

定量共振论与 MO 的关系 ——奇共轭烃的激发态

杨丕鹏

(云南大学化学系, 昆明 650091)

关键词: 共振论, 共振结构, 激发态

最近我们引进考虑共振结构权重差别的系统处理, 指出按此定量化后的共振论 (QRT) 对大量共轭分子的基态和激发态性质得出和 PMO 或 HMO 广泛一致的结果^[1-3]. 另一方面适当参数化后的 QRT 数值结果和实验值的符合, 在很多情况下则优于 HMO, 而和 SCF-MO 相当^[1-5]. 注意到至今尚无对共轭烃自由基及离子 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发态的具体共振结构式描述, 本文首先指出对所论的奇共轭体系的电离势和电子亲合势等 QRT 和 PMO 或 HMO 间存在密切的对应关系, 从而在此基础上导出 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发态的共振结构式 (RS), 并表明 QRT 结果仍和 MO 广泛一致.

QRT 的基本原则是^[1-3]: (1) 由共振结构计数 (SC) 的对数计算共振能 (RE), 由迭加 RS 得出电荷密度 q_r 和键序 P_{rs} , 即

$$RE = k \ln SC + k' \quad (1)$$

$$q_r = NC/SC \quad (2)$$

$$P_{rs} = ND/SC \quad (3)$$

(2) 对奇交替烃 (OAH) 按电荷或未偶电子所在位置 r 将其 RS 分组, 各组中每一 RS 的权重 W_r 由 Boltzmann 型方程确定

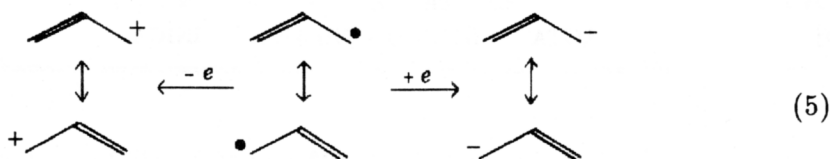
$$W_r = \exp(cRE_r) \quad (c = 1/1.185 \text{ eV}) \quad (4)$$

式中 RE_r 是该 r 组, 即一个偶交替烃 (EAH) 的 RE. (3) 从一个分子的 RS 中排除包含 $[4n]$ 共轭环不合理 RS.

1 电离势 I , 电子亲合势 A , 自由基及离子的 q_r 和 P_{rs}

以烯丙基为例, 有关的 RS 是

1992-06-08 收到初稿, 1992-10-15 收到修改稿.



1.1 前已证明^[1], 对 OAH 由 QRT 式 (2)-(4) 得出的 q_r 和 HMO 值精确相同, QRT P_{rs} 值和 HMO P_{rs} 很好平行.

1.2 因为同一系列分子的 I 、 A 和 $\pi \rightarrow \pi^* \Delta E$ 等实验量 Exp^e 应和基态分子 R^g 的 RE 和离子或激发态 R^e 的 RE 之差线性相关^[3]

$$\text{Exp}^e = a(\text{RE}^g - \text{RE}^e) + a' \quad (6)$$

此外, 按 QRT 的 HMO 参数化系统, 一个 OAH 自由基、正离子或负离子的 RE(eV) 值相同^[1], 即

$$\text{RE}^\bullet = \text{RE}^- = \text{RE}^+ = 0.593 \ln(\text{SCw}) \quad (7)$$

式中 SCw 是 OAH 按式 (4) 的权重校正结构数^[1]. 将式 (7) 代入 (6) 得到

$$I = a(\text{RE}^\bullet - \text{RE}^+) + I_0 = I_0 \quad (8)$$

$$A = b(\text{RE}^\bullet - \text{RE}^-) + A_0 = A_0 \quad (9)$$

此和 HMO 结论也完全相同, 因所有 OAH 自由基均有一电子在 NBMO, 故应有相同的 I 和 A 值.

1.3 杂代 OAH 自由基的 I 和 A

以含有一个吡啶型杂原子体系的 A 为例, 由式 (6) 得

$$A(\text{hetero}) = b[\text{RE}^\bullet(\text{hetero}) - \text{RE}^-(\text{hetero})] + b' \quad (10)$$

因为杂代 OAH 就是偶杂分子的取代反应过渡态, 由前文^[2] 已知

$$\text{RE}^\bullet(\text{hetero}) = \text{RE}^\bullet(\text{hydroc}) \quad (11)$$

$$\text{RE}^-(\text{hetero}) = \text{RE}^\bullet(\text{hydroc}) + 0.593 \ln(1 + a_{\text{or}}^2 \omega) \quad (12)$$

式中 $\text{RE}(\text{hydroc})$ 是等共轭 OAH 的 RE, ω 是表征杂原子电负性的杂原子参数, a_{or} 是归一化 NBMO 系数. 将式 (11) 和 (12) 代入 (10) 得到

$$A(\text{hetero}) = A_0 - b'' \ln(1 - a_{\text{or}}^2 \omega) \quad (13)$$

同理

$$I(\text{hetero}) = I_0 - a'' \ln(1 - a_{\text{or}}^2 \omega) \quad (14)$$

另一方面, 按 PMO^[6]

$$\Delta E(\text{NBMO}) = a_{\text{or}}^2 \delta \alpha$$

因此, QRT 和 PMO 对杂原子效应的结论相同: OAH[•] 中含一强电负性杂原子导致 *I* 和 *A* 增大, 且其增量和杂原子电负性及其所在位置的 NBMO 系数相关。

1.4 烃分子中的五或七元环由于有构成 $[4n+2]$ 倾向, 分别是拉或推电子基团, 分子的 RS 中使奇元环具有六电子共轭环(即 $[5]^-$ 或 $[7]^+$) 的 RS 应有较大权重 ($1+m$), 从而相当于一个较强或较弱电负性杂原子, 因此含奇元环的非交替烃 (NAH) 可视为“杂体系”^[2]. 由此和 1.3 节 QRT 直接得出判断这些 NAH 是否具有 NBMO 的简单规则: 若含一个五或七元环的奇 NAH 不能写出含 $[5]^-$ 或 $[7]^+$ 的 RS(此相应于分子中不可能有“杂原子”), 则 NBMO 保留, 若能写出所述的 RS, 则 NBMO 相应地上升或下降, 示例如下:

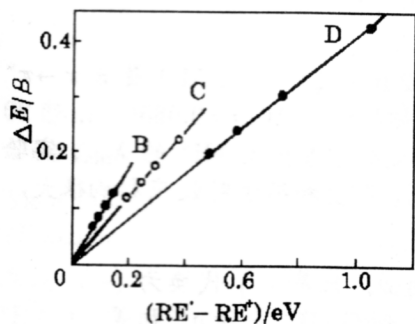
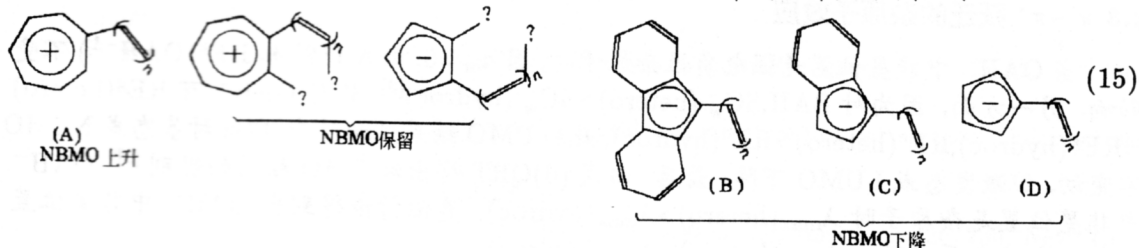
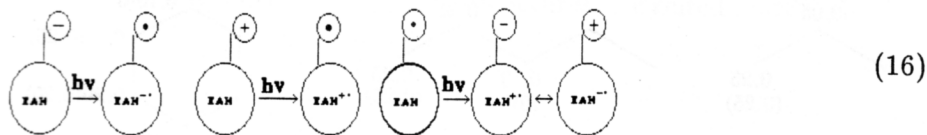


图 1 QRT ($RE^* - RE^+$) 和 HMO ΔE (NBMO) 的关系

Fig.1 The relations between QRT($RE^* - RE^+$) and HMO ΔE (NBMO)

最低 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁对 OAH⁻ 是一个电子从 NBMO 跃迁到 LUMO, 或 NBMO 中 \ominus 或 $\ominus \rightarrow \ominus$; 而对 OAH⁺ 是 $\oplus \rightarrow \ominus$; 对 OAH[•] 是 $\ominus \rightarrow \oplus$ 及 $\ominus \rightarrow \ominus$ 二者. 我们提出 OAH 的最低 $\pi \rightarrow \pi^+$ 激发态可用如式 (16) RS 通式表述.



由此, 当 OAH 基态 RS 中形式电荷可出现在 *N* 个不同位置时, OAH⁻ 激发态的总结构计数 $SC_w^e(OAH^-)$ 等于该 *N* 个去掉 CH_2 后 EAH 的 SC_w^e 之总和; 已知 EAH 的激发态 EAH^{+-} 、 EAH^+ 或 EAH^- 有等同的 SC_w^e 值^[3], 由式 (16) 得到

$$SC_w^e(OAH^-) = SC_w^e(OAH^+) = \sum SC_w^e(EAH) \quad (17)$$

$$SCw^e(OAH^{\bullet}) = 2 \sum SCw^e(EAH) \quad (18)$$

从而, $SCw^e(OAH)$ 的计算归结为 $SCw^e(EAH)$ 问题, 而后者的算法已在前文给出 [3]. 例如, (烯丙基)⁻ 的 SCw^e 就是两个乙烯的 SCw^e , 即 $2 \times 2 = 4$.

2.2 由于各类 OAH 基态的 RE^g 相同 (见式 (7)), 由式 (6) 及 (17) 和 (18), QRT 直接得出 OAH^+ 和 OAH^- 的最长波吸收峰位置相同, 而相应自由基的位置应红移, 此和包括一级 CI 的 HMO 及一些三芳甲基的实验结果 [6,9] 很好相符.

2.3 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的杂原子效应

当 OAH^- 中非星位置是强电负性杂原子时, 因 $a_{or} = 0$, 由式 (12) 知 $RE^g(OAH^{-1})$ 不受影响. 另一方面, 因为对 $EAH, SCw^-(hetero) > SCw^-(hydroc)$ [3], 故对 OAH^- 有 $RE^g(hetero) = RE^g(hydroc); RE^e(hetero) > RE^e(hydroc)$, 此和 PMO 结果正相对应, 即此时基态或 NBMO 不变动, 但激发态或 LUMO 下降. 最后, 由式 (6) QRT 得出和 PMO 相同的规则 [6]: OAH^- 中非星位置是杂原子时 $\lambda_{max}(hetero) > \lambda_{max}(hydroc)$. 类似讨论得到当 OAH^+ 中非星位置是强电负性杂原子时, $\lambda_{max}(hetero) < \lambda_{max}(hydroc)$.

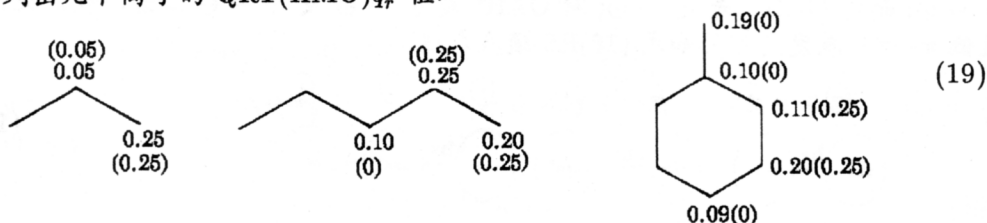
另一方面, 当杂原子位于标星位置时, 按 QRT, RE^g 及 RE^e 将同时增大或减少, 这也和 PMO 得出 NBMO 和 LUMO 或 HOMO 同时下降或上升相对应, 但此时需具体数值计算才能确定 λ_{max} 位移方向.

2.4 计算表明 QRT 指数 $(RE^g - RE^e)$ 或 $(0.5 \ln SCw^g - 0.32 \ln SCw^e)$ [3] 和 HMO 最低 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能 ΔE 线性相关. 例如, 对线型多烯离子 $[\text{---}(\text{o})_n]^{+(-)}$, $n=1-10$, $r=0.985(10)$; 对 20 个芳甲基离子 (芳基包括单环到五环), $r=0.960(20)$. 由于文献中甚少 OAH^{\bullet} 的 λ_{max} 实验值报导, 而 $OAH^{+(-)}$ 的 λ_{max} 实验值则很不确定, 受溶剂、温度和离子对效应影响很大, 故现难于将 QRT 值和实验直接比较.

2.5 因同一 EAH 的 EAH^{\bullet} 和 EAH^+ 的 RS 完全相似, 只是 (-) 代换为 (+), 从式 (16) QRT 直接得出激发态中的电荷分布: OAH^+ 中的 q_r^+ 和 OAH^- 中的 q_r^- 相等; OAH^{\bullet} 中 $q_r = 1$. 此和 HMO 结果全同 (分子轨道成对原理).

2.6 由 QRT 式 (2) 得出的 $OAH^{+(-)}$ 激发态电荷分布情况一般和基态时恰相反. 例如, 苜基离子非星位置的间位在基态时电荷密度最小为零, 而激发态时电荷密度却最大, 此趋势也和 HMO 平行.

下面列出几个离子的 QRT(HMO) q_r^e 值.



2.7 由 QRT 式 (3) 计算的 $P_{r,s}^e$ 以及由基态到激发态 $P_{r,s}$ 的变化趋势也和 HMO 相似. (1) 对同一 OAH, $P_{r,s}^e$ 的总和小于 $P_{r,s}^g$ 的总和. 按 QRT, 由式 (16) $\sum P_{r,s}^g - \sum P_{r,s}^e = 1$ [3]. 而按 HMO 无论电子是由 NBMO 到反键 LUMO 或从成键 HOMO 到 NBMO 均导致总键合能减少, 从而必相应于 $\sum P_{r,s}$ 减少, (2) 从激发态的 RS 以及 2.5 节的讨论 QRT 得出 OAH^+ 、 OAH^- 、 OAH^{\bullet} 激发态中的键序 $P_{r,s}^e$ 全同. 而由 MO 成对原理, HMO 也由此

结论. (3)QRT 和 HMO 的 P_{rs}^e 值平行和偶共轭情况^[3] 相似.

参 考 文 献

- 1 杨丕鹏. 科学通报, 1985,30:676
- 2 杨丕鹏. 科学通报, 1987,32:683
- 3 Yang Pipeng. *Theor. Chim. Acta*, 1990,77:213
- 4 杨丕鹏, 段文贵. 有机化学, 1991,11:620
- 5 杨丕鹏. 科学通报, 1991,36:1600
- 6 Dewar M J S, Dougherty R C. *The PMO Theory of Organic Chemistry*, pp. 121-125, pp.408-412, New York: Plenum Press,1975
- 7 Streitwieser Jr A, Brauman J I. *Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations*, London: Pergamou, 1965
- 8 Herndon W C. *Tetrahedron*, 1972,28:3675
- 9 Streitwieser Jr A. *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, pp.226-230, New York: Wiley,1961
- 10 Hogen-Esch T E. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1977,15:153
- 11 Buncl E, Menon B. *Coprehensive Carbanion Chemistry, Part A*, p.97, Amsterdam: Elsevier, 1980

A Quantifide Resonance Theory and its Relation to Mo —Excited State Behaviour of Odd Conjugated Hydrocarbons

Yang Pipeng

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091)

Abstract Quantified resonance theory (QRT) involving the use of weighting has been applied to ionization potential, electron affinity, energy of the lowest $\pi \rightarrow \pi^*$ transition, charge density and bond order in excited state for odd π hydrocarbon radicals, anions and cations, the QRT results are in remarkable agreement with HMO, the heteroatom effects on these properties obtained by QRT are in full accord with PMO. Moreover QRT gives a simple rule for estimating whether odd nonalternant hydrocarbons containing a 5- or 7-membered ring have NBMO or not.

Keywords: Resonance theory, Resonance structures, Excited state