

共价键的类型按成键方式可分为 σ 键和 π 键。大 π 键作为 π 键概念的延伸与拓展，常见于信息题中。由三个或三个以上的原子形成的 π 键，在多原子分子或离子中，如有相互平行的 p 轨道，它们连贯重叠在一起构成一个整体，p 电子在多个原子间运动形成 π 型化学键，这种不局限在两个原子之间的 π 键称为离域 π 键或共轭大 π 键，简称大 π 键，大 π 键具有特殊的稳定性。



共价键的分类

按电子对是否偏移分为：极性共价键和非极性共价键；按照共用电子对的数目分为：单键，双键，叁键；按照电子云的重叠方式： σ 键和 π 键。



定域和离域

定域键：我们学过的 σ 键和 π 键通常被称为定域键，因为这些价电子活动范围局限在两个原子间。但是有些化合物或离子中的电子不仅仅局限于两个原子之间，而是在参加成键的多个原子形成的分子或离子骨架中运动，这种化学键被称为离域键。如果这些电子来自 p 轨道，则这些电子所形成的是 π 键。



什么是离域 π 键

在一个平面形的多原子分子中，如果相邻原子有垂直于分子平面的、对称性一致的、未参与杂化轨道的原子轨道，那么这些轨道可以相互重叠，形成多中心 π 键。这种多中心 π 键又称为“共轭 π 键”或“离域 π 键”，简称“大 π 键”。

大 π 键的形成条件：

(1)所有参与离域 π 键的原子都必须在同一平面内,即连接这些原子的中心原子只能采取 sp 或 sp^2 杂化;

(2)所有参与离域键的原子都必须提供一个或两个相互平行的 p 轨道;

(3)根据泡利不相容原理,参与离域 π 键的 p 轨道上的电子数必须小于 2 倍的 p 轨道数。

大 π 键对分子性质有一定的影响。

(1)使分子稳定性增加。苯有离域 π 键,苯的离域 π 键表示为 π_6^6 。它平均分布在六个碳原子上,所以苯分子中每个碳碳键的键长和键能是相等的,既不是单键,也不是双键,使苯环具有特殊的稳定性,这是与烯烃不同的。所以苯的化学性质显现为芳香烃的性质,不易发生加成和氧化反应,易发生取代反应。再如 BF_3 中 π_4^6 ,因而能稳定单独存在,但与其化学式相似的 $AlCl_3$,由于 Al 的原子半径较大,不容易形成大 π 键,故气态一般以双聚体 Al_2Cl_6 形成存在。

(2)酸碱性改变。苯酚之所以具有弱酸性,是因为苯酚中存在 π_7^8 ,类似地, $RCOOH$ 酸性比 ROH 强,是因为 $RCOO^-$ 中含有 π_3^4 。

(3)导热导电性。离域 π 键的电子可在整个离域键的范围内运动,石墨形成很大的离域键,是它能导电的原因。从石墨剥离出的石墨烯,成键情况与石墨相似,构成石墨烯的碳原子在 $2s$ 、 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道上形成杂化轨道,并与相邻的碳原子形成 σ 键,键角为 120° ,这种结构特别稳定,且每个碳原子的 $2p_z$ 轨道上剩余一个电子,可以通过电子离域的形式形成大 π 键。离域的电子在晶体中还可以自由运动,这就使石墨烯具有与石墨等其他纳米材料不具备的特性,例如表面积大、质量轻、导热性能好、能耐高温,可做润滑剂。

大 π 键的符号和表示方法。离域 π 键符号可用 π_n^m 表示。其中 m 为平行的 p 轨道数(即参与形成大 π 键的原子数), n 为平行 p 轨道里的电子数。上述符号可读为“ m 原子 n 电子大 π 键”。



离域 π 键的例析

sp^3 杂化时 3 个方向的 np 轨道全部用于杂化,没有额外的 p 轨道垂直平面,无法形成大 π 键,故只有采用 sp^2 杂化或 sp 杂化的原子可以形成大 π 键。

(1) CO_2 中的大 π 键。在 CO_2 分子中,中心碳原子除了以 sp 杂化轨道分别与两个氧原子形成两个 σ 键外, C 原子还剩余 2 个 p 轨道和 2 个 p 电子,它们都与键轴垂直,满足了大 π 键的形成条件,各组轨道中的电子在整个分子间运动,而不是局限与某两个原子之间的运动,故在 CO_2 分子中存在大 π 键。

(2)苯(C_6H_6)中的大 π 键。苯分子中碳原子 sp^2 杂化形成 σ 键后, 6 个邻近的碳原子各含有垂直于该平面未参与杂化的 p 轨道,它们相互平行,所以在 6 个碳原子内形成了多轨道多电子的大 π 键。

(3) SO_3 分子结构中的大 π 键。在 SO_3 分子中,中心硫原子采取 sp^2 杂化, 1 个 S 原子与 3 个 O 原子在同一平面上。未参与杂化的 p 轨道垂直于该平面,端位的 O 原子与 S 原子形成 σ 键,又因为 O 原子 p 能级上的 3 个轨道相互垂直,所以会有一个轨道垂直于该平面,这样一个 S 原子与相邻的 3 个 O 原子都提供一个相互平行且垂直于该平面的 p 轨道,所以 SO_3 分子中存在大 π 键。

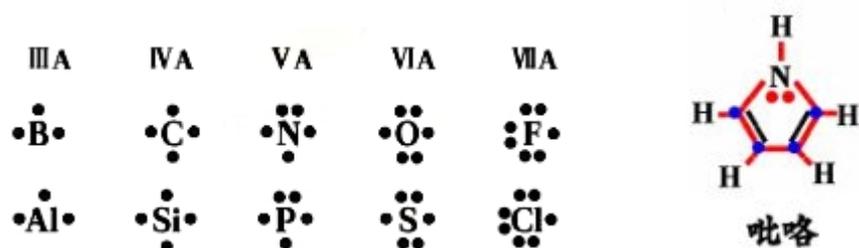
(4)苯乙烯中的大 π 键。在苯乙烯分子中,所有 C 原子均采用 sp^2 杂化,每个碳原子都有未参与杂化的 p 轨道,它们相互平行且都垂直于杂化轨道所在的平面,所以 8 个碳原子形成了大 π 键。

(5)石墨中的大 π 键。石墨是由碳原子构成的六边形平面网状结构，其中 C 原子以 sp^2 杂化轨道与邻近的 3 个 C 原子形成无限的六边形平面网状结构。每个 C 原子还有 1 个与碳环平面垂直的未杂化的 p 轨道，并含有 1 个未成对电子，因此能够形成大 π 键。正是由于电子可以在整个六边形平面的网状结构中运动，因此石墨的大 π 键具有金属键的性质，这就是石墨的沿层的平行方向导电性强的原因。



求大 π 键电子数

所谓“电子式法”，即结合原子的电子式，分析原子在形成 σ 键后，剩余的价电子，从而确定参与形成大 π 键的电子数。下面以吡咯为例，分析其中的大 π 键。为了方便，这里列出常见原子的电子式：



第 1 步，找出吡咯分子中所有的 σ 键，并明确形成这些 σ 键时，成键原子双方参与成键的价电子；

第 2 步，统计形成大 π 键的电子数。若原子在形成 σ 键后，只余 1 个单电子，则该电子参与形成大 π 键，如吡咯中的碳原子；若无单电子，则最多有一对孤对电子参与形成大 π 键，如吡咯中的氮原子。

故吡咯分子中参与形成大 π 键的电子总数为 $1 \times 4 + 2 = 6$ ，即形成的大 π 键为 π_5^6