

多中心分子原子杂化方式的判断

四川省成都市新都第一中学 610500 李大勤

准确判断中心原子的杂化方式,对于认识分子的空间构型、深层次理解分子的性质至关重要,相关文献介绍了很多判断中心原子杂化方式的有用方法,但主要集中于单中心分子,对多中心分子中心原子的杂化方式却很少有人提及。为此,笔者对多中心分子中心原子的杂化方式从三个方面展开分析和讨论。

一、价层电子对互斥理论

价层电子对互斥理论认为“分子的立体构型是中心原子‘价层电子对’相互排斥的结果”,价层电子对包括 σ 键电子和孤电子对。

中心原子的价层电子对数与杂化方式之间有表 1 所示的对应关系。

表 1

类别	对应关系					
中心原子的价层电子对数	2	3	4	5	6	7
中心原子的杂化方式	sp	sp ²	sp ³	sp ³ d	sp ³ d ²	sp ³ d ³

对多中心分子:某中心原子的 σ 键电子对数等于与该中心原子结合的原子或原子团数目,孤电子对数 $= (a - xb) / 2$,式中 a 为该中心原子的价电子数, x 为与该中心原子结合的原子或原子

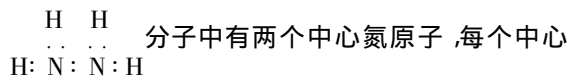
团数目 b 为与该中心原子结合的原子或原子团达到稳定结构所需电子数。

1. 根据分子式进行判断

以过氧化氢为例:从过氧化氢的分子式可知, H_2O_2 有两个中心氧原子,每个氧原子分别与 H 和羟基相连 σ 键电子对数为 2,由于氢原子和羟基达到稳定结构均需要 1 个电子,每个中心氧原子的孤电子对数 $= (6 - 1 \times 1 - 1 \times 1) / 2 = 2$,每个中心氧原子均有 4 对价层电子对,均采用 sp³杂化。

2. 根据电子式进行判断

以胍为例:从胍分子的电子式可知,



分子中有两个中心氮原子,每个中心氮原子价层电子对数均为 4,因此,两个氮原子均采用 sp³杂化。

3. 根据结构简式进行判断

以乙醇为例:从乙醇的结构简式可知, CH_3CH_2OH 的中心原子为碳原子和氧原子,甲基 C 分别与 3 个 H 和 1 个羟亚甲基($-CH_2OH$)相连 σ 键电子对数为 4,每个 H 和 $-CH_2OH$ 达到稳

►得到 1.6g 固体;向上述滤液中加足量 $BaCl_2$ 溶液,得到 4.66g 不溶于盐酸的沉淀。由此可知原溶液中()。

- A. 至少存在 5 种离子
- B. Cl^- 一定存在,且 $c(Cl^-) \geq 0.4 \text{ mol/L}$
- C. SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 一定存在, Cl^- 可能不存在
- D. CO_3^{2-} 、 Al^{3+} 一定不存在, K^+ 可能存在

分析 加入过量 NaOH 溶液,加热,得到 0.02mol 气体,说明溶液中存在 NH_4^+ ,其为 0.02mol;同时产生红褐色沉淀,为 $Fe(OH)_3$,灼烧后得到 1.6g Fe_2O_3 ,为 0.01mol,说明溶液中存在 0.02mol Fe^{3+} 。由于 CO_3^{2-} 与 Fe^{3+} 之间会发生双水解反应,故 CO_3^{2-} 不能存在。加足量 $BaCl_2$ 溶

液,得到 4.66g 不溶于盐酸的沉淀,此沉淀应为 $BaSO_4$,为 0.02mol,说明溶液中存在 0.02mol SO_4^{2-} 。 NH_4^+ 和 Fe^{3+} 所带的正电荷为 $0.02 \text{ mol} + 0.02 \text{ mol} \times 3 = 0.08 \text{ mol}$,而 SO_4^{2-} 所带的负电荷为 $0.02 \text{ mol} \times 2 = 0.04 \text{ mol} < 0.08 \text{ mol}$,说明溶液中还存在阴离子,从题给信息来看,只能为 Cl^- ,而 Al^{3+} 和 K^+ 不能确定,故溶液中至少存在 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Fe^{3+} ,可能存在 Al^{3+} 和 K^+ ,一定不存在 CO_3^{2-} ,因此 $c(Cl^-) \geq 0.4 \text{ mol/L}$ 。选择 B。

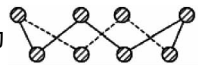
知识点拨 本题从定性和定量两个方面考查离子共存,训练强化元素和电荷守恒的应用。

(收稿日期:2014-05-20)

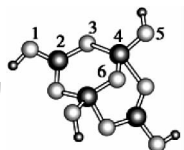
定结构均需要1个电子,甲基碳原子的孤电子对数为 $(4 - 3 \times 1 - 1 \times 1) / 2 = 0$;亚甲基C连有2个H、1个甲基和1个羟基, σ 键电子对数为4,氢原子、甲基和羟基达到稳定结构均需要1个电子,亚甲基碳原子的孤电子对数为 $(4 - 2 \times 1 - 1 \times 1 - 1 \times 1) / 2 = 0$;O分别与H和乙基相连, σ 键电子对数为2,氢原子和乙基达到稳定结构只需1个电子,氧原子的孤电子对数为 $(6 - 1 \times 1 - 1 \times 1) / 2 = 2$ 。乙醇分子中各中心原子的价层电子对数均为4,均采取 sp^3 杂化。

2012年山东理综32(4)节选:甲醇(CH_3OH)分子内碳原子采用什么杂化方式?在甲醇分子中,碳原子分别与3个氢原子和一个羟基相连, σ 键电子对数为4,孤电子对数为 $(4 - 3 \times 1 - 1 \times 1) / 2 = 0$,价层电子对数为4,采用 sp^3 杂化。

4. 根据结构式进行判断

2012年新课标全国卷37(1):已知S单质的常见形式为 S_8 ,其环状结构为。则硫原子采用什么杂化方式?从 S_8 的环状结构可知,每个硫原子含有2对 σ 键电子对,硫原子剩余的4个价电子形成2对孤电子对,每个硫原子的价层电子对数均为4,均采用 sp^3 杂化。

2012年福建理综30(4):硼砂是含结晶水的四硼酸钠,其阴离子 X^{m-} (含B、O、H三种元素)

的球棍模型为。在 X^{m-} 中,硼原子

采用什么杂化方式?由球棍模型可以看出,大黑球为硼原子,灰球为氧原子,小黑球为氢原子。2号硼原子含有3对 σ 键电子对,孤电子对为0,价层电子对数为3,采取 sp^2 杂化;4号硼原子含有4对 σ 键电子对,孤电子对为0,价层电子对数为4,采取 sp^3 杂化。

二、p-p π 键

1. p-p π 键与中心原子的杂化

在分子中,如果中心原子形成了1个p-p π 键,必然采取 sp^2 杂化;如果中心原子形成了2个p-p π 键,必然采取sp杂化。原因是中心原子的杂化轨道与其他原子轨道间通常只能形成 σ 键,

p轨道只有保持相互平行才能有效形成p-p π 键,成键的2个p轨道不能参与杂化。如果中心原子形成了1个p-p π 键,说明中心原子有1个p轨道未参与杂化,参与杂化的轨道为1个s轨道和2个p轨道,杂化方式为 sp^2 ;如果中心原子形成了2个p-p π 键,说明中心原子有两个p轨道未参与杂化,参与杂化的轨道只能是一个s轨道和1个p轨道,杂化方式只能为sp。

2. 根据分子式进行判断

(1) 计算p-p π 键个数的方法

分子的共价键总数 = (达到稳定结构所需电子总数 - 价电子总数) / 2, p-p π 键数目 = 共价键总数 - σ 键数目。原因是原子通过共用电子对形成分子时,达到稀有气体结构差多少个电子,就应共用多少对电子,即形成多少个共价键。如果形成的共价键为单键,那么全为 σ 键;如果形成的共价键为双键,那么一个为 σ 键,另一个为 π 键;如果形成的共价键为三键,那么一个为 σ 键,另外两个为 π 键。

(2) 实例:已知 N_5^+ 离子呈V字型排列,问 N_5^+ 离子中氮原子采取什么杂化方式?

解析 N_5^+ 达到稳定结构需要 $5 \times 8 = 40$ 个电子, N_5^+ 的价电子总数为 $5 \times 5 - 1 = 24$, N_5^+ 的共价键总数为 $(40 - 24) / 2 = 8$ 。因为 N_5^+ 中氮原子间可形成4个 σ 键,所以p-p π 键为4个, N_5^+ 可能结构为 $N=N=N=N=N^+$ 或 $N \equiv N-N-N \equiv N^+$ 。如果为 $N=N=N=N=N^+$,那么每个中心氮原子均含有两个p-p π 键,3个中心氮原子均采取 sp 杂化, N_5^+ 为直线型结构,与 N_5^+ 离子呈V字型排列不吻合;如果为 $N \equiv N-N-N \equiv N^+$,那么处于中间位置的氮原子有2对 σ 键电子对,2对孤电子对,价层电子对数为4,采取 sp^3 杂化,而该氮原子紧邻的2个中心氮原子均含有2个p-p π 键,均采取sp杂化,与 N_5^+ 离子呈V字型排列吻合。

3. 根据结构简式进行判断

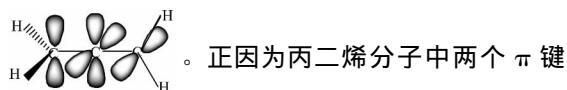
比如乙炔:从乙炔的结构简式可知,在 $CH \equiv CH$ 中每个碳原子有2个p-p π 键,2个碳原子均采取sp杂化。

2010年新课标全国卷37(3)节选:在碳酸二甲酯分子中,碳原子采用什么杂化方式?由碳酸

二甲酯的结构简式可知,在 $CH_3O-C(=O)-OCH_3$ 分

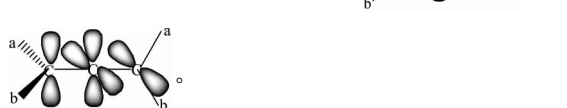
子中, 甲基碳原子含有 4 对 σ 键电子对, 孤电子对为 0, 价层电子对数为 4, 采取 sp^3 杂化; 碳酸碳原子含有 1 个 $p-p\pi$ 键, 采取 sp^2 杂化。

又如丙二烯: 从丙二烯的结构简式可知, 在 $CH_2=C=CH_2$ 中, 两端的碳原子各有 1 个 $p-p\pi$ 键, 这两个碳原子均采取 sp^2 杂化, 中间碳原子上有两个 $p-p\pi$ 键, 采取 sp 杂化。由丙二烯分子中碳原子的杂化方式可知, 中间碳原子上还有 2 个没有杂化的且含有 1 个单电子的 p 轨道, 这两个 p 轨道相互垂直且均垂直于 sp 杂化轨道, 两端的碳原子各有一个没有杂化的且含有 1 个单电子的 p 轨道, 该 p 轨道垂直于 sp^2 杂化轨道。这些没有杂化的 p 轨道相互重叠, 形成了 2 个 π 键, 这两个 π 键所在的平面相互垂直, 图示为:

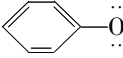


正因为丙二烯分子中两个 π 键所在的平面相互垂直, 才导致丙二烯型分子 $C_{ab}=C=C_{ab}$ (a, b 是不同的原子或原子团) 出现了

如下两种手性异构体:



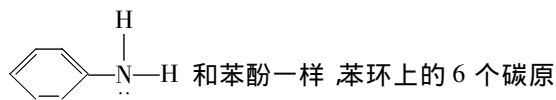
三、 $p-\pi$ 共轭

以苯酚为例: 根据苯酚的 Lewis 结构, 在  中每个碳原子含有一个 $p-p\pi$ 键, 6 个碳原子均采取 sp^2 杂化; 氧原子有 4 对价层电子对, 按照价层电子对互斥理论, 氧原子应采取 sp^3 杂化, 但氧原子与含有大 π 键的苯环直接相连, 如果氧原子采取 sp^2 杂化, 氧原子上未杂化的且含有孤电子对的 p 轨道就会和苯环上的大 π 键之间发生 $p-\pi$ 共轭, 氧原子上的电子云向苯环转移, 从而使苯酚中的 $O-H$ 键比醇中的 $O-H$ 键更易断键。苯酚的酸性实验证明, 氧原子采取 sp^2 杂化更符合实际。

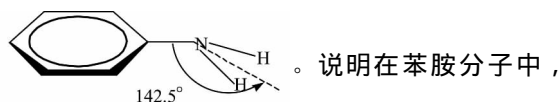
又如乙酸: 根据乙酸的结构简式, CH_3COOH 分子中甲基碳原子有 4 对价层电子对, 按照价层电子对互斥理论, 应采取 sp^3 杂化; 羧基碳含有一个 $p-p\pi$ 键, 应采取 sp^2 杂化; 氧原子的杂化方式有两种可能: (1) 由于氧原子的价层电子对数为 4,

按照价层电子对互斥理论, 应采取 sp^3 杂化, (2) 由于氧原子和含有 π 键的羧基直接相连, 氧原子上的孤对电子会与羧基上的 π 键发生 $p-\pi$ 共轭, 氧原子应采取 sp^2 杂化。如果氧原子采取 sp^2 杂化, 那么氧原子上的孤对电子必然与羧基上的 π 键将发生 $p-\pi$ 共轭, 共轭的结果导致羧基中两个碳氧键的键长相等。X 光衍射实验证明: 在一元羧酸中, 两个碳氧键的键长分别为 123pm 和 136pm; 因此, 氧原子应采取 sp^3 杂化。

再如苯胺: 根据苯胺 Lewis 结构,



和苯酚一样, 苯环上的 6 个碳原子均采取 sp^2 杂化, 每个碳原子没有杂化的 p 轨道相互重叠形成大 π 键, 氮原子有两种可能的杂化方式: (1) 由于氮原子有 4 对价层电子对, 按照价层电子对互斥理论, 氮原子应采取 sp^3 杂化, (2) 由于氮原子和苯环直接相连, 氮原子上的孤对电子会与苯环上的大 π 键之间发生 $p-\pi$ 共轭, 氮原子应采取 sp^2 杂化。如果氮原子采取 sp^3 杂化, 那么 $\angle H-N-H$ 应接近 $109^\circ 28'$ (孤电子对对成键电子对的排斥作用比成键电子对之间的排斥作用强); 如果氮原子采取 sp^2 杂化, 发生 $p-\pi$ 共轭会促使苯胺分子中所有原子在同一平面上, $\angle H-N-H$ 应等于 120° 。实验证明: 苯胺分子中 $\angle H-N-H$ 为 113.9° , 苯环平面与 $-NH_2$ 中三个原子所在平面之间的夹角为 142.5° , 结构图示为



说明在苯胺分子中, 氮原子的杂化状态在 sp^3 与 sp^2 之间。

根据上面的讨论和分析, 在判断多中心原子的杂化方式时, 如果告诉了中心原子 $p-p\pi$ 键的数目, 可根据 $p-p\pi$ 键数目直接判断; 如果不知道中心原子的 $p-p\pi$ 键数目, 可根据价层电子对互斥理论进行判断; 在运用价层电子对互斥理论进行判断时, 如果中心原子含有孤对 p 电子, 且和中心原子直接相连的原子上有 π 键或大 π 键, 则应考虑发生 $p-\pi$ 共轭的可能, 究竟能否发生 $p-\pi$ 共轭, 应根据结构参数和分子的性质进行综合判断。

(收稿日期: 2014-02-27)