的趋势上升. 从单个原子分析, 与基团相连的  $\text{C}_1$  及间位  $\text{C}_3$  和  $\text{C}_5$  上的  $\pi$  电子集居数随基团电负性下降而减少, 邻、对位碳原子上  $\pi$  集居数以相近的幅度增加, 表现出邻、对位取代基对亲核反应活性的增强, 这一结果亦表明取代基对苯环电子结构的影响不仅表现在由取代基向苯环的电子流动, 还反映在取代基对苯环上原有电子的再分配过程(即极化作用).

Table 2  $\pi$  Population analyses for Ph-X ( $X=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$ )

Substituted benzene		$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	X
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	HF	1.0063	1.0342	0.9860	1.0146	0.9860	1.0342	1.9366
	VB	1.0221	1.0223	0.9941	1.0065	0.9941	1.0223	1.9386
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	HF	0.9779	1.0671	0.9796	1.0326	0.9796	1.0495	1.9136
	VB	1.0044	1.0451	0.9929	1.0167	0.9929	1.0312	1.9169
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	HF	0.9429	1.0853	0.9736	1.0558	0.9736	1.0853	1.8836
	VB	0.9830	1.0564	0.9924	1.0306	0.9924	1.0564	1.8887

在采用纯  $2p_z$  原子轨道作单电子基函数时, 共价键可看作是由于 2 个原子轨道上电子自旋相反而配对形成的, 它强调的是电子自旋相反, 不涉及电子的转移, 只有离子键可看作是

电子从一个原子向另一原子的移动, 这样, 离子结构的成分便可用来表征电子的离域程度. 表 3 列出苯及取代苯基态及第一、第二单重激发态中离子结构贡献的百分比. 显然, 基态时取代基电负性越小, 离子结构的贡献越大, 电子离域能也越高. 但随着电子的激发, 电子的离域程度减小, 甚至在第二激发态中, 电负性越小, 电子离域性也越小.

Table 3 Percentage of total ionic structural constituents

Energy level	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>
0	65.94	68.43	69.07	70.63
1	50.14	53.94	55.85	58.64
2	56.28	50.59	46.43	37.42

### 参 考 文 献

- 1 Hehre W. J., Radom L., Pople J. A.; J. Am. Chem. Soc., 1973, **94**: 1496
- 2 Pople J. A., Gordon M. S.; J. Am. Chem. Soc., 1967, **89**: 4253
- 3 Bock C. W., Trachtman, George P.; J. Mol. Stru. (Theochem.), 1985, **122**: 155
- 4 Bader R. F. W., Chang C.; J. Phys. Chem., 1989, **93**: 2946, 5095
- 5 LI Xiang-Zhu(李湘柱), ZHANG Qian-Er(张乾二); Scientia Sinica, Series B(中国科学, B 辑), 1989, (9): 913
- 6 WU Wei(吴玮), ZHANG Qian-Er(张乾二); Chem. J. Chinese Univ. (高等学校化学学报), 1991, **12**: 1517
- 7 MO Yi-Rong(莫亦荣), WU Wei(吴玮), LI Jia-Bo(李加波), ZHANG Qian-Er(张乾二); Chinese Sci. Bull. (科学通报), 1992, **37**: 996

## Valence Bond Studies of Several Substituted Benzenes Ph—X (X=F, OH, NH<sub>2</sub>)

MO Yi-Rong\*, WU Wei, ZHANG Qian-Er

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

**Abstract** Bonded tableau unitary group approach (BTUGA) is applied to calculating and analyzing the phenomenon of electron delocalization in three substituted benzenes, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>. Discussions to the valence bond descriptions of the above systems are presented, and the delocalization energies of the substituted groups are also calculated. The results show that there is a direct relationship between the percentage of the ionic structural weights and the delocalization energy, namely the more the ionic structural weights, the bigger the electron delocalization energy from the substituted group to the benzene.

**Keywords** Bonded tableau unitary group approach, Valence bond theory, *Ab initio*, Substituted benzene

(Ed.: B, X)