



再 评 “共 振 论”

胡 盛 志

鲍林(L. Pauling)在本世纪卅年代初提出了化学结构理论中的共振论。四十年代虽有人提出异议,但以五十年代初对这个理论的批评最为激烈^[1]。1951年苏联科学院组织全苏讨论会批判共振论,并作出了相应的措施和决定。接着,1953年在我国化学界也进行了讨论。当时认为,共振论在学术上没有理论根据,哲学上属于马赫主义范畴,是化学中的一种唯心论和机械论。曾经预言,共振论之终被消灭只不过是时间的问题罢了。

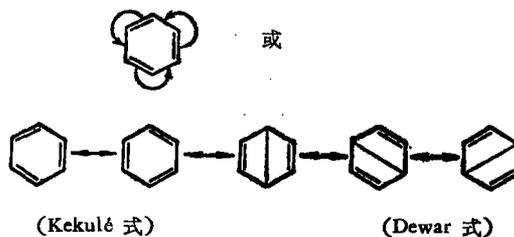
在共振论遭到抨击的过程中,共振论者对自己的观点作了某些修正和公开答辩^[2]。其后,尽管分子轨道理论逐步扩大其应用范围,共振论在化学结构理论中的领先地位已经改变,但也不可否认,在化学教学和科研中,特别是在有机化学领域,直接或间接应用共振论的情况仍然相当普遍。共振论至今尚未退出科学的历史午台。

1957年,毛主席提出了党的“百花齐放、百家争鸣”这一发展社会主义科学文化事业的正确方针,对于繁荣我国科学文化有着深远的意义。就在这时,以共振论为出发点的鲍林金属键理论在厦门大学进行了介绍^[3,a]。六十年代初,在上海和福建地区开始对共振论进行较为敞开思想和实事求是的讨论^[3b,c],但讨论没有持续下去。在“四人帮”破坏基础理论研究,形而上学猖獗、唯心主义盛行时期,共振论当然得不到应有的评价。现在,我们再对共振论提出一些初浅的看法,算是一孔之见,以求抛砖引玉,希望随后有更正确更深刻的评论参加进来。由于水平有限,错误与不当之处在所难免,望批评指正。

化 学 通 报

共振论是价键理论发展的 一个历史阶段

经近百年来化学实验经验的积累,分子中的价电子似可认为被定域在一定的化学键中。人们往往应用单键、双键等表示两个原子借助电子两两配对,从而把原子结合成为分子。例如,像甲烷一类的饱和烃,运动着的价电子虽不完全定域在两相邻原子之间,但价电子定域在键中这种形象的模拟而并非绝对真实的写照,基本反映出这类分子中的成键情况,所以一个分子可写出一个合理的价键结构式。事实上,在很多固体(例如金刚石型结构)中,价键定域模型也是很好的近似。但是,对于像苯这类不饱和的芳香烃,运动着的 π 电子则完全不定域而扩展到整个分子之中。在此情况下,将两原子间的单、双键等概念推广应用到这类分子时,办法之一就是提出电子“离域”,或分子的真实结构介于几个合理的价键结构式之间,即

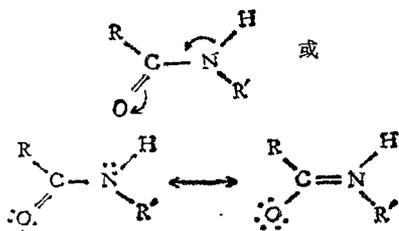


共振论就是讨论这种不能以一个经典价键结构式进行描述的分子,最后形成为化学结构理论中的一个学派的。它应用多个结构式描述分子的单一结构,认为苯分子的真实结构是这几个经典结构式的平均或杂化、或者说是“共振”于几个“共振结构式”之间。

· 1 (总 97) ·

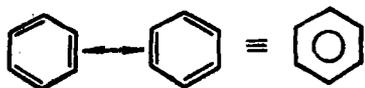
1979 年 第 2 期

上图中的双向箭头即“共振”之意。例如对于蛋白质的一个重要结构因素酰胺基，共振论认为，仅用一个普通经典结构式来描写是不够的，实际情况应该是：



我们认为，无论是将两原子间键“离域”，或者说几个价键结构式“共振”，其目的都是企图描述 π 电子的公共化行为，本质上都是从价键的定域近似模型出发，尽可能逼真地反映诸如苯的正六边形构型和化学稳定性——芳香性或酰胺基中 CN 键具有双键性质等等。这两种本质不同的不同表达，共振论反对者对“离域”表示默许，对于“共振”则坚决反对。长期以来，对于本系溯源于化学实践而提出的“共振”，有时是进行了错误的表达，有时则是作了歪曲的理解。五十年代初苏联凯德洛夫等认为共振论是把有机化学的理论还原为量子力学，“共振”概念是假借量子力学进行投机、曲解量子力学等等，这些都是不能同意的。

作为量子力学近似计算方法之一的线性组合变分法，其数学运算在形式上与经典力学谐振子共振的结果类似，“共振”一词本系从此借用过来。当选取对应于两个 Kekule' 式的波函数 ϕ_1 和 ϕ_2 作为线性组合的试探函数，那末，描述苯分子的波函数为 $\psi = a\phi_1 + b\phi_2$ ，系数 a 、 b 通过 ψ 对应于最低能量求得。实际上，两个 Kekule' 式对称相同且能量相等，所以 $a/b=1$ 。因此，在此近似下的最优波函数将是 ϕ_1 和 ϕ_2 的简单加和，于是共振论就把基态苯的结构近似地简称为在两个 Kekule' 式结构之间“共振”，形象表示为



由于苯的结构是在两个单、双键交替的经典结构式之间“共振”，因此六个键完全等同，其结构也可用一内划圆圈的六边形描写。当试探函数采用更多的数学项时，变分法告诉我们，从能量极小值求得的能量总是更低些。习惯上，人们说分子在更多的结构式之间“共振”，而分子愈趋于稳定或是“共振”赢得了能量。实际上，分子的结构是客观存在的，只不过用以描述的波函数随着试探函数的增加愈能反映客观实际而已。

可以认为，所谓分子系“共振”于经典结构式之间，仅是量子化学中价键近似法的一种形象化语言。与人们借用“轨道”、“自旋”等词汇形象化描述原子或分子中电子运动相似。我们知道，类比总不会是绝对切合的，在原子或分子中，根本无电子公转或自转可言，它们都不能作经典力学的理解，这里的量子力学“共振”同样如此。不随时间变化的定态与共振不相容，尽管共振论者曾给“共振”以具体的物理图像，但当概念已引起混乱后，他们已作了解释和申明。

但应指出，线性变分法和线性变分函数是有其深刻的含意和明显的近似性质的^[3, b]。无论价键结构在“共振”，或为了避免误会，说它们进行“杂化”、“杂成”，甚至说真实波函数是几个波函数的“状态”迭加，看来都是从确与所讨论分子的结构有一定关联的结构式出发，由参与组合的波函数在一些特定的区域产生较大程度的电子云重迭，从而逐步向真实的电子云分布接近，这正是从简单片面的认识到比较正确比较全面的认识的深化过程，应该说是合理的可取的。

事实上，相应于经典结构式的直观模型为线性变分法提供重要的数学项。对共轭烃与芳香烃已作出很多近似计算，其结果与实验符合得很好。比定量计算或许更重要的是应用这些简单的直观模型作各种预言的可能性。鲍林承认^[2, c]，共振论只是借助量子力学基本原理有价值和有效指导而已。他早就提醒人们，依靠量子力学的准确计算所涉及的问题还很有限，强调化学必须重视实践和经验。我们认为，这是

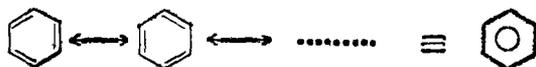
一种求实的态度。

从苯的计算知道,随着选取的试探函数增加,计算得到的能量是递降的。且多用一个 Kekule' 式计算时能量降低得很快,而增加三个 Dewar 式后能量确有降低,但又降低不多。这说明选取试探函数确实大有考究。选取符合一般价键规则,而又基本满足“共振条件”的经典结构式——共振结构,将较快地接近真实状态,极大地减少我们计算的工作量,这证明共振结构式必定在不同程度上反映分子中电子云分布。

所谓“共振条件”,与 LCAO 法所要求的条件相似。因为基本上不满足诸如能量相近,构型相同以及电子配对数目相等的结构式,其波函数不会产生有效的组合。从而限制了结构式的数目,为推广价键法探讨复杂分子的结构问题,提供了为数不多(有时再加上物理知识和化学经验作进一步挑选)的直观模型。共振论所要继承的是化学家们熟知的单、双键等传统概念,然后向化学特别是有机化学领域作直观外推。共振论为什么在实践上往往是相当成功的原因,已可从分子轨道理论得到相当好的说明^[4a]。

国外化学教科书中不乏有关共振论的介绍。在阐述中,不仅正面介绍理论的内容和应用,同时也正视理论的不足之处,^[5a] 这种做法可资借鉴。我们认为,吸取共振论的正确内容,重视经典结构式的作用,并不像有些人所说的那样,过去共振论得以发展是因为善于推销,而现在还讨论它是犯了什么时代性的错误。

还是回到苯的结构。按照共振论,苯的结构可表示为



共振论可解释苯的物理化学性质。当然,两个 Kekule' 式是主要的,三个 Dewar 式是次要的,而它们比起下面的两个结构式又重要得多。因



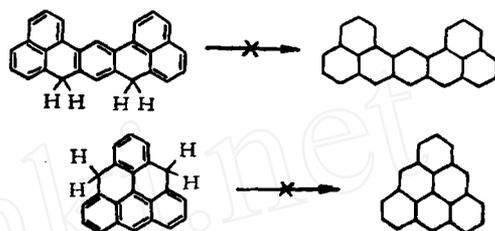
(Ladenburg 式)



(Hückel 式)

为它们虽满足价键规则,但是基本上不满足共振条件,六个 C 原子都不在平面内。因此,有机化学中至今尚未完全摆脱 Kekule' 式是有道理的。Dewar 式其实也不是平面分子,这点下面还会谈到。

如果一个分子无法写出一个经典结构式时,对于这种所谓“非 Kekule' 化合物”,当然不能进行“共振”之类的讨论。实验也确实证明,这类化合物比任何形式的 Kekule' 异构体活泼。企图合成它们的试验迄今均未成功,因为一旦形成就立即聚合。例如,二苯并 [op-uv]-5H, 7H-戊省和双氢非 Kekule' 苯型三角烯进行脱氢



只能获得高聚物^[4b,5a]。分子轨道理论虽可预言这类化合物的不稳定性,但从经典结构式的角度观察特别直观和简捷。因此,经典结构式不可轻视,共振论的合理内核或许就在这里。

问题在于仅用一个经典结构式对一个分子进行描述有时不够,共振论认为可采用两个或多个经典结构式参与讨论。共振论所维护的正是分子结构的单一性,突破的就是描写分子限用一个结构式的旧框框。布特列洛夫认为“实物在任何情况下只能有一个可能的及真正合理的式子”^[1b]。我们认为,分子结构是可认识的,但当前对它的认识还是近似的。那么,在现阶段上也就谈不上一个真正合理的结构式,能把各种分子中所存在的相互作用全部反映出来。

人们对客观事物的认识总不能一次完成。随着认识的深入而发展分子结构的描写方法势在必行。就在五十年代苏联抨击共振论时,也曾同意借助箭头描写键的等同性和原子间的相互影响,在原子上标记形式电荷,借助虚线描写键的平均化,甚至用两个或多个式子描写结构等^[1,c]。因此,用多个共振结构式描写一个分子无可非议,应该承认共振论是价键理论在发展

过程中极其自然的一个历史阶段。

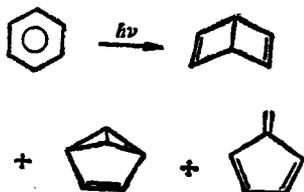
共振结构的真实性问题

选作线性变分法中的数学项所对应的共振结构,为那些符合价键规则而又基本满足“共振条件”的经典结构式所代表。这些经典结构式不是按照一定的规则和条件在纸面上划出来的虚构图形。正如前述,它们在不同程度上近似反映分子中的电子云分布,并不是毫无物理意义的。长期以来,共振结构式的真实成问题是争论的又一焦点,值得我们作一番分析。

首先应予肯定,量子力学“共振”不是分子中价电子或价键在共振结构式之间来回振荡,共振结构式并不代表基态分子的瞬时结构。鲍林在 1960 年说:“一种在两个或两个以上的价键结构之间发生共振的物质里,具备这些结构所赋予的构型和性质的分子是不存在的。共振杂化物的组成结构在这个意义上是没有真实性的”^[2,c]。但是,我们也要看到,这并不排斥当处于强有力的外界条件下,在受激发时或在化学反应过程中,分子有可能逼近某些共振结构式。苏联有的学者断然否定某些共振结构式在特定条件下呈现的必要和可能,不能不说是学术上的武断和思想上的狭隘。

诚然,在基态时,苯分子呈平面正六角形构型,六个 π 电子完全公共化。但在特殊情况下,这些 π 电子就有可能两两配对、形成非均匀化的电子云分布,这里不存在永远一成不变的僵硬东西。

众所周知,从 1962 年开始,一系列与 Dewar 式苯相似的化合物合成出来, Ladendurg 式苯和 Hückel 式苯也一一问世,极大地开扩了我们的眼界^[5,b]。这些苯的价键异构体都出自光化反应。例如,可从液苯直接转化为 Dewar 式苯、Hückel 式苯和富烯:



核磁共振谱测定这种偏离平面的 Dewar 式苯有四个烯氢,两个饱和氢的双环,我们可称它为 Dewar 式苯,因为它与 Dewar 在一个世纪前所考虑的苯的一种成键方式一致。此种具有张力的 Dewar 式苯(中间 C-C 单键具有异常的键长)相当稳定,对称性禁阻使它在室温下转化为苯缓慢。但无论如何,苯的离域结构和定域结构可以在一定条件下相互转换,已为丰富的实践所证明。我们认为,某些(而不是所有的)共振结构接近分子的激发态,这问题值得进一步探讨。

现在要问:可否从苯中分离出价键异构体呢?与鲍林早先的观点不同,我们认为没有可能。这并非一个实验技巧问题,而是量子力学“共振”与互变异构、价键异构本质不同,二者之间存在一条不可逾越的鸿沟。鲍林后来是这样讲的:“用不太严谨的说法,就是互变异构物是两种具有不同构型的分子的混合物;但在一种表现有电子共振的物质中,一般说来它的所有分子都具有相同的构型和结构”^[2,c]。可以说,

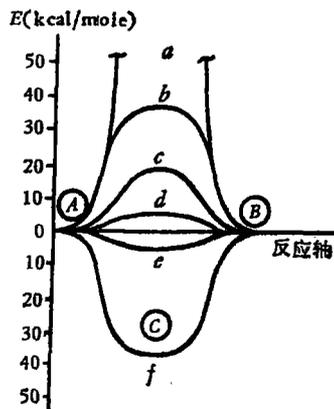
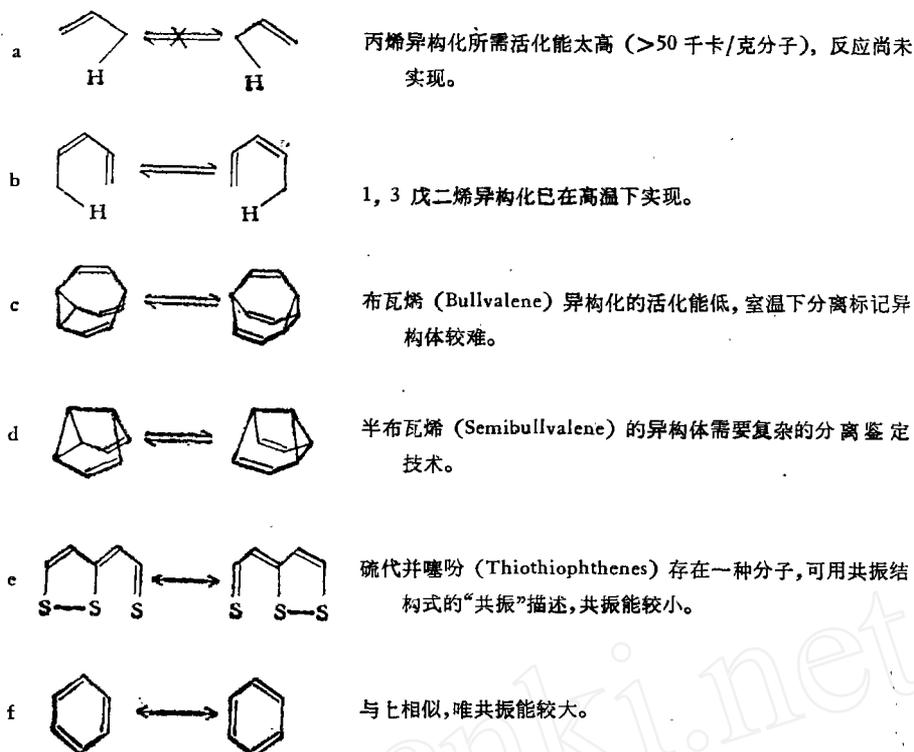


图 1

鲍林认为在量子力学“共振”的体系中,仍只一种分子客观存在。对此,拟借图 1^[5,a]予以说明。反应 a、b、c、d 表示异构,原则上可分离出异构体 A、B,反应具有正活化能。e、f 是“共振”,存在一种分子,可以共振结构式的“共振”描述,具有正共振能。

因此,异构是在真实分子间进行,反应要越过不稳定的中间过渡态。而在共振结构式之间



“共振”, 最终反映的是最低能量的真实分子 C。正活化能和正共振能之间是量变到质变的不连续过渡, 其间横跨着一条明显的分界线。

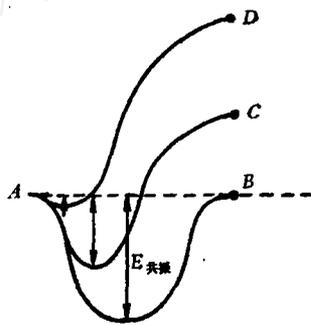
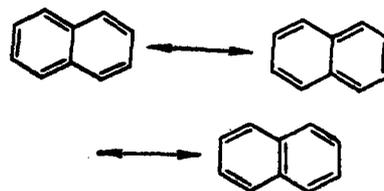


图 2

若多于两个共振结构式参与组合, 则能量相差悬殊的数学项因提供的共振能太小可予忽略, 这也可从图 2 得到了解。现在可以澄清又一个问题, 即基于电子配对的共振结构式的数目可能很大, 因而曲解共振论之所谓“简便”实则繁琐。其实, 共振论与一般价键法又有所不同, 它只顾及对共振能贡献大的主要项。例如, 苯主要考虑 Kekule' 式; 对于萘, 考虑以下三式就够了, 当然, 前两者的贡献相同而又有别于后者。



最后谈谈共振能这个问题。有意思的是, 这个最初由鲍林提出的概念, 一方面受到共振论反对者的批判, 另一方面又在继续被采用, 包括像 M. J.S 杜瓦这样尖锐批评共振论的量子化学家在内。共振能本是用来描述一些分子超出按指定的定域模型所予期的额外稳定性的。这种予先假定一个简单的物理模型, 然后回过头来对模型的近似程度进行估计, 作为一个对比的方法在科学上并不罕见。

例如, 量子化学中的轨道近似处理方法, 系将本是客观上相互联系电子, 先假想为彼此不相干的运动着, 从而建立单电子波函数以及原子轨道、分子轨道等概念。这种近似究竟具有多大可靠程度, 必须进一步研究组态相互作用问题。然后我们说, 组态的混合导致能级的

分裂。当不是在电子状态之间而是在振动状态之间发生相关,即“费米共振”。以上诸点均未引起任何责难和苛求,那么,价键理论中的共振稳定作用岂不是基于同样的性质吗^[6,a)]?

不过,也应指出,正如鲍林自己所强调的那样,共振论是比较简单的定性理论,大部分结果是从化学经验推论而出。现在看来,共振论的预见本领,就其深度和广度而言,都比不上飞跃发展的分子轨道理论。一个典型的例子就是利用共振稳定作用解释(CH)_n型平面碳环体系的“4n + 2规则”,共振论无能为力,它将作出错误的判断。

例如, (CH)_n 的最初几个分子为



根据苯的分析,共振论毫不含糊的预言环丁二烯和环辛四烯具有相当的共振能。只有自洽场分子轨道计算,才能得出环丁二烯和平面型环辛四烯具有负共振能,因此是反芳性的,与实验结果吻合^[6,b)]。

对待共振论应该一分为二

综上所述,共振能这个概念是有意义的,共振论具有科学的价值。然而,像任何一个处于一定历史条件下的学说一样,随着实验数据的积累和人们认识的深化,共振论具有局限性,而不是化学结构理论中的完美理论也是清楚的。因此,一分为二地对待共振论才是正确的态度。

不容否认,共振论通过共振结构式的直观模型和几何空间构型、共振能和原子半径等对比分析,在认识物质的结构和结构与性能的关系方面,确实把古典化学结构理论向前推进,曾在结构化学的历史上起过积极的作用。鲍林在1950年首次提出纤维状蛋白质分子以 α -螺旋体的形式排布,根据之一就是前面谈过的多肽链

中酰胺基CN键含有双键成分,活跃的思想随后为实验所证实。鲍林在结构化学上的一系列贡献是与他的“共振”概念分不开的。事实不得不承认价键理论和共振理论在化学发展中的影响。

我们知道,研究分子和固体结构一直存在着两种不同的近似处理方法。分子轨道理论采用分子轨道、能级和能带、布里渊区、费米能面等“物理语言”和概念,在解释物质的电磁性质和单个电子的行为如光谱等表现出优越性。价键理论采用的是成键电子、键长和键角、杂化和“共振”等可称之为“化学语言”和概念,与化学的经验和传统紧密相连,在解释分子的几何空间构型和电子的集体行为如键能的估算等比较实用。前者近年发展迅速,后者亦未过时。

因此,上述两种不同但又有联系的量子力学近似方法,本是相辅相成,相得益彰,共同促进结构化学的发展。当价键理论在计算方法上遇到困难并正在向前发展的时候,对已有的经验和概念感到不足的今天,对分子轨道理论随电子计算机的应用而迅猛发展,我们的有机化学家们是会认真学习的。但是,也要看到,化学结构理论终究是化学理论,化学工作者需要帮助他们天天思考化学问题的具体图象,时时需要能对分子的化学行为提供直接予见的直观模型。因此,在理想的理论建设过程中,在计算机技术还不能满足,或虽能满足但尚未掌握的情况下,在讨论一些分子结构问题时应用价键理论和共振论的正确方法还是可以的。自然科学中的不同学派和理论,实际上客观事物本性的近似反映,怎能人为的强求一律?像苏联过去那样,利用行政的力量,强制推行一种学派,禁封另一种学派,或者从一个学派出发,片面地反对另一个学派,无不有害于科学事业的发展。

勿庸赘述,对共振论学派在学术内容和哲学思想上出现的某些矛盾也不应忽视,正如我们不能因为共振论受到唯心主义的某些影响,就全盘否定共振论的科学意义一样。纵观历史,勇于创新的人,很多是不自觉应用辩证法的朴素唯物主义者。鲍林从提出共振论到公开答

辩的过程中,暴露出在理论和实践的关系、绝对真理和相对真理以及检验真理的标准等问题上的错误观点,像很多卓越的自然科学家在哲学思想上出现过矛盾一样,这没有什么不可理解。

毛主席在《论十大关系》中指出:“对外的科学、技术和文化,不加分析地一概排斥,和前面所说的对外的东西不加分析地一概照搬,都不是马克思主义的态度,都对我们的事业不利”。我们生长在毛泽东思想的故乡,有学习辩证唯物主义的极好条件,我们一定要坚持马列主义哲学对科学的指导,既要区别理论工作中的科学内容和哲学观点上的错误倾向,又要克服批判与继承关系上的形而上学与简单化的作法。我们的态度是,坚持真理,修正错误,虚心学习,团结战斗,尽快把我国化学理论研究和教学提高到一个新的水平,努力使其沿着正确的道路大步前进,并在祖国的四个现代化中作出贡献。

参 考 文 献

[1] (a) B. 凯德洛夫,“反对有机化学中的唯心论和机械



(上接第 34 页)

表 4 北京市地下水和自来水中的钙含量

水样地点	洼里	首钢	小汤山	沙河	光华	国棉厂	良中	自来水
电极法 (m/l)	1.46×10^{-3}	1.80×10^{-3}	1.06×10^{-3}	0.87×10^{-3}	1.17×10^{-3}	1.15×10^{-3}	3.85×10^{-3}	1.67×10^{-3}
化学法 (m/l)	1.42×10^{-3}	1.81×10^{-3}	1.05×10^{-3}	0.87×10^{-3}	1.16×10^{-3}	1.12×10^{-3}	3.95×10^{-3}	1.65×10^{-3}

表 5 电极法测定北京市自来水中钙的重现性 (同一次取样)

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	平均值
电极法 (m/l)	1.68×10^{-3}	1.70×10^{-3}	1.69×10^{-3}	1.69×10^{-3}	1.69×10^{-3}	1.62×10^{-3}	1.64×10^{-3}	1.67×10^{-3}
相对标准偏差	2 %							

参 考 文 献

- [1] J. W. Ross. *Science*, **156**, 1378 (1967).
 [2] G. J. Moody, R. B. Oke and J. D. R. Thomas, *Analyst*, **95**, 910 (1970).
 [3] G. H. Griffiths, G. J. Moody and J. D. R. Thomas. *Analyst*, **97**, 420 (1972).
 [4] J. Ruzicka, E. H. Hansan and J. Chr. Tjell, *Anal. Chim. Acta*, **67**, 155 (1973).
 [5] Orion Research, “Analytical Methods Guide”,

论”, 科学通报, **1952** (3), 119.

(b) M. H. 沙赫巴洛夫著,“化学哲学问题纲要”, 科学出版社, 第九、十章, 附录(1960).

(c) A. H. 切列宁等著,“有机化学中化学结构理论的状况”, 科学出版社 (1958).

[2] (a) G. W. Wheland, “Resonance in Organic Chemistry”, John Wiley & Sons, Inc., 608 (1955).

(b) L. Pauling, “现代结构化学(诺贝尔演讲)”, 化学译报, **3**(1), 1(1957).

(c) L. 鲍林著,“化学键的本质”, 上海科学技术出版社, 第六、十四章(1966).

[3] (a) 卢嘉锡, 科学进展, **1957** (1), 49.

(b) 卢嘉锡,“略谈有关共振论的一些问题”, 见1961年11月29日“文汇报”。

(c) 厦门大学学报(自然科学版), **8**(2), 176(1961).

[4] (a) M. J. S. 杜瓦著,“有机化学分子轨道理论”, 科学出版社, 297—302, (1977).

(b) 同上, 292页。

[5] (a) W. J. Le Nobel, “Highlights of Organic Chemistry”, Marcel Dekker, Inc., pp. 237—260 (1974).

(b) *ibid*, pp. 395—399, pp. 444—447.

[6] (a) F. A. 科顿著,“群论在化学中的应用”, 科学出版社, 171, (1975).

(b) 同上, 146页。

1977 Orion Research Incorporated Printed in U. S. A. (eight edition).

[6] G. J. 穆迪, J. D. R. 托马斯,“选择性离子敏感电极”, 科学出版社, 98(1975).

[7] Radiometer, “Instructions for F 2210 Ca and F2112 Ca, Calcium Ion Selectrodes”, Printed by Radiometer A/S, Copenhagen-Denmark.

[8] 黄子卿,“电解质溶液理论导论”, 科学出版社, 49, 1964.

[9] K. Srinivasan and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **41**, 1203 (1969).