

# A Quantum Chemistry Study of the Chemical Bond (3)

Guangyao Zhou

Beijing Kein Research Center for Natural Sciences, Beijing  
Email: 13923756124@163.com

Received: Jul. 20<sup>th</sup>, 2018; accepted: Aug. 2<sup>nd</sup>, 2018; published: Aug. 9<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

Through quantum chemical calculations, molecular orbital and electron density difference analyses were performed. From the perspective of the Hellman-Feynman electrostatic theorem, multi-center bond is strictly defined. Multi-center bonds are also the binding forces caused by the sharing of electrons between atoms. Some formal multi-center bonds are discussed.

## Keywords

Chemical Bond, Electron Sharing, Multi-Center Bond,  $\sigma$ -Hyper Conjugative Effect

---

# 化学键的量子化学研究(三)

周光耀

北京科音自然科学研究中心, 北京  
Email: 13923756124@163.com

收稿日期: 2018年7月20日; 录用日期: 2018年8月2日; 发布日期: 2018年8月9日

---

## 摘 要

通过量子化学计算, 进行分子轨道和电子密度差分析, 从Hellman-Feynman静电定理的视角, 严格定义了多中心键。多中心键也是原子之间共享电子引起的结合力。讨论了一些形式上的多中心键。

## 关键词

化学键, 电子共享, 多中心键,  $\sigma$ -超共轭

---

Copyright © 2018 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 前言

化学键的物理定义应是：原子(或基团)之间对成键区的电子共享产生了结合力。这结合力对抗了体系中电子之间、核之间的斥力，达到一定程度的稳定平衡，产生了化学键。

关于成键区的概念和实际区划，见 Levine 的《量子化学》[1]的论述和图示，它是根据 Hellman-Feynman 静电定理实际计算得出的。前文[2]讨论并应用过这个静电定理。

成键区、反键区的电子区划，只是在作理论说明时才展示的，在进行量子化学计算时，计算程序是会自然而然按此进行的，并不要求人为指定或干预。

本文的一些约定：

本工作用 Gaussian16 程序[3]进行量子化学计算，各种计算方法会在文中说明，而基组统一用 6-311++G\*\*。另外的基组则在文中说明。进一步用 Multiwfn 3.1 [4]和 gaussview 6 进行数据处理和作图。

作电子密度差  $\Delta\rho$  时，原子  $\rho$  的数据取自 Multiwfn 程序自带的球对称化原子波函数文件。等值线起始值为  $\pm 0.0004$ ，用几何级数来生成等值线，步长为 2，设定等值线条数为 10。虚线为  $\rho$  减少的区域，实线为  $\rho$  增加的区域。此外方法和参数值则在文中说明。

距离不标出单位时是 Å，电荷和能量数值不标出单位时是 a.u.

## 2. 多中心键的定义

### 2.1. 多中心键的定义

要讨论多中心键，首先必须给它以明确的定义，并且要有确定的方法来界定、检测它的性质特征。

通常多中心键被定义为由多个原子共用若干个电子形成的共价键。这是广义的概念，太宽泛，易于把许多形式上的多中心也包含进去。

$H_3^+$  是一个公认的三中心二电子(3c2e)键[5]，此外没有任何其它的键，其实，从  $H_3^+$  就可以抽象归纳出多中心键定义和特性。它天生就是可以用来定义多中心键的一个客观实体。

由  $H_3^+$  并结合着其它多中心键，可以抽象出多中心键的定义和性质如下：

多中心键是三个或更多原子围成了一个空间，这些原子分别提供带电子的轨道或者空轨道，这些原子在围成的空间轨道融合，各原子共享着中央成键区电子产生的结合力、形成化学键。它作为共价键的一个键种，是一个单键，这个键上允许的电子数最多只为 2，成键区的电子还要小于 2。

### 2.2. 多中心键与 $\Delta\rho$

通常，电子密度差  $\Delta\rho$  可以用来确定是否存在真正的多中心键。在双原子之间成键时， $\Delta\rho$  在双原子键轴中央会出现明显的增值，从而画出了一个键的脉络、路径，这是原子(基团)势场中电子排布的实情反映，被科学抽象为一条原子之间的连线—键。

在多中心键， $\Delta\rho$  的具体表现是：三个或更多原子在所围成的中央成键区同时共享着的电子， $\Delta\rho$  在这个中央成键区电子密度增加，而且中央区是电子密度最高处。

对  $H_3^+$ ，用  $\omega$ B97XD 方法[6]进行计算，并作相关的  $\Delta\rho$  图像(自由 H 原子 wfn 的电子占据取 0.6666667)。这时原子所围成势场中央空间的  $\Delta\rho$  呈现聚集密度增加的状态，并且从电子密度增加的情形可以看出多中

心键构成的脉络、路径。图 1(A)就是  $H_3^+$  共享电子在原子势场中央密度增加的情形。

至于表面上形式上多中心的  $\Delta\rho$ ，三个或更多原子所围成的中央电子密度是减少的，即成键区基本没有多少共享的电子。这是由于三个或更多原子的电子已经分别两两配对成键，没有再分别提供带电子的轨道或者空轨道，而已经成键的键电子彼此之间在多原子所围成的中央构成较大的斥力，这使得  $\Delta\rho$  在中央区密度较周边要低，通常中央区密度明显减少以致  $\Delta\rho$  为负值，特殊情况下为小的正值但还是较周边低。图 1(B)是  $C_4H_8$  的  $\Delta\rho$ ，4 个 C 原子之间成键电子增加，而 4 个 C 原子所围成的中央空间是电子密度的减少区域。4 个 C 原子都没有向中央提供带电子的轨道或空轨道，反而是 C-C 键的键电子彼此之间的较大排斥，形成中央电子密度的减少。可见， $\Delta\rho$  可以成为多中心键的参考判据之一。

### 2.3. 多中心键的搜索程序 AdNDP

AdNDP (Adaptive natural density partitioning 适应性自然密度划分) [7]是专门用来搜索分子体系多中心轨道的程序，已经集成在 Multiwfn 之中了，它用穷举法找到分子中所有可能的各种多中心轨道作为候选轨道列表，从中可能找到多中心键。图 1(C)就是  $H_3^+$  由 AdNDP 作的三中心键的电子占据情形，电子密度高处在 3 中心的中央，等值面取值 0.2，它展示了这个三中心键共享电子中央成键区的大致区划。

但 AdNDP 方法找到众多的多中心的候选轨道列表时，并不能确定哪些是真正的多中心键，哪些只是形式上的多中心，而且绝大多数只是形式上的多中心。需要根据定义来判别和用  $\Delta\rho$  观察在多中心的中央是否有电子密度增加来印证。AdNDP 方法把一个多中心键看着是一个定域化的键轨道，这个键轨道最多只能有两个电子。

一旦确定了哪个、哪几个轨道是多中心键，AdNDP 方法可以把多中心键的轨道定域地计算、表达出来，比等效的 MO 理论方法的电子完全离域更适合表达多中心键。

## 3. 多中心键的一些实例

### 3.1. $Li_5^+$ 团簇

用 DFT-D 之 B2PLYPD3 方法[8]计算  $Li_5^+$  团簇[9]，在这时得到的 MO 已经可以看到两个 4 中心 2 电子键(4c2e)。在 multiwfn 程序中运行 AdNDP 寻找多中心键的键轨道，得到两个简并的 4 中心 2 电子键。在作 4 中心键时，逐步加大等值面初始值时，轨道图像向 4 Li 所围成空间中央收缩，图 1(D)是等值面值取值 0.07 时的图像，两个键轨道图上下拼在一起了，中间三 Li 用虚线连接是为了视觉的立体感，不代表有某种成键。这里，只有两个 4c2e 键，没有其它任何种类的键。

### 3.2. 二硼烷 $B_2H_6$

二硼烷  $B_2H_6$  是一个多中心键的著名实例，它的结构历来有大量的工作。现在从实验和理论计算都

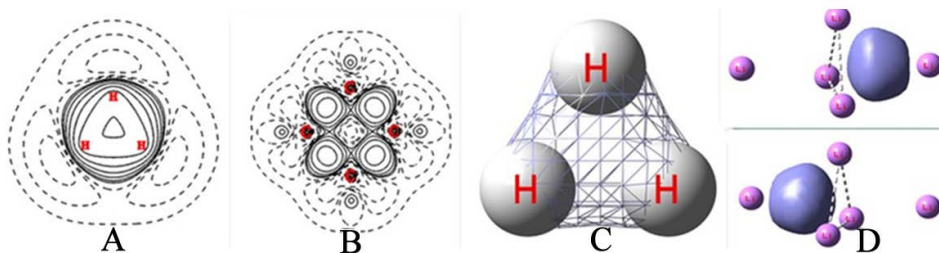


Figure 1. (A)  $\Delta\rho$  of  $H_3^+$ , (B)  $\Delta\rho$  of  $C_4H_8$ , (C) AdNDP of  $H_3^+$ , (D) AdNDP of  $Li_5^+$

图 1. (A)  $H_3^+$  的  $\Delta\rho$ , (B)  $C_4H_8$  的  $\Delta\rho$ , (C)  $H_3^+$  的 AdNDP 轨道, (D)  $Li_5^+$  的 AdNDP 轨道

一致确定它是两个硼原子与四个 H 原子成键所在平面垂直于两个硼原子及另外二个 H 原子所在平面, 见图 2, 并认为后者为两个三中心二电子键[10], 或者说是一个四中心四电子键[11]。

本题用 CCSD 方法(考虑电子相关)作全优化计算, 并作  $B_2H_6$  与两个  $BH_2$  基团、另外两个 H 原子的  $\Delta\rho$ 。进一步取其中的多中心键这平面截面的等值线, 见图 2(A)。这个图表明, 二 B 在多中心键架构中, 由一个  $BH_2$  基团单电子 p 型轨道演化成两个近似  $sp^3$  型杂化轨道, 用上了原本存在空轨道, 去形成多中心键。图 2(A)正是历来称为 H 桥键的具体电子形象根据。但作为一种多中心键, 不必一定囿于 B、H 有连线那样的桥键, 而是三中心吸引共同的键电子而已。

用  $BH_2$  分子片来作  $\Delta\rho$ , 一方面可以将 B-H 键的电子变化抵消掉, 只显示多中心键。另一方面, 两个  $BH_2$  分子片按  $B_2H_6$  中的坐标安排, 二 B 的单电子轨道本应是相互指向的。如果 B、B 之间成键, 那么它们之间电子密度就会明显增加。现在 B、B 之间有明显的电子密度减少, 表明 B、B 之间没有形成一个电子配对的正常的共价键, 而是二 B 各自分化成了两个  $sp^3$  型杂化轨道去成键。但从现在 B、B 之间的距离看, 它恰好在 B-B 正常键的长度, 这是多中心键以及超共轭的结果。

从总体来看, 全空间的电子在二 B 二 H 围成的四中心的中间聚集, 四中心所围成的菱形空间就是成键区, 这似乎可以看作是一个四中心四电子键[11]。

$B_2H_6$  的 MO7, 见图 2(B)。这里中间的青色表达了四中心原子对电子的吸引, 所以它们是同一个相位的。同时也表明了这个多中心键体系与另外四个通常的 B-H 键是相互排斥的, 它们是反相位的。

$B_2H_6$  的 MO5, 见图 2(C)。它明确地表明这个四中心是由两个三中心键组成的, 而且这两个三中心键是相位是完全相反的, 是相互排斥的, 这里表达了两个 3c2e 键的键电子的排斥。和分子中所有键一样, 对于邻近的键, 有的 MO 会表明它们的 MO 是相位相符在一起的, 因为这一方的原子也会吸引对方的电子, 表明它们之间是有引力的。另有的 MO 会表明它们的 MO 是反相位在一起的, 因为这一方的键上的配对电子会排斥对方的键上配对电子, 表明它们之间是相互排斥的。分子的结构正是这吸引和排斥的平衡, 对立的统一。

MO5 表明两个三中心键是反相位、独立存在的, 一个三中心键共享两个电子, 它们之间像通常两个邻近键那样有相互作用, 既有同相位 MO7, 又有反相位 MO5。

还可以用 AdNDP 方法寻找对应多中心键的 AdNDP 轨道, 得到两个简并的 3 中心 2 电子键(3c2e), 其中一个见图 2(D), 等值面取值 0.21, 它展现了这个 3c2e 键的大致的共享电子的成键区。此图表明三中心共享中央电子, 是这种形式意义上的氢桥。

### 3.3. 三硼烷 $B_3H_9$

三硼烷  $B_3H_9$  是另一个多中心键例子[12]。用 MP2 进行计算, 优化的结构见图 3(A)。

三个 B 形成一个等边三元环, 但相互并未成键, 所形成的三个 BHB 是各自独立的三中心键。图中

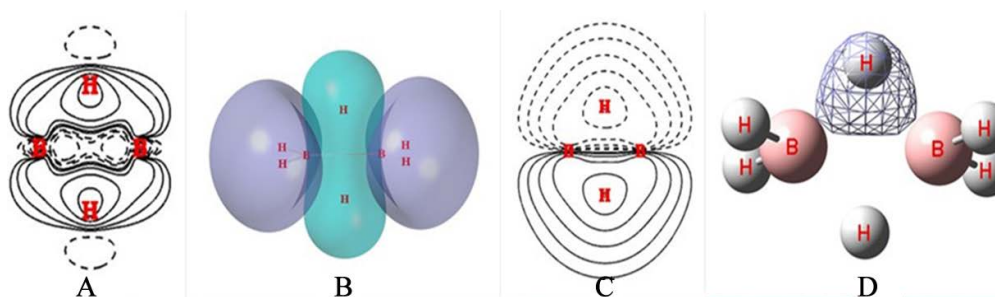
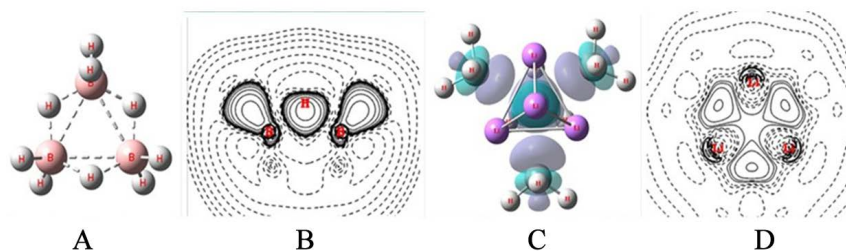


Figure 2. (A)  $\Delta\rho$  of  $B_2H_6$ , (B) MO7 of  $B_2H_6$ , (C) MO5 of  $B_2H_6$ , (D) AdNDP of  $B_2H_6$

图 2. (A)  $B_2H_6$  的  $\Delta\rho$ , (B)  $B_2H_6$  的 MO7, (C)  $B_2H_6$  的 MO5, (D)  $B_2H_6$  的 AdNDP 轨道



**Figure 3.** (A) Structure of B<sub>3</sub>H<sub>9</sub>, (B)  $\Delta\rho$  of B<sub>3</sub>H<sub>9</sub>, (C)  $\Delta\rho$  of Li<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, (D) Section contours of  $\Delta\rho$  of Li<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

**图 3.** (A) B<sub>3</sub>H<sub>9</sub> 的结构, (B) B<sub>3</sub>H<sub>9</sub> 的  $\Delta\rho$ , (C) Li<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的  $\Delta\rho$ , (D) Li<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的  $\Delta\rho$  之截面等值线

虚线只表示原子之间的关连, 不代表键。这三个三中心键的平面与三个 B 不在同一个平面, 其中两个三中心键折向平面上, 二面角为  $20^\circ$ , 另一个三中心键折向平面下, 二面角为  $-29^\circ$ 。

作了全分子对各原子的  $\Delta\rho$  后, 可以对任一个 BHB 三中心键的平面作等值线图, 见图 3(B)。此图中心部分表明了 H 的 s 轨道受二 B 的吸引向二 B 的中央方向变形、延伸, 与二 B 的带半个电子的轨道形成 2 电子共享。而此图两边的部分表明了 BH<sub>2</sub> 所成的键, 虽然 H 因有小的夹角不在这个平面, 但它们的键电子还是被截取到了。更重要的是, 在这个 BHB 三中心键, BH 并不是电子连贯增加形成所谓桥键脉络, 而是刚好相反中间出现电子密度减少的断痕。这断痕正是三中心键与邻近的正常 BH 键电子相互排斥、相应波函数反相位叠加的结果。这个图没有出现 B-B 键的痕迹, 如果有 B-B 键, 在这个键脊上电子会是增加的。如果真有 B-B 键存在的话, 那 B 就没有轨道去与 H 共享电子了。

这里的 BHB 三中心键, 只是这三中心原子在中央共享 H 的 s 电子和两 B 的各半个电子, 只能说是这种形式意义上的氢桥。

### 3.4. 四聚甲基锂 Li(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

四聚甲基锂 Li<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 例子[13]。它是个缺电子的具有多中心键的金属有机化合物。用 MP2 计算, 只看四聚甲基锂电子密度  $\rho$ , 与分子片 Li<sub>4</sub> 的  $\rho$  和 4 个 CH<sub>3</sub> 分子片的  $\rho$  的  $\Delta\rho$ , 这里只看到甲基单电子的变化形象, 见图 3(C), 紫色为  $\rho$  的增加区, 青色为  $\rho$  的减少区。

这个图可以看到 4 个 CH<sub>3</sub> 的单电子指向、移向 Li<sub>4</sub> 四面体的 4 个面, 这是甲基单电子从内嵌到脱颖而出走向配位的形象, 其它价键没有电子变化。图中有一个 CH<sub>3</sub> 在底部不能看见, 但这使得另三个很明晰。为了使图像清晰, 等值面取值  $\pm 0.01$ 。

图 3(C) 清晰地表明, 是 CH<sub>3</sub> 的单电子移向 Li<sub>4</sub> 四面体的 4 个面形成配位, 形成了四个四中心键。但是表面看 C 的电负性远大于 Li, 它的单电子如何会受吸引去配位呢?

从甲基单电子直指的一个三 Li 围成的正三角, 看看 Li 在 Li<sub>4</sub> 四面体中的电负性变化。作在 Li<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的  $\Delta\rho$  中的三 Li 围成的正三角这个截面的等值线图, 见图 3(D)。此图 Li-Li 之间有明显的电子向键中间聚集, 这使得 Li 处的电子明显减少, 电负性增加。同时又看到, 由于键电子之间的排斥, Li 的电负性又过于小, 键中间聚集的电子向外远离 Li-Li 键轴, 进一步使得 Li 原子裸露, Li 原子在环内裸露, Li 此处电负性大增, 环中心重新聚集了电子, 这使得 Li<sub>4</sub> 紧密地聚集在一起, 并且使得三 Li 围成的正三角面具有很强的吸电子能力, 可以接受甲基单电子来共享。从图 3(D) 还可以看到, 三 Li 围成的正三角中央虽也有电子增加, 但仍是密度增值的最低处, 不是三中心键。从图 3(C) 还可以看到, 由于 Li<sub>4</sub> 有电子四面来配位, Li<sub>4</sub> 中心电子减少, 即此处吸引电子的能力相对于 Li<sub>4</sub> 有所下降。

## 4. 再谈多中心键的概念

一方面我们认识到各种化学键有着统一的本质, 概念需要升华、扩大, 提出化学键是原子(基团)共享



成键区的电子产生结合力。另一方面，对于多中心键作为一个独立的键种，又应该严格界定。定义多中心键是三个或者三个以上原子(基团)共享电子而产生结合力。由于历史的缘故，原子被称为“多中心”了，其实共享的电子才是中心，本文只好称之为中央，外围是三个或者三个以上原子(基团)。但我们现在仍然称为多中心键，其意自明。外围的原子(基团)之间成键与否、成键多少，并没有规定。

由于多中心键至今有各种定义和理解，且常常是广义的，所以对于多中心键的讨论，在列举了上面的一些多中心键典型的例子之后，这节却还要讨论哪些不应属于多中心键，只是表面上的多中心。

判断分子中是否有多中心键，不外乎两个原则：

第一、当然是上述多中心键的定义：三个及以上原子形成的多中心键，核心是由其中有的原子提供带非键电子轨道、有的提供空轨道，从而融合了这些轨道来共享电子。

第二、看是否必须让多中心键概念扩大去包容。三个及以上原子成键，当它们是两两成键( $\sigma$ 键、 $\pi$ 键等)，并且用两两成键以及它们之间效应(诱导效应、共轭效应、 $\sigma$ -超共轭等)完全可以解释分子，又没有多余的非键电子或空轨道另外交盖融合时，不必纳入多中心键，或说是不必让多中心键的概念扩大到这些分子。多中心键只是多原子共享电子的一个键种，不是一种特殊的效应，不要把额外的性质都加入其中。

围成多中心的原子它们之间的已经成键的电子并不是多中心键的共享电子，它们各自作为键电子相互之间是有排斥力的，它们会分属于不同的 MO，是正交的，不会混在一起作为多中心键的共享电子。

多中心键涉及到的原子有的是所谓缺电子的，也即是存在无电子占据的空轨道。空轨道表征着一种潜在吸引电子、接受电子成键的能力，以及它的方位范畴，是没有电子占据的客观存在的核势场。

但是像上面说的  $\text{Li}_4$  这样的四面体，它的中部虽然有电子聚集，这电子却是四个 Li-Li 键的电子向内布居电子叠加的结果，还是属于四个 Li-Li 键的，不能算是四中心键。

#### 4.1. 为什么 $\sigma$ -超共轭本身不构成多中心键

本来，与  $\text{H}_3^+$  这个三中心键最好对照应是  $\text{C}_3\text{H}_6$ ， $\text{C}_3\text{H}_6$  所围成的空间，三 C 都没有向围成的空间提供电子或空轨道，它应不是一个三中心键。但是  $\text{C}_3\text{H}_6$  与组成它的原子的  $\Delta\rho$ ，其中央虽然是密度的低谷却仍然为微微增加的正值。原来  $\text{C}_3\text{H}_6$  是一个  $\sigma$ -超共轭体系，这在历史上早已有研究的了[14][15]。

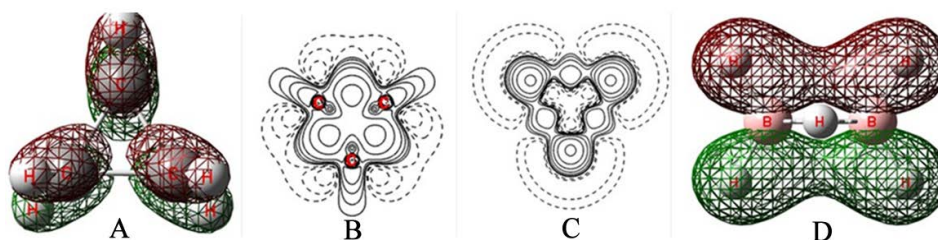
波函数  $\psi$  和电子密度  $\rho$  是用来接近真实地反映、描述电子在核势场空间的客观状态、分布的。任何原子、分子的化学存在和性质，都必定会有体系的波函数  $\psi$  和电子密度  $\rho$  为之反映、对应，对于简单分子，这种对应还可以是简单明晰的。

图 4(A) 是  $\text{C}_3\text{H}_6$  的 MO7 的形象：每个分子片 HCH 上的两个  $\sigma$ -CH 键是反相位的，它与苯的 C 上的 p 型轨道相类似，表明这两个  $\sigma$  键电子之间是相互排斥的，但三个 HCH 却相互之间形成同相位共轭，像苯上 C 的 p 型轨道那样共轭。此图等值面取值 0.09，如果取值再小一点，上下正负值是分别连成一个整体的，像苯的 p 型轨道连成一体一样。因为是  $\sigma$ -键构成的共轭，故称之为  $\sigma$ -超共轭，具有  $\sigma$ -芳香性。 $\text{C}_3\text{H}_6$  是  $\sigma, \sigma$ -超共轭。

用 CCSD 方法分别计算， $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  的 C-C 键长 1.5334， $\sigma$ -超共轭的  $\text{C}_3\text{H}_6$  中缩短至 1.5128，非  $\sigma$ -超共轭(反芳香性)的  $\text{C}_4\text{H}_8$  中键电子排斥撑长至 1.5593。

然而这个  $\sigma$ -超共轭的  $\text{C}_3\text{H}_6$  是否会形成多中心键呢？

图 4(B) 是  $\text{C}_3\text{H}_6$  在分子平面的电子密度  $\Delta\rho$  截面等值线图。这个图像通过了三个 HCH 的电子密度的截面，从而截去了 HCH 的电子分布，只剩下三个 C 成键电子。此图按通常初始等值线图时，三 C 的中央也是分布了少许电子的，因为  $\sigma$ -超共轭拉拢了三 C 的成键，电荷也弥漫覆盖到中央了。但三 C 的中央却仍是电子密度相对较小处，没有构成三中心键。而对于三中心键  $\text{H}_3^+$  电子密度  $\rho$  的 AdNDP 图像，即图 1(C)， $\text{H}_3^+$  的中央却是电子密度最大处。



**Figure 4.** (A)  $\sigma$ -hyper conjugative of  $C_3H_6$ , (B)  $\Delta\rho$  of  $C_3H_6$ , (C) Section of  $\Delta\rho$  of  $C_3H_6$ , (D)  $\sigma$ -hyper conjugative of  $B_2H_6$   
**图 4.** (A)  $C_3H_6$  的  $\sigma$ -超共轭, (B)  $C_3H_6$  的  $\Delta\rho$ , (C)  $C_3H_6$  的  $\Delta\rho$  截面, (D)  $B_2H_6$  的  $\sigma$ -超共轭

用 CCSD 方法优化计算  $C_3H_6$  与各原子的  $\Delta\rho$ , 在分子平面上方约 0.8 Bohr 处作  $\Delta\rho$  截面等值线图, 见图 4(C)。这时只观察三个  $CH_2$  的  $\sigma$ -超共轭构成  $C_3H_6$  前后  $\sigma$ -超共轭的  $\rho$  的变化, 此时截到的主要只是  $\sigma$ -超共轭上瓣的部位, 而基本离开了 C-C 键的电子内容。此图表明, 虽然电子在 C-C 的上方的中间是增加的, 表明形成了  $\sigma$ -超共轭。然而三 C 的  $\sigma$ -超共轭围成的中央却是电子减少的, 不构成多中心键。

此时, 当逐步提高等值线初始值时, 电子收缩向各个中心原子, 这样就不构成多中心键, 见图 4(A)。而电子收缩到多中心的中央才是多中心键。这是多中心键电子成键关系的动态判据。

文献[16]研究了二硼烷  $B_2H_6$  的  $\sigma$ -芳香性。其实分子中两个相对的  $BH_2$  分子片它们也构成  $\sigma$ -超共轭, 就像是两个平行的 p 轨道形成共轭一样。两个  $BH_2$  使分子具有芳香性的  $\sigma$ -超共轭, 在分子的 MO6 就有它们的表征, 见图 4(D), 等值面取 0.05。只是这个  $BH_2$  的  $\sigma$ -超共轭所在的平面与那两个三中心键的平面是垂直的, 是正交的, 是不同 MO,  $BH_2$  的  $\sigma$ -超共轭不属于三中心键。

$CH_2$ 、 $BH_2$  这样的分子片部件, 还可以与共轭  $\pi$  键对叠起来成为  $\sigma,\pi$ -超共轭, 图 5(A)是用 MP2 方法优化计算的自由基  $CH_2=CH-CH_2$  的 MO8 图像, 它反映了自由基处的  $CH_2$  与  $C=C$  的  $\pi$  键相位相符的  $\sigma,\pi$ -超共轭形象。由于有超共轭, 自由基处的 C-C 单键由 1.49869 缩短至 1.47873 了。

但是, 这种链状  $\sigma,\pi$ -超共轭已经有足够的价键关系来说明了, 并不需要用多中心键来概括它。

当然它还有 MO5 图像, 主要描写  $C=C$  的  $\pi$  键以及这个键与自由基处的  $CH_2$  的排斥。有超共轭吸引又有排斥, 就是这样对立的统一。

像图 4(A)的  $C_3H_6$  的 MO7 的  $\sigma$  超共轭吸引形象, 其实  $C_4H_8$  也有, 但  $CH_2$ 、 $BH_2$  这样的分子片之间也有相互排斥的一面, 还有许多 MO 在表达着排斥, 如果吸引占上风, 就是  $\sigma$ -超共轭, 有可测的  $\sigma$ -芳香性, 如  $C_3H_6$ 。如果排斥占上风, 就不构成  $\sigma$ -超共轭, 如  $C_4H_8$ 。

$\sigma$ -超共轭以及具有  $\sigma$ -芳香性, 是键与键之间的关系、效应。而多中心键只是一个单一的键, 它本身没有  $\sigma$ -超共轭以及  $\sigma$ -芳香性的问题。

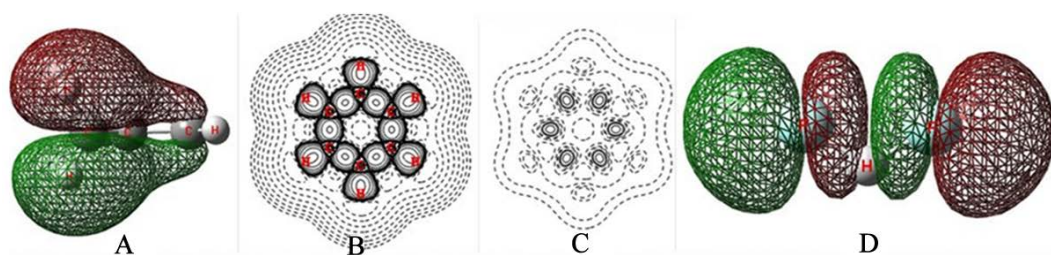
构成多中心键的原子之间可能还另外形成  $\sigma$ -超共轭, 但这是多中心键之外、同时存在的两桩事, 它们处在不同的相互正交的 MO, 如  $B_2H_6$  中, 两个三中心键是 MO5、MO7, 而两个  $BH_2$  形成的  $\sigma$ -超共轭是 MO6, 它们是正交的。

## 4.2. 为什么苯分子不构成多中心键

苯分子, 6 个 C 形成 6 个  $\sigma$  键和 6 个共轭  $\pi$  键。这里是否有 6 中心键呢?

用 MP2 方法优化计算的苯分子。用苯分子与组成它的各个原子作  $\Delta\rho$ , 取苯分子截面作等值线图, 见图 5(B)。这个图鲜明地展现了 6 个 C-C 键和 6 个 C-H 键电子在键间增加的情况。同时也鲜明地展现了在 6 个 C-C 键电子相互之间强烈排斥的情况下, 6 个 C 所围成的环中央电子密度明显减少成为负值区。

这里只有 C-C 键和 C-H 键之间的电子增量, 它们都是典型的  $\sigma$  键。没有在环中央电子增加的 6 中心键, 也没有必要认定这里有一个 6 中心键, 这里只是一个形式上的 6 中心。



**Figure 5.** (A)  $\sigma, \pi$ -hyper conjugative of  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ , (B)  $\sigma-\Delta\rho$  of  $\text{C}_6\text{H}_6$ , (C)  $\pi-\Delta\rho$  of  $\text{C}_6\text{H}_6$ , (D) MO10 of  $(\text{FHF})^{-1}$   
**图 5.** (A)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$  的  $\sigma$ -超共轭, (B)  $\text{C}_6\text{H}_6$  的  $\sigma-\Delta\rho$ , (C)  $\text{C}_6\text{H}_6$  的  $\pi-\Delta\rho$ , (D)  $(\text{FHF})^{-1}$  的 MO10

再看苯的 6 个共轭  $\pi$  键是否形成了多中心键呢? 在上面苯分子的  $\Delta\rho$  平面的上方约 1.5 Bohr 处, 作一个平行于苯平面截面的等值线图, 见图 5(C)。

图 5(C) 因为远离 6C 平面, C 未标出, 可参照图 5(B) 定 C 的位置。此图表明, 在垂直于苯平面 6 个 p 轨道共轭时原子之间因 p 轨道重叠电子增加了, 而 6 个共轭  $\pi$  键之间也会相互排斥, 以至于 6 个共轭  $\pi$  键所围成的中央电子是减少的, 这里不存在中央电子增加的 6 中心键, 也没有必要认定这里有一个 6 中心键, 这里只是一个形式上的 6 中心。

这里, 苯分子, 6 个  $\sigma$  键和 6 个共轭  $\pi$  键, 就足以说明体系的成键性质了, 无需将多中心键概念扩充至此, 在这个体系没有什么新的性质需要用多中心键才能概括出来。

### 4.3. 为什么多中心键没有 $\sigma$ 和 $\pi$ 的内容和形式

双原子生成的  $\sigma$  键是圆柱状的, 多中心键从多个中心来共享同一电子, 自然就不会再有  $\sigma$  圆柱状的。即使是  $\sigma$  键演化成为多中心键, 如  $\text{H}_3^+$  可以认为是  $\sigma$  键分子  $\text{H}_2$  与  $\text{H}^+$  生成的, 但这时已经没有  $\sigma$  键了。

而三个以及更多原子直线、折线两两成  $\sigma$  键, 如果没有缺电子空轨和非键电子, 它们并不构成多中心键。比如分子  $(\text{F}-\text{H}-\text{F})^{-1}$ , 这里是否为三中心键呢? 无论从 MO 看还是从 AdNDP 的图形看, 它们既有二 F-H 的相位相同的图形, 似乎是一个三中心键, 但还有二 F-H 的相位相反的图形, 说明两个 F-H 键是独立的, 二键之间的键电子是相互排斥的, 这在多中心键中是不会有。图 5(D) 是  $(\text{F}-\text{H}-\text{F})^{-1}$  用 CCSD 计算的结果, 它的 MO10 二 F-H 键反相位。在  $(\text{F}-\text{H}-\text{F})^{-1}$  中, 各种电子的关系以及成键都可以用双中心键以及它们之间的作用说明白, 不需要多中心键的概念。

但  $\pi$  键似乎也会参加构成多中心键, 这里情形如何呢? 可以算算相关的例子具体看一看。

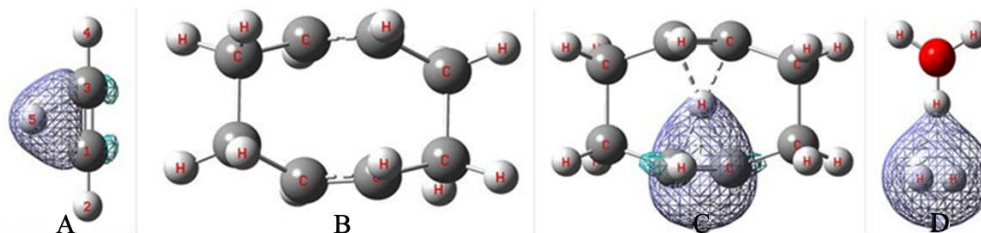
例如乙炔和  $\text{H}^+$  生成的三中心键, 用 CCSD 方法, 它的三中心键的 AdNDP 结果见图 6(A)。计算表明, 原来乙炔的  $\text{C}\equiv\text{C}$  三键键长为 1.20774, 在三中心键中这个键变长至 1.22975 了。从图细看,  $\text{H}^+$  是 s 型球形空轨道, 它是从  $\pi$  键的端头成键的,  $\pi$  键端头分开、还原成为两个 p 型轨道与  $\text{H}^+$  的 s 相迎成为三中心键, 这一个  $\pi$  键被分解了, 还原出的两个 p 型轨道重新杂化, 其大瓣奔向  $\text{H}^+$ 。

此例虽然分解了一个  $\pi$  键, 但是键长伸长还不是很多, 因为新生成的三中心键又拉住了它们。表面看起来是一个  $\pi$  键参与成键, 实际是  $\pi$  键分化为两个 p 型轨道用端头去成键, 此处已谈不上  $\pi$  键了。分化的一个  $\pi$  键, 还剩一个双键。

再看一个 1,5-环辛二烯(COD)与  $\text{H}^+$  构成的两个三中心键例子。 $\text{H}^+$  是 s 型球形空轨道, 如果去与  $\pi$  键并列叠加、共套驾轡, 由于对称性不同、正交, 不能组合成键。

先用 MP2 优化计算 1,5-环辛二烯, 是一个椅式构型, 见图 6(B)。用同样方法优化计算 1,5-环辛二烯内嵌  $\text{H}^+$ , 它的两个三中心键的其中一个 AdNDP 结果见图 6(C)。从图细看, 这里的  $\pi$  键也是分化为两个 p 型轨道并用大的瓣头去成键, 这里已经没有真实意义上的  $\pi$  键了, 这从分化为两个 p 型轨道的另一个





**Figure 6.** (A) AdNDP of  $\text{HC}\equiv\text{CH}\dots\text{H}^+$ , (B) Structure of COD, (C) AdNDP of  $\text{COD}\dots\text{H}^+$ , (D) AdNDP of  $[\text{H}_3\text{OH}_2]^+$   
**图 6.** (A)  $\text{HC}\equiv\text{CH}\dots\text{H}^+$  的 AdNDP 轨道, (B) COD 的结构, (C)  $\text{COD}\dots\text{H}^+$  的 AdNDP 图, (D)  $[\text{H}_3\text{OH}_2]^+$  的 AdNDP 图

小的瓣看得更明显。1,5-环辛二烯的双键原来长 1.34567, 与  $\text{H}^+$  构成的两个三中心键之后键长伸长至 1.37625 了, 三中心键还拉住了键长不使过分伸长。只是  $\text{H}^+$  一下子要生成两个三中心键, 吸电子能力有所减弱, 再加上环内电子排斥较大, 电子被排斥得有些向环外了。

回头再看图 6(B), 1,5-环辛二烯, 从二烯上四 C 所连的 H 的取向看, 四 C 上构成  $\pi$  键的 p 型轨道原本就平伏在四 C 所构成的平面, p 型轨道的一瓣两两相交相吸, 环辛二烯不是一个大圆环, 而是一个椅状。二烯相距 2.55631, 而另外环上两端 C 相距 3.76776。这时  $\pi$  键键长为 1.34567, 而  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  中  $\pi$  键键长为 1.33892, 环辛二烯中已稍微变长,  $\pi$  键已微有削弱。

无论是由  $\sigma$  键或者是  $\pi$  键一旦演化成为的多中心键, 已经没有  $\sigma$  键或者是  $\pi$  键的内容了, 不宜再说是  $\sigma$  或者是  $\pi$  多中心键了。

#### 4.4. 链状分子不构成多中心键

三个以及更多原子直线或者折线成键的链状分子, 如果没有另外的未成键的带电子的轨道和空轨道在一起成键, 它们已经是两两分别成键各自共享各自的键电子的, 不构成多中心键。

当在一个分子体系中存在多中心键时, 比如  $(\text{H}_3\text{OH}_2)^+$ , 它的三中心键的 AdNDP 见图 6(D)。不要因为有了这一个三中心键, 就把整个分子体系都说成多中心键。其实这个三中心键和其它各键都是独立存在又相互影响的。

### 5. 结论

第一、化学键的品种之一多中心键, 它的本质仍然是构成多中心键的原子共同对成键区的电子共享产生结合力, 形成了化学键。

第二、多中心键应该严格定义。一些分子中原子之间已经分别两两成键( $\sigma$  键、 $\pi$  键等), 以及这些键之间还有相互作用、效应关系(诱导效应、共轭效应、超共轭等), 体系成键关系明确, 没有需要用多中心键才能概括的内容, 不必归纳入多中心键。

### 致 谢

本文的计算由北京科音研究中心的卢天博士提供计算资源, 并对此研究工作进行了讨论, 特此致谢!

### 参考文献

- [1] Levine, I.N., 著. 量子化学[M]. 宁世光, 余敬曾, 刘尚长, 译. 北京: 人民教育出版社, 1981.
- [2] 周光耀. 化学键的量子化学研究(一) [J]. 物理化学进展, 2018, 7(1): 9-18.
- [3] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A.V., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egi-

- di, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, Jr., J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M.J., Heyd, J.J., Brothers, E.N., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T.A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A.P., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J.B. and Fox, D.J. (2016) Gaussian 16, Revision A. 03. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [4] Lu, T. and Chen, F.W. (2012) Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, **33**, 580-592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
- [5] 王紫薇. 高压下铍 - 氢和氯 - 氢化合物的结构与物性[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2015.
- [6] Chai, J.-D. and Head-Gordon, M. (2008) Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom-Atom Dispersion Corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10**, 6615-6620. <https://doi.org/10.1039/b810189b>
- [7] Zubarev, D.Y. and Boldyrev, A.I. (2008) Developing Paradigms of Chemical Bonding: Adaptive Natural Density Partitioning. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, **10**, 5207-5217. <https://doi.org/10.1039/b804083d>
- [8] Grimme, S. (2006) Semiempirical Hybrid Density Functional with Perturbative Second-Order Correlation. *The Journal of Chemical Physics*, **124**, Article ID: 034108. <https://doi.org/10.1063/1.2148954>
- [9] Weht, R.O., Kohanoff, J., Estrin, D.A. and Chakravarty, C. (1998) An *Ab Initio* Path Integral Monte Carlo Simulation Method for Molecules and Clusters: Application to  $\text{Li}^4$  and  $\text{Li}^{5+}$ . *Journal of Chemical Physics*, **108**, 8848-8858. <https://doi.org/10.1063/1.476331>
- [10] King, R.B. (2003) Metal Cluster Topology. 21. Sigma Aromaticity in Triangular Metal Carbonyl Clusters. *Inorganica Chimica Acta*, **350**, 126-130. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)01501-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01501-3)
- [11] 阎世英, 马美仲, 朱正和.  $\text{B}_2\text{H}_6$  分子的几何构型[J]. 物理学报, 2005(54): 3106-3110.
- [12] 武海顺, 潘道喙, 周伟良.  $\text{B}_3\text{H}_7$  和  $\text{B}_3\text{H}_9$  分子中多中心键的研究[J]. 南京理工大学学报, 1994(3): 1-6.
- [13] 刘亨, 杜奇石, 孙玉彬, 王树青. 四聚甲基锂  $\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$  的电子结构的量子化学研究[J]. 天津师范大学学报(自然科学版), 2004, 24(2): 9-11.
- [14] Cremer, D. (1988) Pros and Cons of  $\sigma$ -Aromaticity. *Tetrahedron*, **44**, 7427-7457. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)86238-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)86238-4)
- [15] Dewar, M.J.S. and Pettit, R. (1954) A Molecular-Orbital Theory of Organic Chemistry. Part VII. The Additivity of Bond Energies in Unconjugated Systems. *Journal of the Chemical Society*, **74**, 1625-1634. <https://doi.org/10.1039/jr9540001625>
- [16] 陈姝璇, 陈秀梅, 吕鑫. 乙硼烷及其同系物的  $\sigma$  芳香性[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2016, 55(3): 305-308.

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2168-6122, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [japc@hanspub.org](mailto:japc@hanspub.org)