



苏州大学

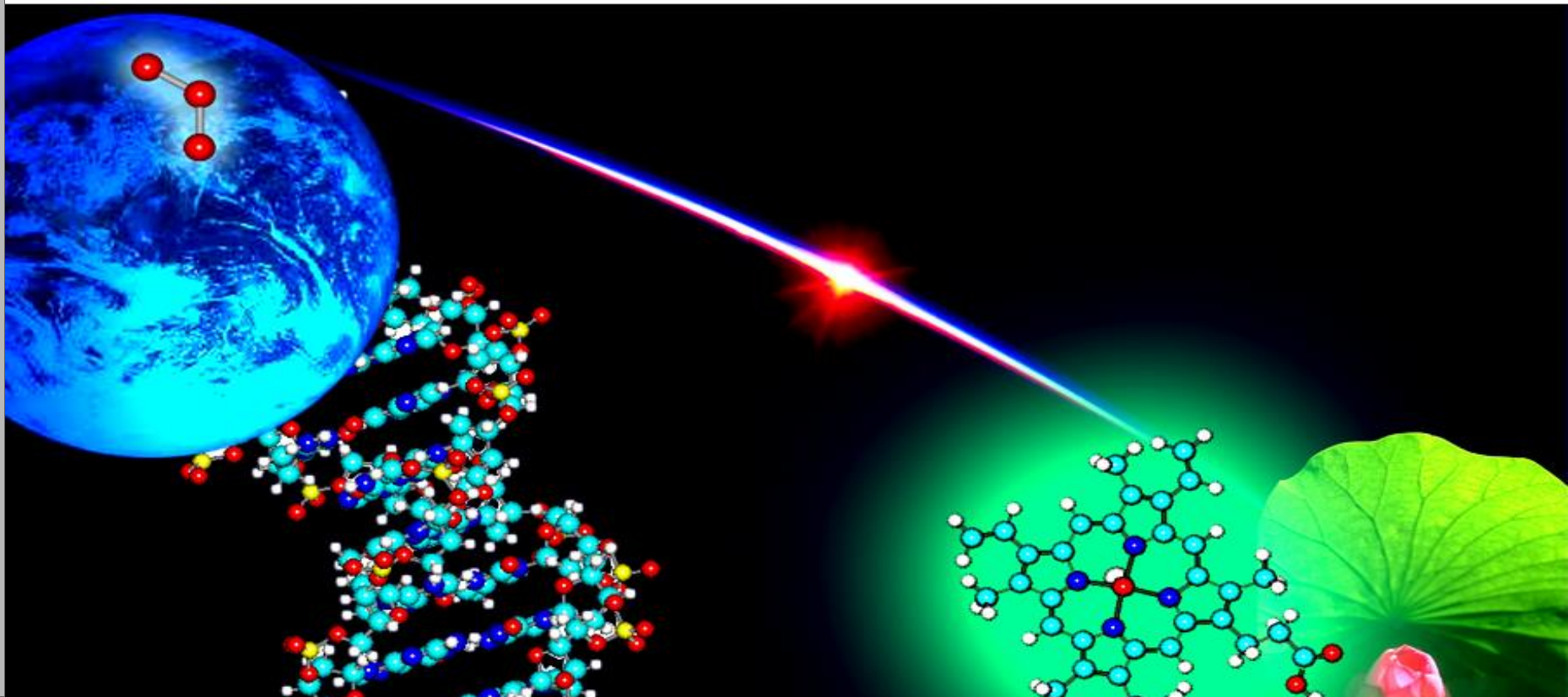
SOOCHOW UNIVERSITY

《结构化学》第五章

樊建芬

第五章 多原子分子结构与性质

Chapter 5 Structures and Properties of Polyatomic Molecules



§ 5.1 饱和分子的离域轨道和定域轨道

5.1.1 甲烷的离域、定域分子轨道

5.1.2 杂化轨道理论

§ 5.2 共轭分子结构与HMO法

5.2.1 HMO法概述

5.2.2 丁二烯的解

5.2.3 单环共轭多烯(C_nH_n)的解

5.2.4 分子图

5.2.5 离域 π 键形成的条件及分类

5.2.6 HMO法的局限性

§ 5.3 缺电子分子与多中心键



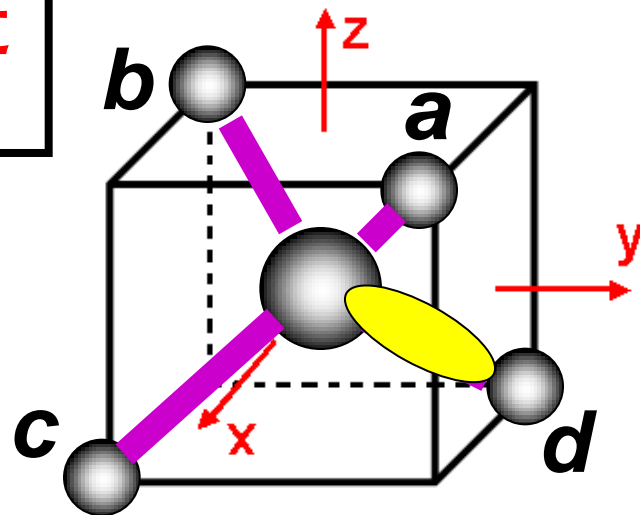


§ 5.1 饱和分子的离域轨道和定域轨道

电子在**整个**
分子内运动

电子在**化学键附近**
的区域内运动

例如：CH₄, 10e, 4个化学键



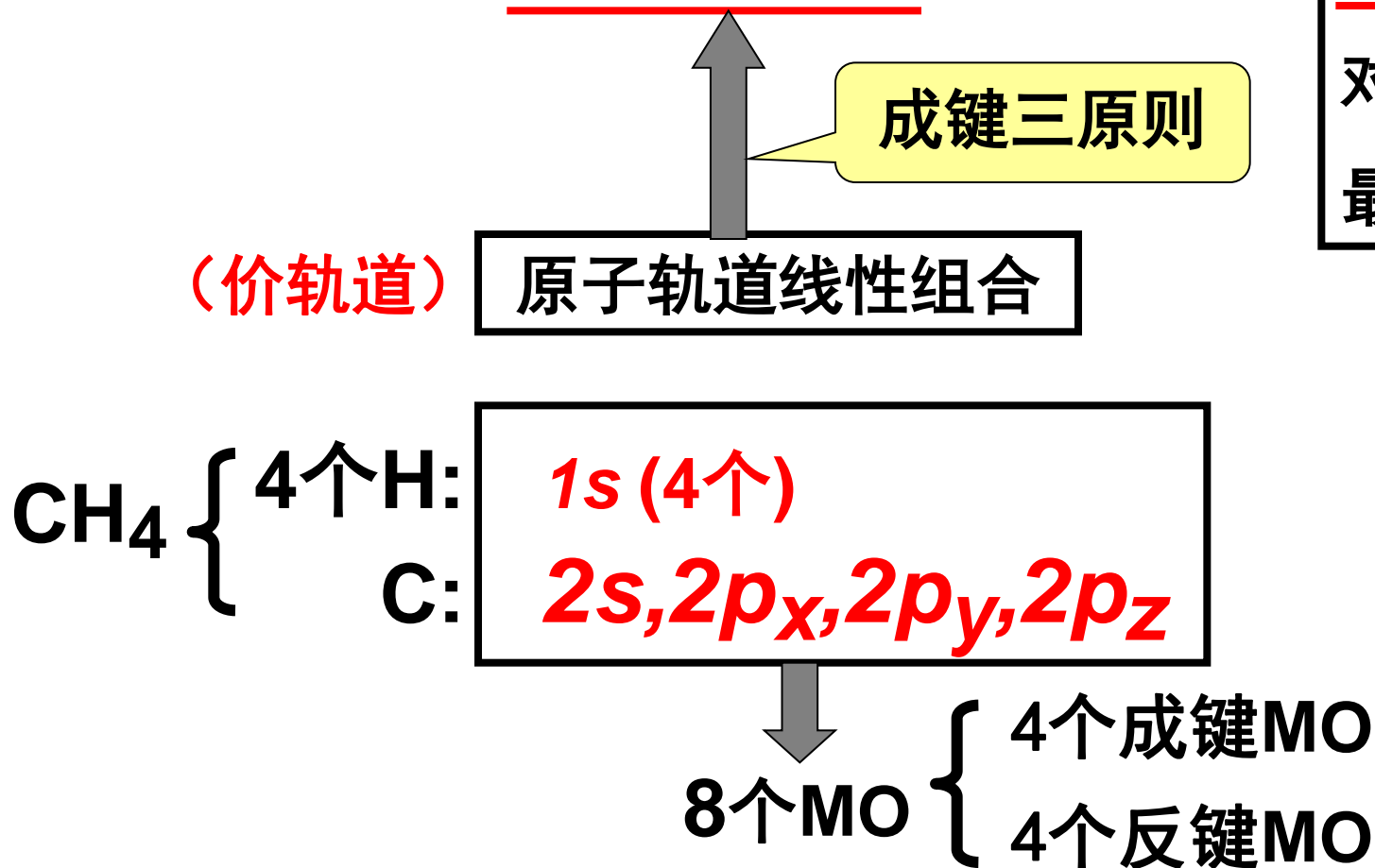
$$\Psi = c_1 \phi_{2s}^C + c_2 \left(\phi_{1s}^{Ha} + \phi_{1s}^{Hb} + \phi_{1s}^{Hc} + \phi_{1s}^{Hd} \right) \quad \text{离域MO (多中心)}$$

$$\Psi' = c'_1 \left(\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C \right) + c'_2 \phi_{1s}^{Hd} \quad \text{定域MO (二中心)}$$



5.1.1 甲烷的离域、定域分子轨道

5.1.1.1 甲烷的离域分子轨道



能量相近

对称性匹配

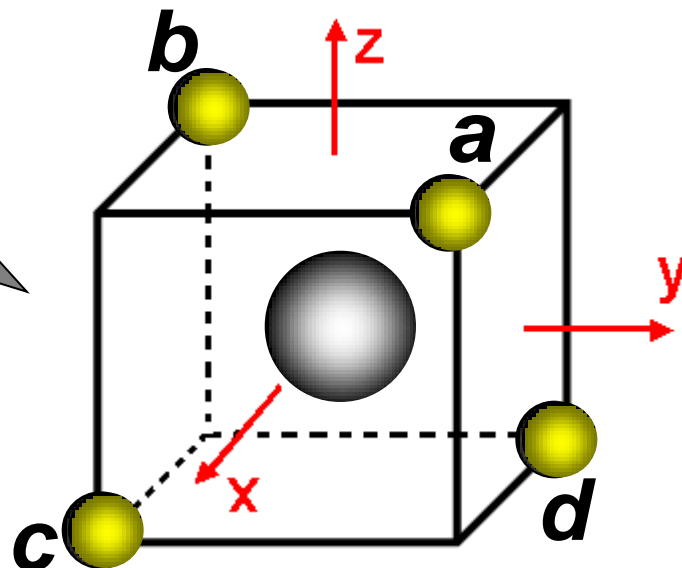
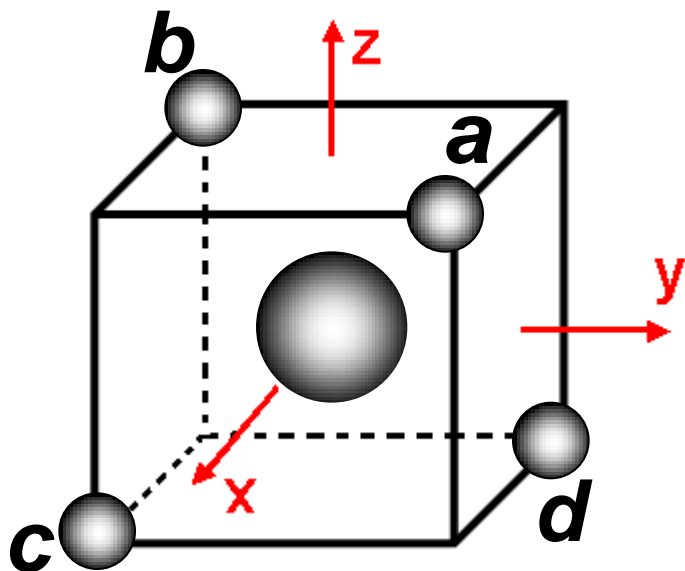
最大重叠



$$\Psi_1 = c_1 \phi_{2S}^C + c_2 (\phi_{1S}^{Ha} + \phi_{1S}^{Hb} + \phi_{1S}^{Hc} + \phi_{1S}^{Hd})$$

没有节面
成键轨道

Ψ_1^*

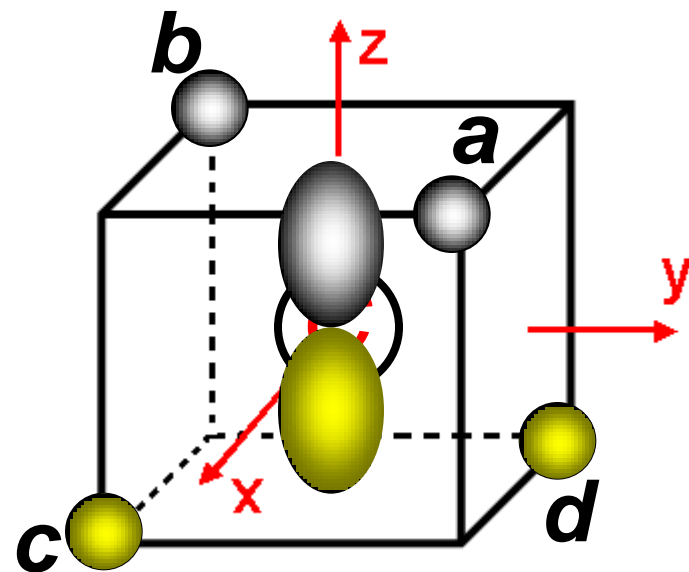
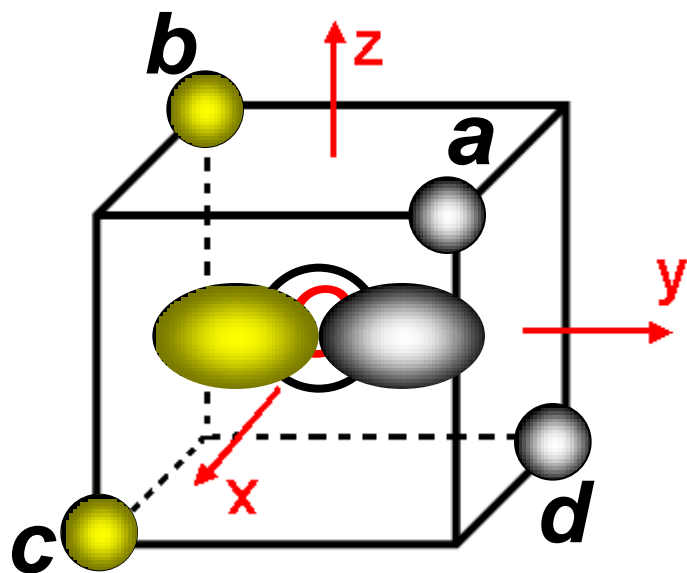


一个球形节面



$$\Psi_2 = c_3 \phi_{2p_y}^c + c_4 (\phi_{1s}^{Ha} - \phi_{1s}^{Hb} - \phi_{1s}^{Hc} + \phi_{1s}^{Hd})$$

1个节面，xz平面



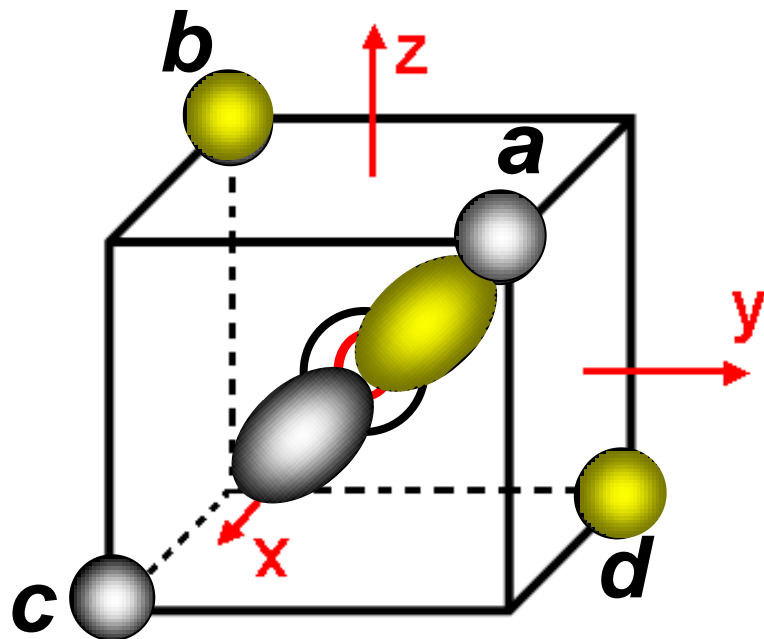
1个节面，xy平面

$$\Psi_3 = c_3 \phi_{2p_z}^c + c_4 (\phi_{1s}^{Ha} + \phi_{1s}^{Hb} - \phi_{1s}^{Hc} - \phi_{1s}^{Hd})$$



$$\Psi_4 = c_3 \phi_{2p_x}^c + c_4 (\phi_{1s}^{Ha} - \phi_{1s}^{Hb} + \phi_{1s}^{Hc} - \phi_{1s}^{Hd})$$

1个节面，yz平面





成键
轨道

Ψ_1	没有节面	} 简并态
Ψ_2	1个节面	
Ψ_3	1个节面	
Ψ_4	1个节面	

改变 C_2 和 C_4
前的符号

借鉴 H_2 体系

$$\Psi_{\sigma_{1s}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}^{Ha} + \phi_{1s}^{Hb})$$

$$\Psi_{\sigma_{1s}}^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}^{Ha} - \phi_{1s}^{Hb})$$

反键轨道 $\Psi_1^*, \Psi_2^*, \Psi_3^*, \Psi_4^*$

CH₄的离域MO:

4个成键轨道

$$\Psi_1 = c_1 \phi_{2s}^C + c_2 (\phi_{1s}^{Ha} + \phi_{1s}^{Hb} + \phi_{1s}^{Hc} + \phi_{1s}^{Hd})$$

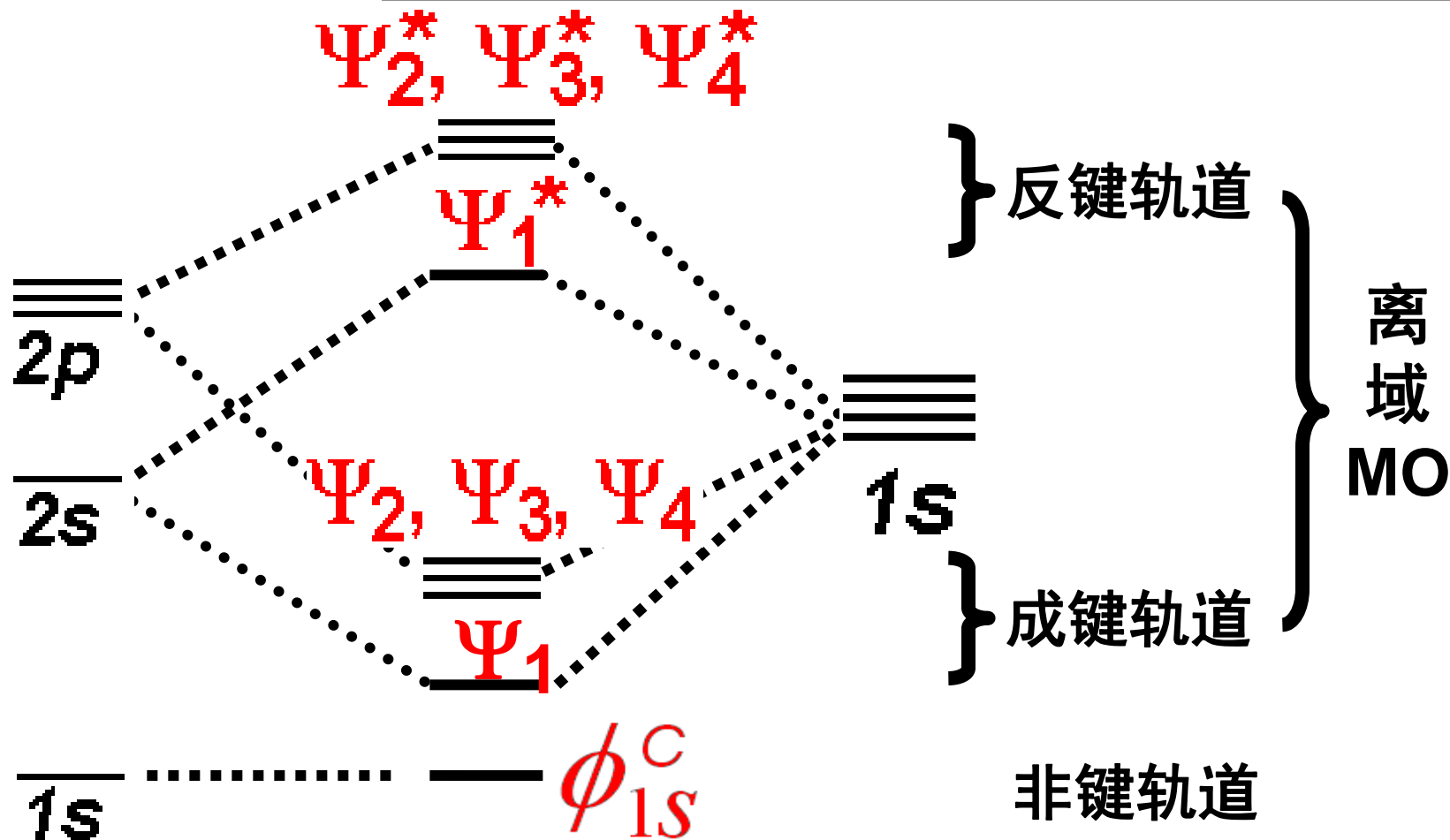
$$\Psi_2 = c_3 \phi_{2p_y}^C + c_4 (\phi_{1s}^{Ha} - \phi_{1s}^{Hb} - \phi_{1s}^{Hc} + \phi_{1s}^{Hd})$$

$$\Psi_3 = c_3 \phi_{2p_z}^C + c_4 (\phi_{1s}^{Ha} + \phi_{1s}^{Hb} - \phi_{1s}^{Hc} - \phi_{1s}^{Hd})$$

$$\Psi_4 = c_3 \phi_{2p_x}^C + c_4 (\phi_{1s}^{Ha} - \phi_{1s}^{Hb} + \phi_{1s}^{Hc} - \phi_{1s}^{Hd})$$

—

4个反键轨道



C的AO

CH_4 的MO

4个H的AO

$$(\phi_{1s}^C)^2 (\Psi_1)^2 (\Psi_2)^2 (\Psi_3)^2 (\Psi_4)^2$$



5.1.1.2 甲烷的定域分子轨道

(电子在化学键附近的区域内运动)

4个反键定域轨道

变“-”

4个成键定域分子轨道:

$$\Psi_{C-H_a} = c'_1 (\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C) + c'_2 \phi_{1s}^{H_a}$$

$$\Psi_{C-H_b} = c'_1 (\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C) + c'_2 \phi_{1s}^{H_b}$$

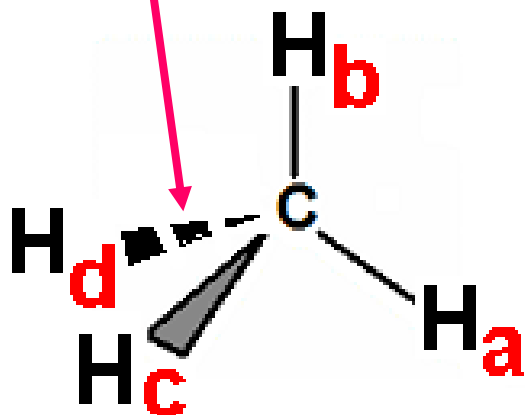
$$\Psi_{C-H_c} = c'_1 (\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C) + c'_2 \phi_{1s}^{H_c}$$

$$\Psi_{C-H_d} = c'_1 (\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C) + c'_2 \phi_{1s}^{H_d}$$

思考题：定域MO与离域MO的关系？



$$\Psi_{C-H_d} = c_1' \left(\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C \right) + c_2' \phi_{1s}^{H_d}$$



sp^3 杂化轨道

CH₄分子中定域轨道是由C原子的杂化轨道与周围H原子的1s轨道作用形成。

杂化轨道理论是价键理论的核芯。

双中心键

定域性—电子绕着两个核运动。



甲烷分子中的电子的运动状态

◆离域分子轨道

电子在超出化学键附近的区域
(甚至遍布整个分子) 内运动

涉及多个原子
(多中心)

$$\Psi_{\text{离域}} = c_1 \phi_{2s}^C + c_2 \left(\phi_{1s}^{Ha} + \phi_{1s}^{Hb} + \phi_{1s}^{Hc} + \phi_{1s}^{Hd} \right) \quad \text{离域MO (多中心)}$$

◆定域分子轨道

电子在化学键附近的区域内运动

涉及两个原子
(双中心)

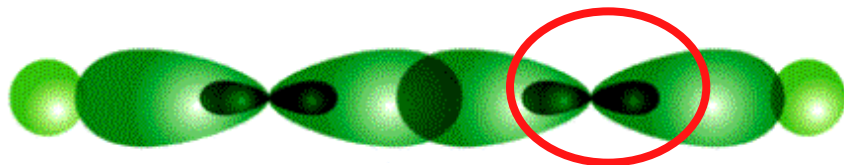
$$\Psi'_{\text{定域}} = c'_1 \left(\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C \right) + c'_2 \phi_{1s}^{Hd} \quad \text{定域MO (双中心)}$$

sp^3 杂化轨道

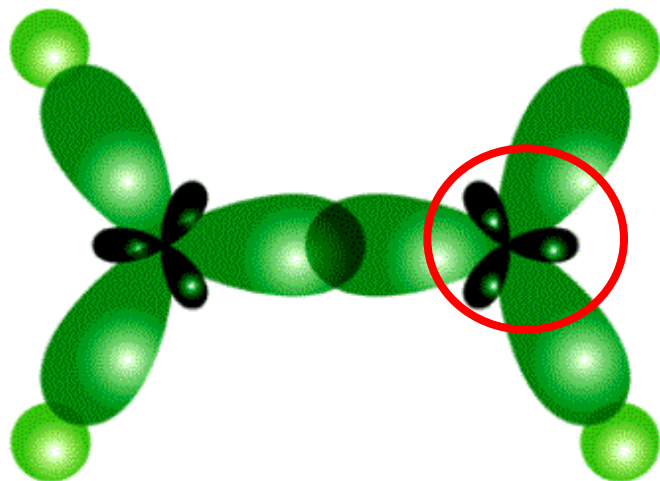


5.1.2 杂化轨道理论

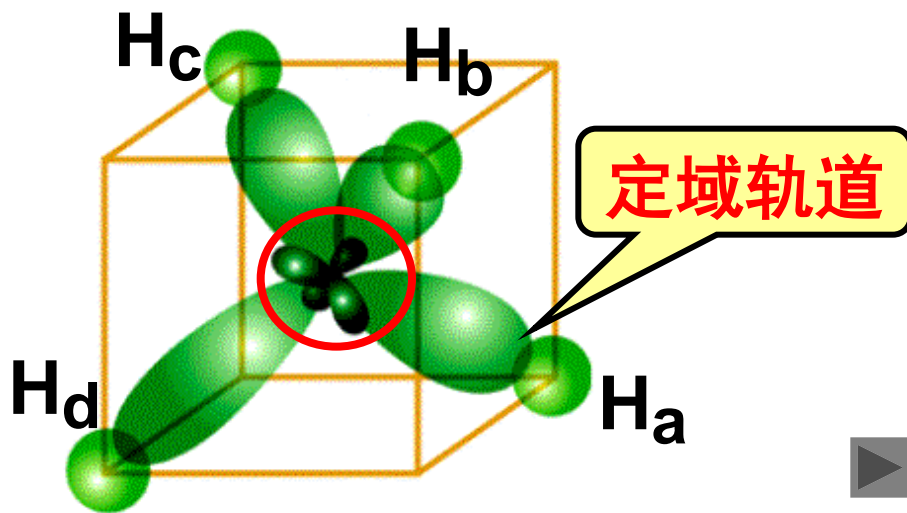
1931年，莱纳斯·**鲍林**（Linus Pauling）提出了杂化轨道的概念。



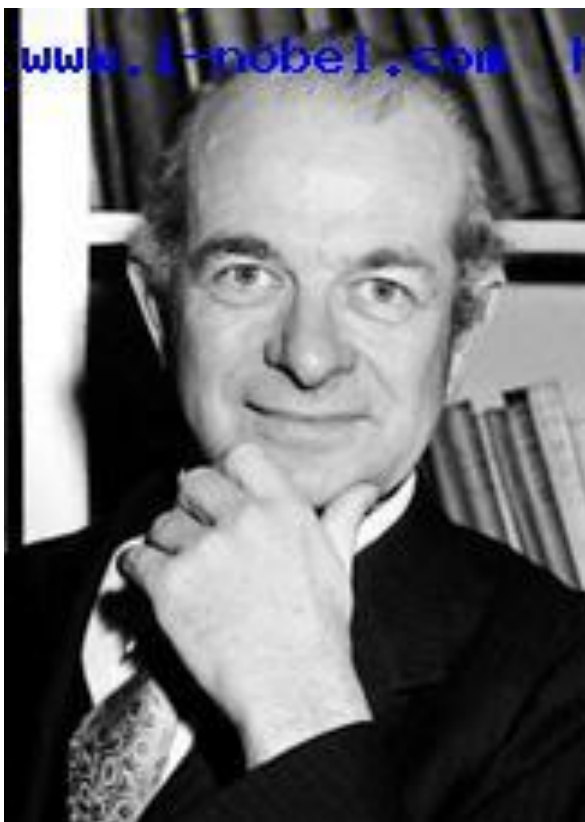
乙炔 C: sp 杂化



乙烯 C: sp^2 杂化



甲烷 C: sp^3 杂化



Linus Pauling
1901.2—1994.8

1954：莱纳斯·鲍林独享诺贝尔化学奖。他的贡献在于阐释化学键的本质，并将其应用于解释复杂物质的结构。鲍林选择了将物理学与化学结合起来的研究方向，用量子力学方法研究化学，成为该领域之先驱。

1962：莱纳斯·鲍林独享诺贝尔和平奖。是诺贝尔奖历史上独自两次获奖者。他反对核武器实验、核武器扩散及核武器使用。



杂化轨道理论要点

① 同一原子能量相近的AO \longrightarrow 杂化轨道

AO



例：C原子的2s和2p_y、2p_z轨道之间的杂化。

$$\Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \cdots + c_n \phi_n = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i$$

杂化轨道

同一原子的原子轨道



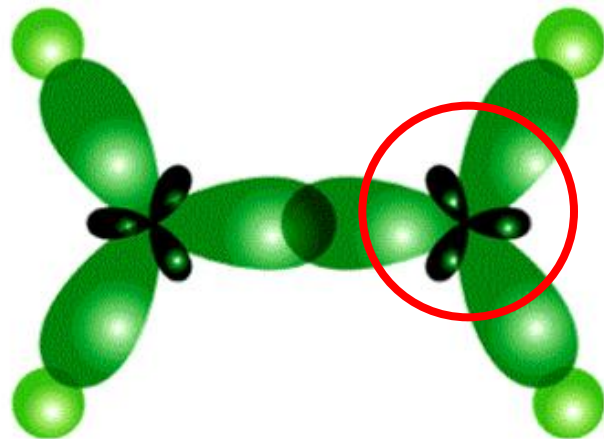
② n 个AO $\xrightarrow{\text{数目保守性}}$ n 个杂化轨道

例： sp^2 杂化——1个s轨道和2个p轨道之间的杂化。

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}} \phi_{2p_z}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_{2p_z} + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_y}$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_{2p_z} - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_y}$$





③AO在杂化轨道中的贡献——|系数|²

例： sp^2 三个杂化轨道之一

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_{2p_z} - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_y}$$

2s轨道的贡献为1/3

2p_z轨道的贡献为1/6

2p_y轨道的贡献为1/2

} **2p**轨道的贡献为：
1/6+1/2=**2/3**



④杂化轨道正交归一

$$\int \Psi_i^* \Psi_i d\tau = 1$$

归一

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = 0 \quad (i \neq j)$$

正交

例：

sp^2 杂化

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}} \phi_{2p_z}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_{2p_z} + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_y}$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_{2p_z} - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_y}$$

归一

正交

$$\int \Psi_1^* \Psi_1 d\tau = \frac{1}{3} + \frac{1}{6} + \frac{1}{2} = 1$$

$$\int \Psi_1^* \Psi_3 d\tau = \frac{1}{3} + \frac{1}{6} - \frac{1}{2} = 0$$



利用“杂化轨道正交归一”的特性，
可以推求杂化轨道的波函数形式。

例： sp 杂化

$$\Psi_1 = C_{11}\phi_{2s} + C_{12}\phi_{2p_z}$$

$$\Psi_2 = C_{21}\phi_{2s} + C_{22}\phi_{2p_z}$$

“归一”

$$C_{11}^2 + C_{12}^2 = 1$$

$$C_{21}^2 + C_{22}^2 = 1$$

“正交”

$$C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} = 0$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_z}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_z}$$

$$C_{11} = C_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$C_{21} = -C_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$



⑤原子轨道经杂化后形成的杂化轨道，
具有**更强的成键能力**。

通常， **s, p, d, f** 原子轨道的成键能力分别为：

$$\begin{aligned} f_s &= 1, & f_p &= \sqrt{3} = 1.732, \\ f_d &= \sqrt{5} = 2.236, & f_f &= \sqrt{7} = 2.646 \end{aligned}$$

杂化轨道的成键能力为：

$$\sqrt{2l+1}$$

$$f_{\text{杂化}} = \sqrt{\alpha} f_s + \sqrt{\beta} f_p + \sqrt{\gamma} f_d + \cdots$$

α, β, γ — 分别是杂化轨道中 s, p, d 轨道的成份



杂化理论主要研究分子的几何构型—轨道的角度部分

$$Y_S = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{p_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$$

$$Y_{p_y} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$$

AO的成键能力定义为
AO的球谐函数在球极
坐标系中的最大值，
取相对值。

	s	p
$Y_i (max)$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}$
成键能力 f_i	1	$\sqrt{3}$

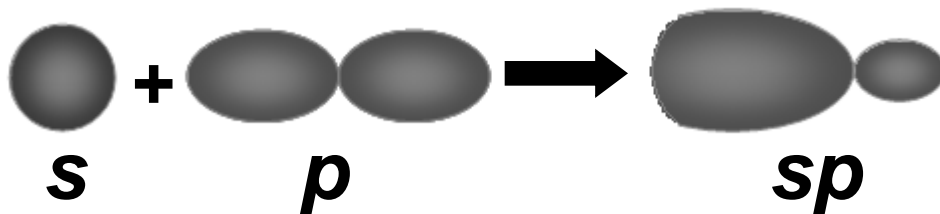


例： sp^3 杂化轨道， s 和 p 轨道成份分别为1/4、3/4.

$$f_{sp^3} = \sqrt{\frac{1}{4}} f_s + \sqrt{\frac{3}{4}} f_p = 0.5 * 1 + 0.866 * 1.732 = 2.00$$

显然， sp^3 杂化轨道的成键能力相比于 s 、 p 轨道明显提高。

究其原因是经杂化后轨道电子云更集中于一边。
与周围原子形成更强的 σ 键，或安排孤对电子。

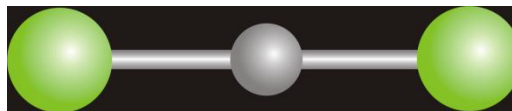


思考题：杂化轨道与分子轨道的异同？

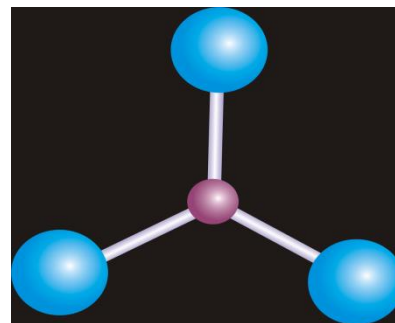


重要的杂化类型：

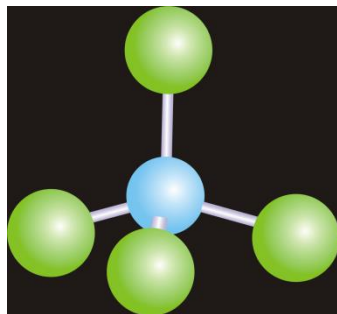
(1) sp : 直线形



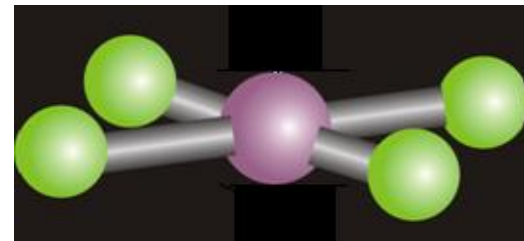
(2) sp^2 : 三角平面形



(3) sp^3 : 四面体形

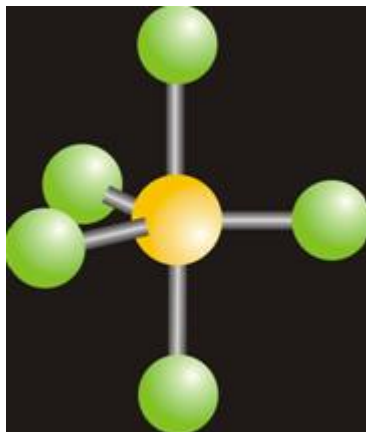


(4) dsp^2 : 平面正方形

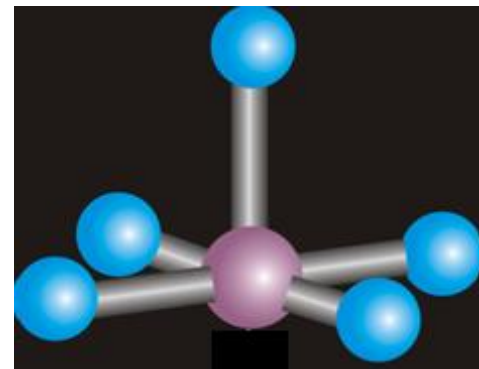




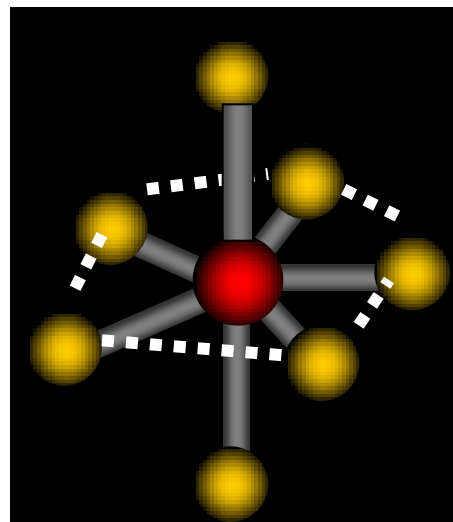
(5) dsp^3 : 三角双锥形



(6) d^2sp^2 : 正方锥形



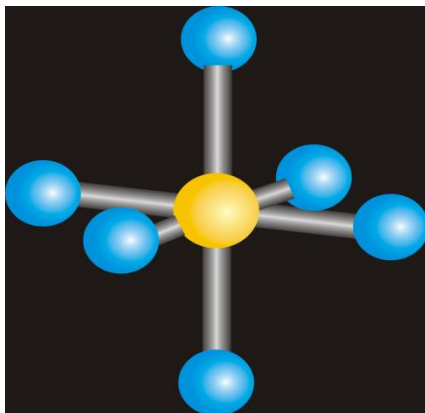
(7) d^3sp^3 : 五角双锥型





(8) d^2sp^3 :
八面体形

SF_6



外 d 轨道参与杂化:

sp^3d^2 sp^2d 等。

杂
化
轨
道

等性杂化

不等性杂化

各杂化轨道是等同的

如 CH_4 、 CCl_4 中的 C 原子杂化

杂化轨道中有一条或几条被孤对电子所占据, 造成杂化轨道不完全等同的杂化。

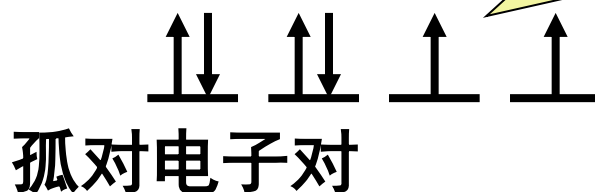
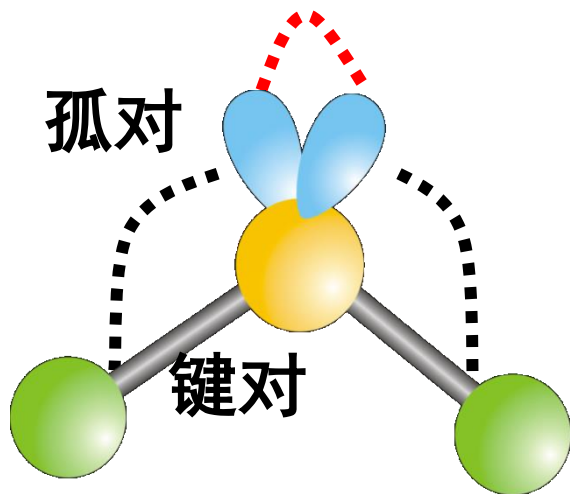
如 H_2O 、 NH_3 中的中心原子的杂化



例1: H_2O

O: 不等性 sp^3 杂化

与H原子电子形成
“成键电子对”

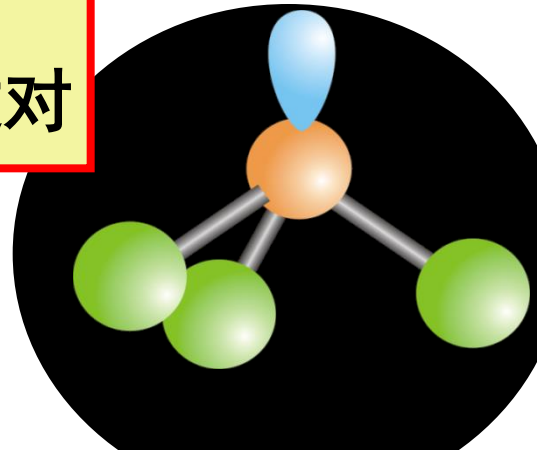


键角 $104.5^\circ < 109^\circ 28'$
(等性 sp^3 杂化)

价电子对互斥理论:

孤对—孤对 > 孤对—键对 > 键对—键对

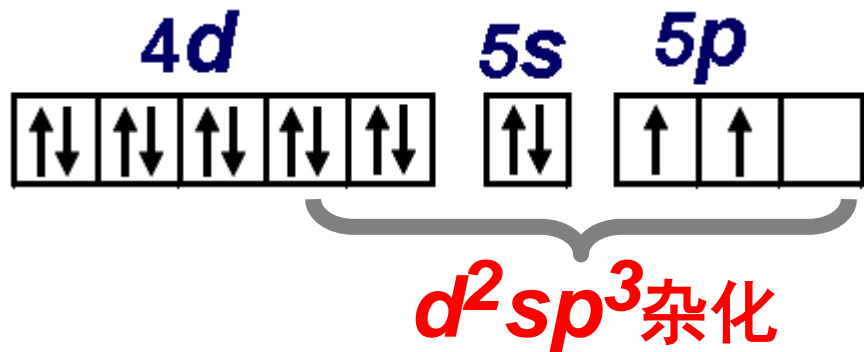
思考: NH_3 分子中N的不等性 sp^3 杂化?



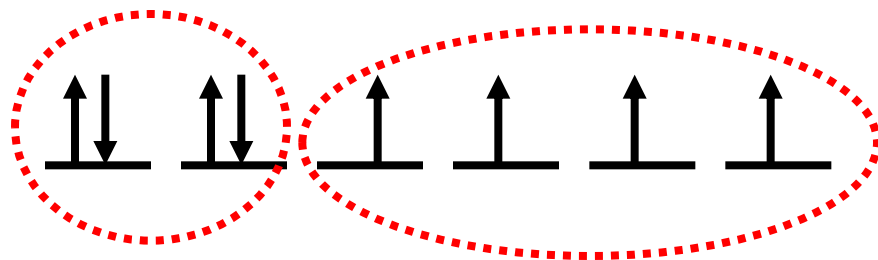


例2: ICl_4^- 取平面构型。

中心离子为 I^{3+} :



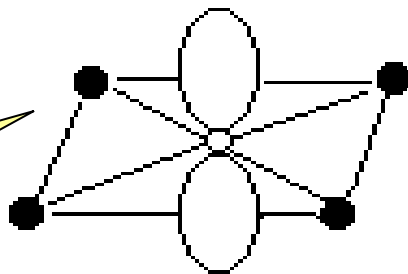
两对
孤对电子



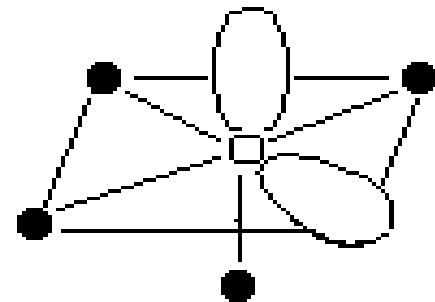
与 Cl^- 成键,
形成4对成键电子

ICl_4^- 可能形成两种不同的异构构型。

稳定构型
正方形构型



两对孤对电子相距较远

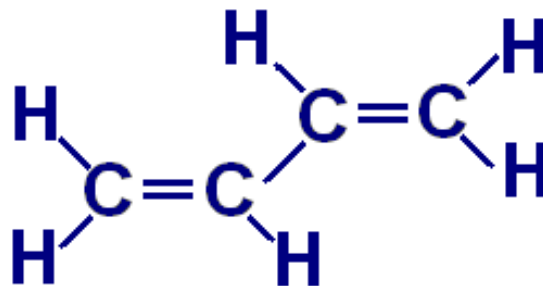


(b)



5.2 共轲分子结构与HMO法

例：丁二烯



各C原子：
 sp^2 杂化，剩余
一个 p 轨道参与共轲

p 轨道 “肩并肩”

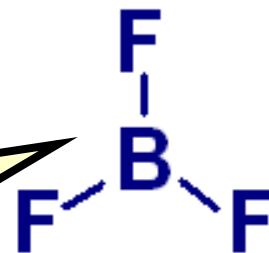
空轨道或占有轨道

必要条件

形成共轲

例： BF_3

B提供一个
空的 p 轨道





5.2.1 HMO法概述

1931年, Hückel将共轭分子中的离域大 π 键与定域 σ 键分开处理, 同时引入 π 电子近似, 建立了计算离域大 π 体系的简单Hückel分子轨道理论方法 (Hückel Molecular Orbital, HMO) .

1. σ - π 分离: σ 、 π 电子分开处理
针对性地研究 π 电子

π 电子决定着共轭分子的众多特性。



$$\hat{H}_\pi \Psi_\pi = E_\pi \Psi_\pi$$

$$\Psi_\pi = \sum c_i \phi_i$$

试探函数 Ψ_π

参与共轲
的 p 轨道

$$\bar{E}_\pi = \frac{\int \Psi_\pi^* \hat{H}_\pi \Psi_\pi d\tau}{\int \Psi_\pi^* \Psi_\pi d\tau} \geq E_\pi^{(0)}$$

变分原理

π -MO
最低能级

不断试探 Ψ_π ，反复计算 \bar{E}_π ，直至 \bar{E}_π 不能再降低。此时对应的 Ψ_π 和 \bar{E}_π ，即为上述方程的近似解。



试探函数 $\Psi_{\pi} = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_m\phi_m$

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \bar{E}(c_1, c_2, \dots, c_m) \geq E_0$$

求极小值

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_1} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_2} = \cdots = \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_m} = 0$$

久期方程

$$\begin{cases} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) + \cdots + c_m(H_{1m} - ES_{1m}) = 0 \\ c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) + \cdots + c_m(H_{2m} - ES_{2m}) = 0 \\ \vdots \\ c_1(H_{m1} - ES_{m1}) + c_2(H_{m2} - ES_{m2}) + \cdots + c_m(H_{mm} - ES_{mm}) = 0 \end{cases}$$



非零解 (即 C_1 、 C_2 ... 不能同时为零)

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \dots & H_{1m}-ES_{1m} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & \dots & H_{2m}-ES_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{m1}-ES_{m1} & H_{m2}-ES_{m2} & \dots & H_{mm}-ES_{mm} \end{vmatrix} = 0$$

久期行列式

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H}_\pi \phi_j d\tau$$

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$$



2. π 电子近似

库仑积分

(p 轨道能量)

$$H_{ii} = \int \phi_i^* \hat{H}_\pi \phi_i d\tau = \alpha$$

交换积分

(p 轨道间相互作用引起的能量下降值)

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H}_\pi \phi_j d\tau = H_{ji}$$

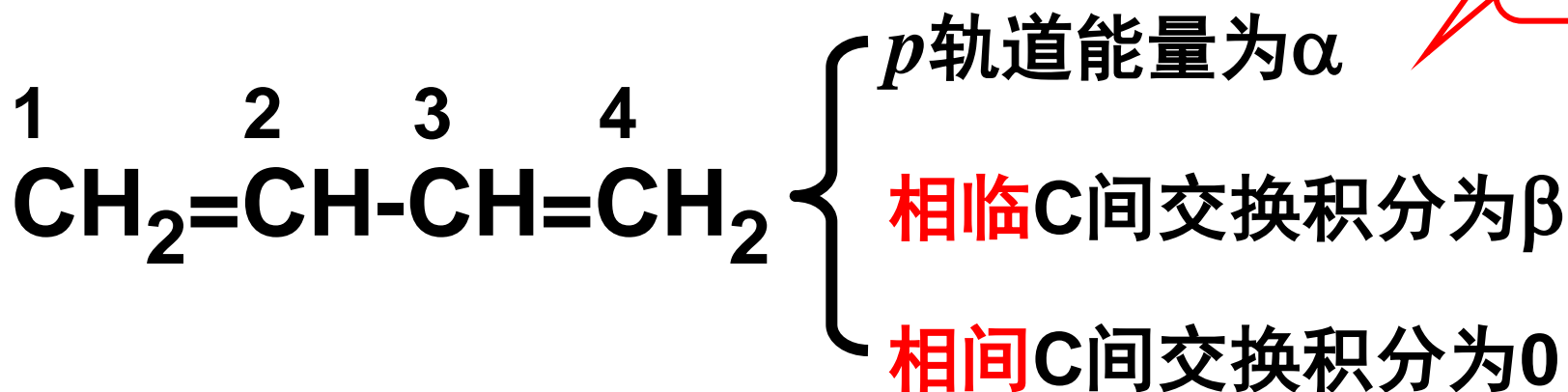
$$= \begin{cases} \beta & i \text{ 和 } j \text{ 相键连} \\ 0 & i \text{ 和 } j \text{ 不键连} \end{cases}$$

重叠积分

(p 轨道间相互重叠程度)

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau = S_{ji}$$

$$= \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$



<0

各C原子参与共轭前2p轨道能量均为 α ,

相邻的2p轨道间交盖引起的能量下降值为 β ,

各2p轨道间的重叠近似为0。



3. Hückel 行列式

参见教材P148

$$\hat{H}_\pi \Psi_\pi = E_\pi \Psi_\pi$$

σ - π 分离
 π 电子近似

久期方程

Hückel 行列式

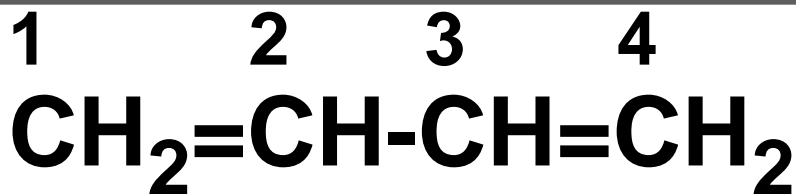
例：丁二烯

$c_1, c_2 \dots$
有非零解

$$\begin{cases} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 & = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 & = 0 \\ \beta c_2 + (\alpha - E)c_3 + \beta c_4 & = 0 \\ \beta c_3 + (\alpha - E)c_4 & = 0 \end{cases}$$



例1: 丁二烯



$$\begin{cases} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 = 0 \\ \beta c_2 + (\alpha - E)c_3 + \beta c_4 = 0 \\ \beta c_3 + (\alpha - E)c_4 = 0 \end{cases}$$

$C_1, C_2 \dots$ 有非零解

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Hückel 行列式

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

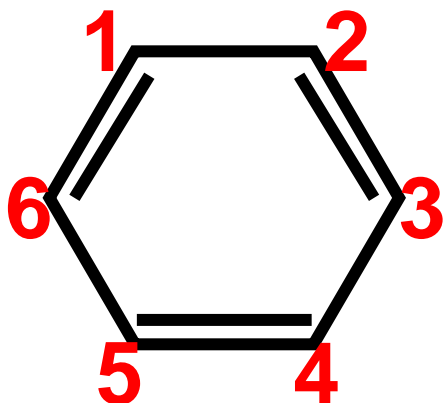


分子中原子间的
共轭关系



Hückel行列式

例2：苯



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$



返回

5.2.2 丁二烯的解

1. 丁二烯的 π -MO能级



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x = \pm 1.618; \pm 0.618$$

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta$$

$$E_3 = \alpha - 0.618\beta$$

$$E_2 = \alpha + 0.618\beta$$

$$E_4 = \alpha - 1.618\beta$$



2. 丁二烯的 π -MO波函数

$$\Psi_{\pi} = \sum c_i \phi_i \quad \leftarrow \quad c_1, c_2, c_3, c_4$$

p 轨道

久期方程

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Hückel (久期) 行列式

$$\begin{cases} c_1 x + c_2 = 0 \\ c_1 + c_2 x + c_3 = 0 \\ c_2 + c_3 x + c_4 = 0 \\ c_3 + c_4 x = 0 \end{cases}$$

Ψ 归一化

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$$



$$X = -1.618 \quad C1 = C4 = 0.3717, \quad C2 = C3 = 0.6016$$

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta} \quad \Psi_{\pi} = \sum C_i \phi_i$$

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta$$

$$\Psi_1 = 0.3717(\phi_1 + \phi_4) + 0.6015(\phi_2 + \phi_3)$$

$$X = -0.618 \quad C1 = -C4 = 0.6015, \quad C2 = -C3 = 0.3717$$

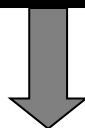
同理

$$E_2 = \alpha + 0.618\beta$$

$$\Psi_2 = 0.6015(\phi_1 - \phi_4) + 0.3717(\phi_2 - \phi_3)$$



$$X = 0.618 \quad C1=C4=0.6015, \quad C2=C3=-0.3717$$



同理

$$\Psi_3 = 0.6015(\phi_1 + \phi_4) - 0.3717(\phi_2 + \phi_3)$$

$$E_3 = \alpha - 0.618\beta$$

$$X = 1.618 \quad C1=-C4=0.3717, \quad C2=-C3=-0.6016$$



同理

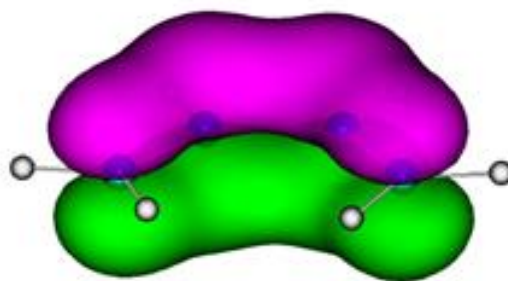
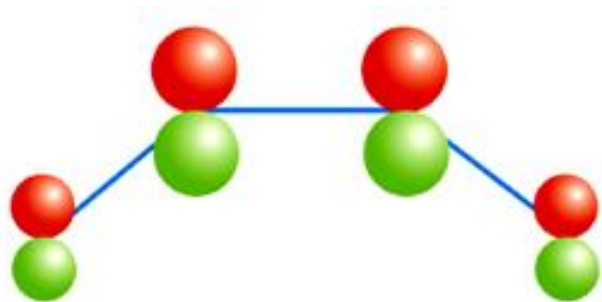
$$\Psi_4 = 0.3717(\phi_1 - \phi_4) - 0.6015(\phi_2 - \phi_3)$$

$$E_4 = \alpha - 1.618\beta$$

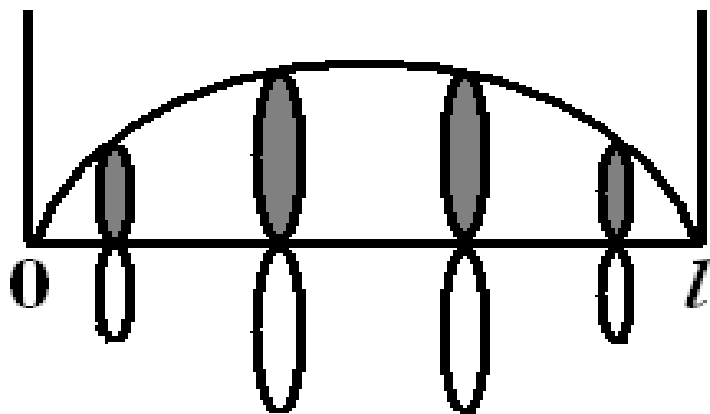
丁二烯4个 π -MO:

$$\Psi_1 = 0.3717(\phi_1 + \phi_4) + 0.6015(\phi_2 + \phi_3)$$

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta$$



π -MO
共1个节面

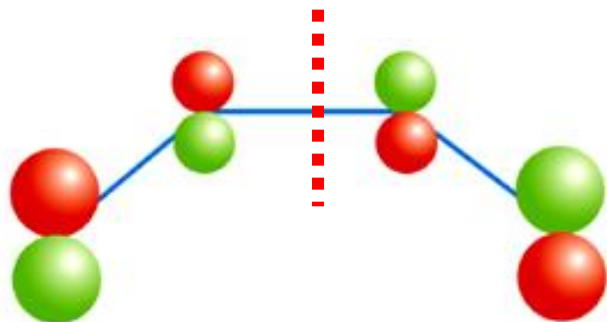


除包含键轴的一个节面外
在垂直键轴的方向上没有节面。

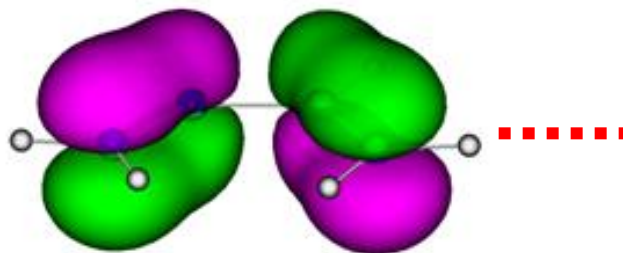


$$\Psi_2 = 0.6015(\phi_1 - \phi_4) + 0.3717(\phi_2 - \phi_3)$$

$$E_2 = \alpha + 0.618\beta$$



请联系一维势箱
中的结果



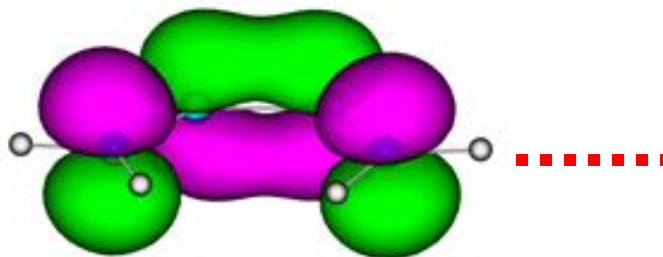
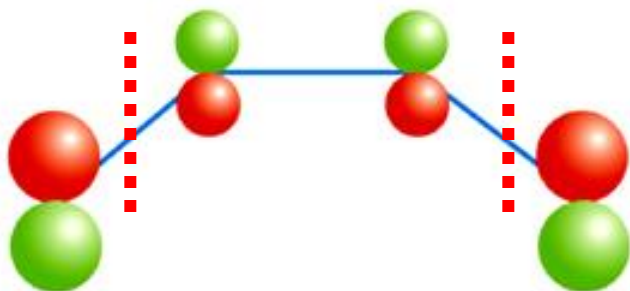
共2个节面

沿键轴有一个节面；
在垂直键轴的方向上也有1个节面。



$$\Psi_3 = 0.6015(\phi_1 + \phi_4) - 0.3717(\phi_2 + \phi_3)$$

$$E_3 = \alpha - 0.618\beta$$



共3个节面

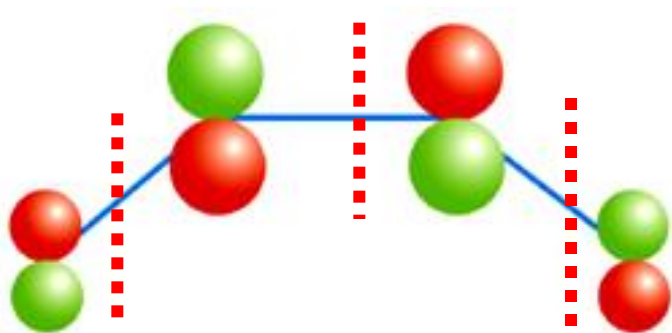
请联系一维势箱
中的结果

沿键轴有一个节面；
在垂直键轴的方向上有2个节面。

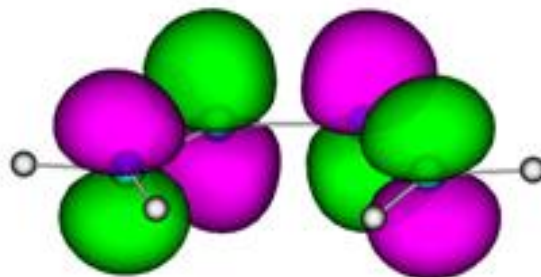


$$\Psi_4 = 0.3717(\phi_1 - \phi_4) - 0.6015(\phi_2 - \phi_3)$$

$$E_4 = \alpha - 1.618\beta$$



请联系一维势箱
中的结果



共4个节面

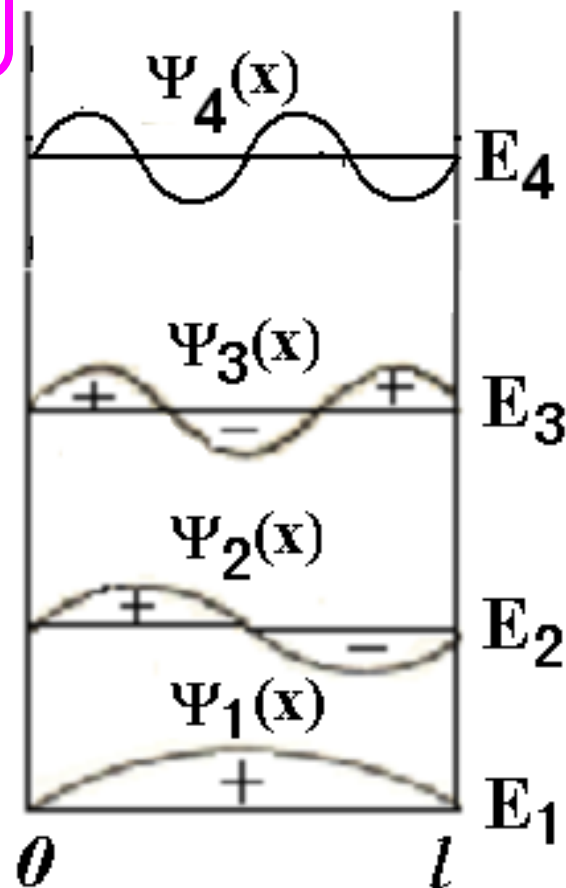
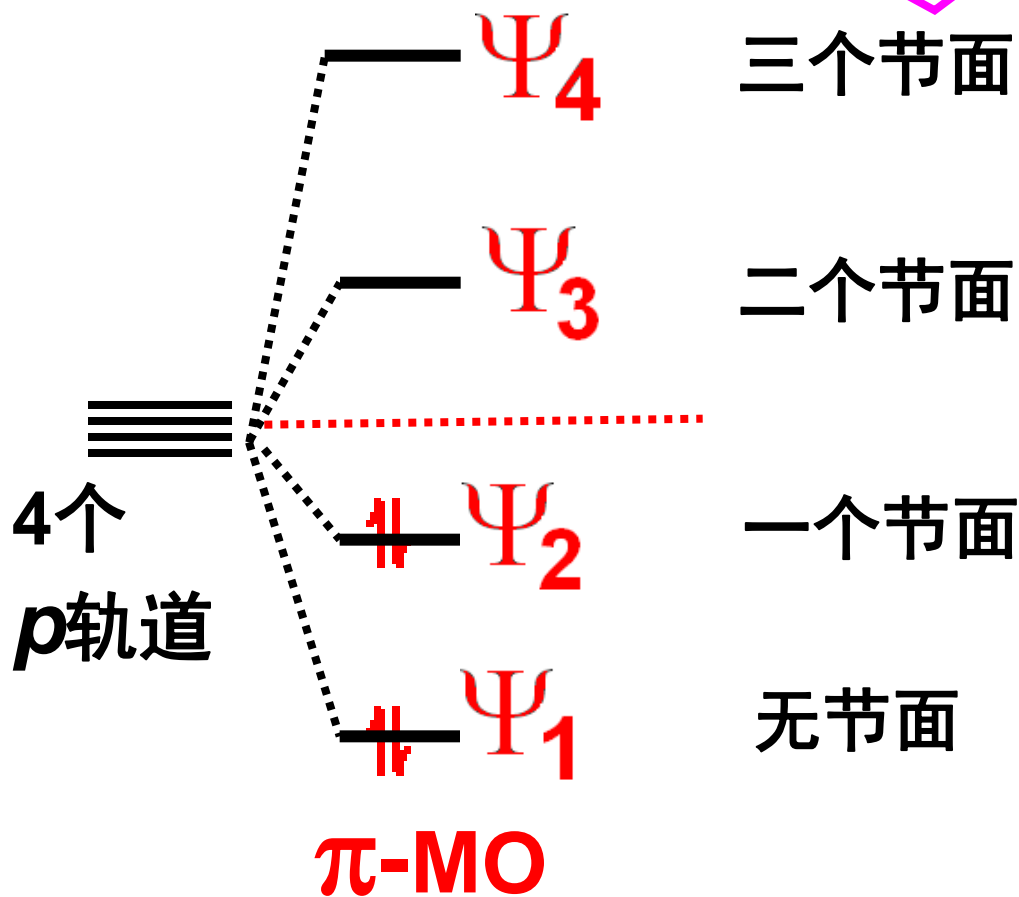
沿键轴有一个节面；
在垂直键轴的方向上有3个节面。



丁二烯 π -MO的形成



垂直于键轴



(a)



3. 丁二烯 π 电子离域能

共轭分子中 π 电子在整个分子中运动, 即在离域分子轨道上运动.



离域能 —— π 电子离域效应引起的能量下降值 (<0)

离域能 = 离域 π 电子能量 - 定域 π 电子能量



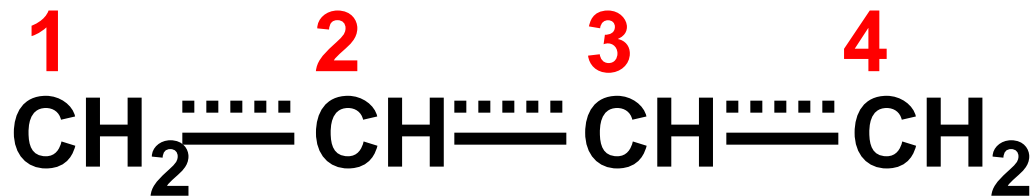
真实情形



假设的模型



①离域:



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x = \pm 1.618; \pm 0.618$$

↑↑

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta$$

$$E_3 = \alpha - 0.618\beta$$

↑↑

$$E_2 = \alpha + 0.618\beta$$

$$E_4 = \alpha - 1.618\beta$$

$$\text{离域}\pi\text{电子能量} = 2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4.474\beta$$



②作定域假设：



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x = 1, 1, -1, -1$$

$$\begin{array}{l} \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \\ E_1' = E_2' = \alpha + \beta \\ E_3' = E_4' = \alpha - \beta \end{array}$$

$$\text{定域}\pi\text{电子能量} = 2E_1' + 2E_2' = 4\alpha + 4\beta$$

$$\begin{aligned} \text{离域能} &= \text{离域}\pi\text{电子能量} - \text{定域}\pi\text{电子能量} \\ &= (4\alpha + 4.474\beta) - (4\alpha + 4\beta) \\ &= 0.474\beta (<0) \end{aligned}$$



5.2.3 单环共轭多烯 (C_nH_n) 的解

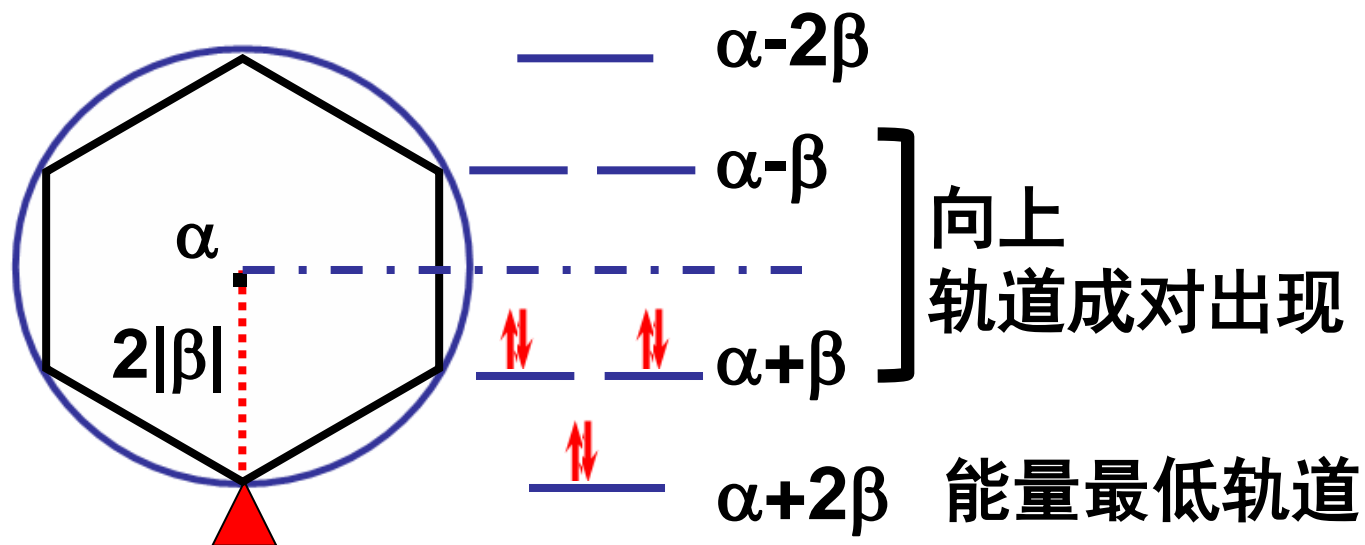
Frost 图解法 ——— 快速求解 ———→ Hückel行列式

例1: 苯 C_6H_6

半径为 $2|\beta|$

内接正 n 边形

交点 → 能级



苯分子中 π 电子的能量 = $2(\alpha+\beta) + 4(\alpha+\beta) = 6\alpha + 8\beta$

π 电子数目满足 $4m+2$ 的体系稳定, 有芳香性

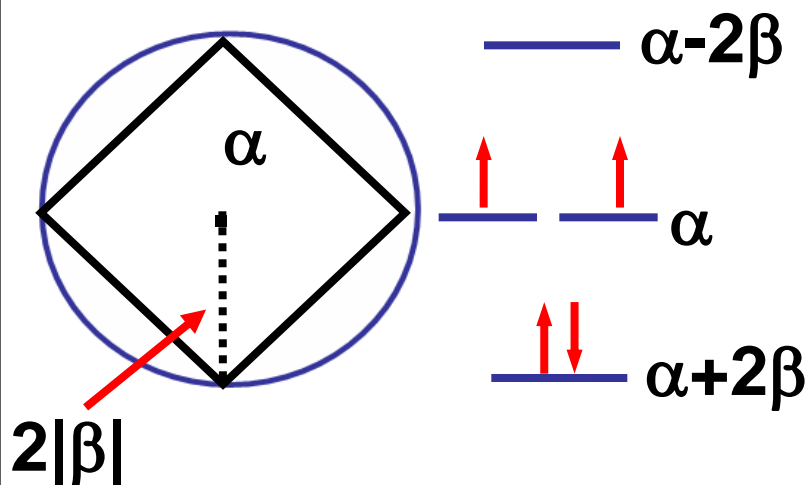
休克尔 $4m+2$ 规则

$m=0, 1, 2, 3, 4$

苯, $6e$,
满足 $4m+2$,
芳香性



例2：环丁二烯, $4e$

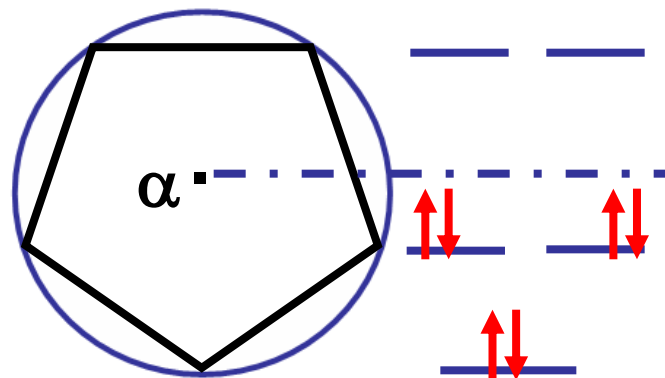


双自由基，不稳定，

环丁二烯单体不存在。

环丁二烯以二聚体形式存在。

例3：环戊二烯(-)负离子，



$6e$ ，满足 $4m+2$ ，芳香性。

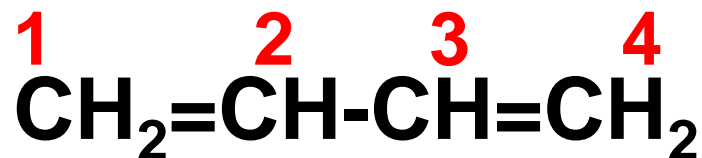
环戊二烯自由基，
 π 电子轨道同上。

$5e$ ，不满足 $4m+2$ ，不稳定。



5.2.4 分子图

以丁二烯为例：



$$\Psi_4 = 0.3717(\phi_1 - \phi_4) - 0.6015(\phi_2 - \phi_3)$$

$$\Psi_3 = 0.6015(\phi_1 + \phi_4) - 0.3717(\phi_2 + \phi_3)$$

$$\uparrow\downarrow \Psi_2 = 0.6015(\phi_1 - \phi_4) + 0.3717(\phi_2 - \phi_3)$$

$$\uparrow\downarrow \Psi_1 = 0.3717(\phi_1 + \phi_4) + 0.6015(\phi_2 + \phi_3)$$

$$\Psi_i = C_{i1}\phi_1 + C_{i2}\phi_2 + C_{i3}\phi_3 + C_{i4}\phi_4 = \sum C_{iu}\phi_u$$



1. 电荷密度 → π 电子在分子中的分布

Ψ_i 上电子数

Ψ_i 上 u 原子的电荷密度 $\rho_u^{\Psi_i} = n_i c_{iu}^2$

ϕ_u 在 Ψ_i 中的份额

$$\rho_u^{HOMO} = n_{HOMO} c_{HOMO,u}^2$$

前沿轨道电荷密度

u 原子上总电荷密度

$$\rho_u = \sum_i n_i c_{iu}^2$$



例：丁二烯, 4个 π 电子

基态 $(\Psi_1)^2(\Psi_2)^2$ HOMO: Ψ_2

54

$$\rho_1^{HOMO} = 2 * 0.6015^2 = 0.7236$$

$$\rho_1 = 2 * 0.3717^2 + 2 * 0.6015^2 = 1.000$$

第一激发态 $(\Psi_1)^2(\Psi_2)^1(\Psi_3)^1$ HOMO: Ψ_3

$$\rho_1^{HOMO} = 1 * 0.6015^2 = 0.3618$$

$$\rho_1 = 2 * 0.3717^2 + 1 * 0.6015^2 + 1 * 0.6015^2 = 1.000$$

55



2. 键级 \longrightarrow 化学键的强度

u 和 v 原子间的键级强度 $P_{uv} = P_{uv}^{\pi} + P_{uv}^{\sigma}$

$$P_{uv}^{\pi} = \sum_i n_i c_{iu} c_{iv}$$

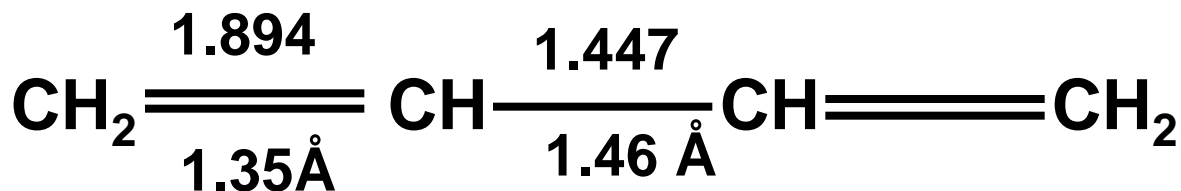
i -MO上, u 和 v 原子间的键级强度

例: 丁二烯 基态 $(\Psi_1)^2(\Psi_2)^2$

$$P_{12}^{\pi} = 2 * 0.3717 * 0.6015 + 2 * 0.6015 * 0.3717 = 0.894$$

$$P_{12} = P_{12}^{\pi} + P_{12}^{\sigma} = 1.894$$

同理 $P_{23} = 1.447$





3.自由价 \longrightarrow 剩余成键能力 \longleftrightarrow 反应活性

$$F_u = 4.732 - \sum_v P_{uv}$$

C原子最大的成键度

与 u 相连的原子

例1：丁二烯，基态，

1, 4位反应活性大

$$F_2 = F_3 = 4.732 - 3 - 0.894 - 0.447 = 0.391$$

$$F_1 = F_4 = 4.732 - 3 - 0.894 = 0.838$$

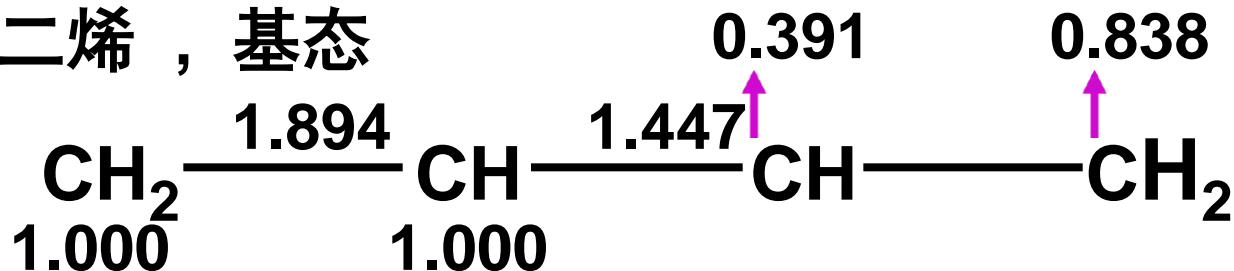


4. 分子图及其应用



键级、电荷密度、自由价标记在分子结构图上

例：丁二烯，基态

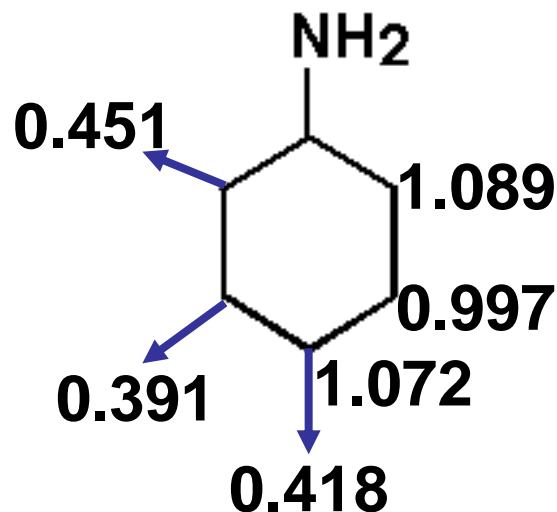


应用：

- (1) 亲核基团 \longrightarrow (前沿) 电荷密度小的位置
- (2) 亲电基团 \longrightarrow (前沿) 电荷密度大的位置
- (3) (前沿) 电荷密度相等时，亲核、亲电反应大都易发生在自由价大的位置。
- (4) 自由基反应 \longrightarrow 自由价大的位置



例1：苯胺



电荷密度:

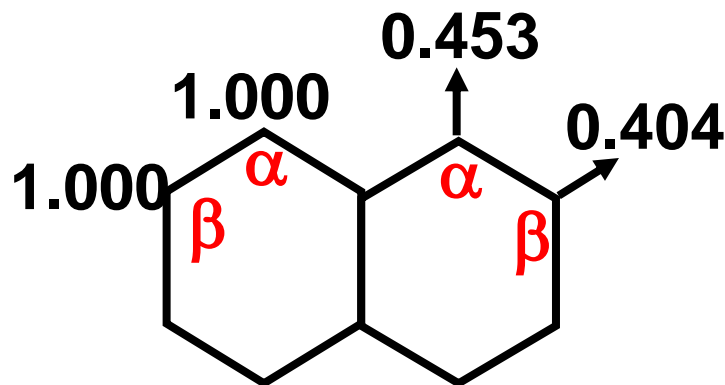
邻位>对位>间位

自由价:

邻位>对位>间位

-NH₂: 邻对位基团

例2：萘



$$\Psi_{HOMO} = 0.425(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) + 0.263(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$

电荷密度: $\alpha = \beta$ 位

前沿电荷密度: $\alpha > \beta$ 位

自由价: $\alpha > \beta$ 位

目录

萘亲核、亲电和自由基反应都易发生在 α 位。



5.2.5 离域 π 键形成的条件及分类

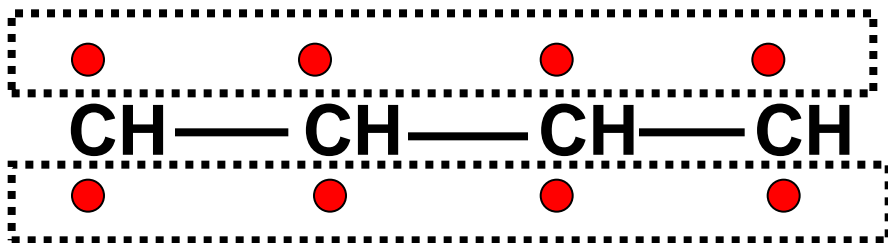
1. 条件 { ①必须提供 p 轨道（有无电子均可）
②成键电子数目>反键电子数目

2. 类型： Π_n^m { n — p 轨道数目
 m — π 电子数目

①正常离域 Π 键, $n=m$

例1: 丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Π_4^4

例2: 丁二炔 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$



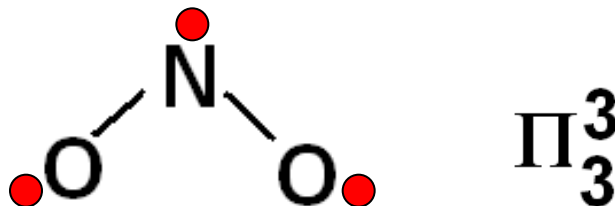
2个 Π_4^4
(线性分子)



例3: NO_2

平面分子

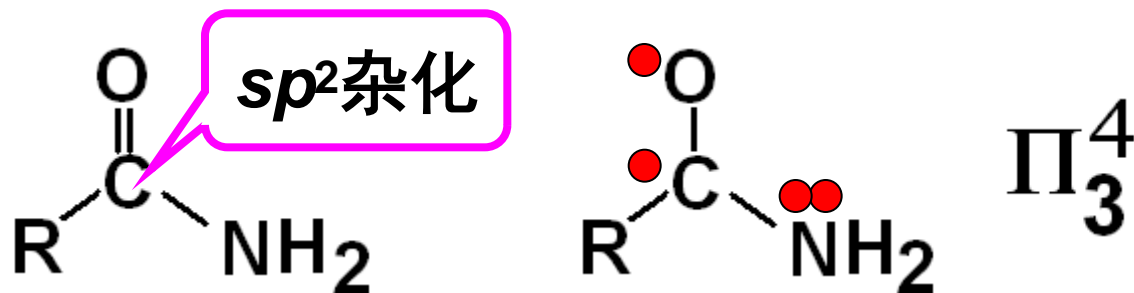
N: sp^2 杂化



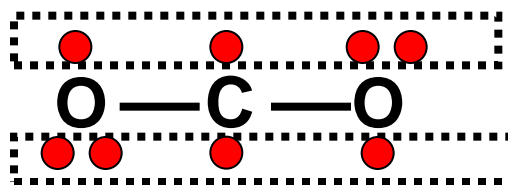
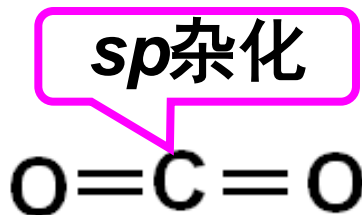
②多电子离域 Π 键, $m > n$

含杂共轭体系

例1: 酰胺



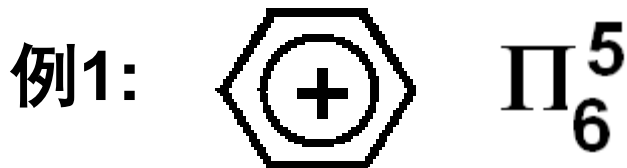
例2: CO_2



$2\uparrow \Pi_3^4$



③缺电子离域 π 键, $m < n$

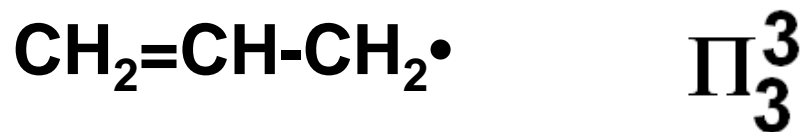


均为 sp^2 杂化

例2: 烯丙基阳离子



注: 烯丙基自由基





5.2.6 HMO法的局限性

① 只针对 π 电子 \longrightarrow 只适用于共轭分子

② π 电子近似 \longrightarrow 最近似的MO方法



库仑积分 $H_{ii} = \alpha$

交换积分 $H_{ij} = \begin{cases} \beta & i \text{ 和 } j \text{ 相键连} \\ 0 & i \text{ 和 } j \text{ 不键连} \end{cases}$

重叠积分 $S_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$



§ 5.3 缺电子分子与多中心键

5.3.1 缺电子分子

缺电子原子 ← 价电子层含有空轨道的原子

例：B: $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

价层4个轨道
3个电子

Al, Be, B, ect. ——— 缺电子原子

C, H, Si, etc. ——— 等电子原子

N, O, F, etc. ——— 多电子原子



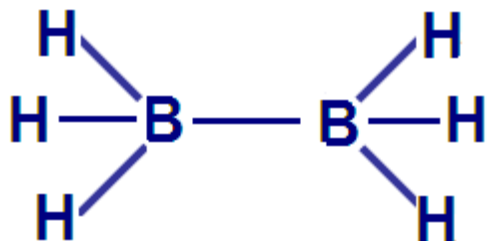
缺电子分子
(空轨道)



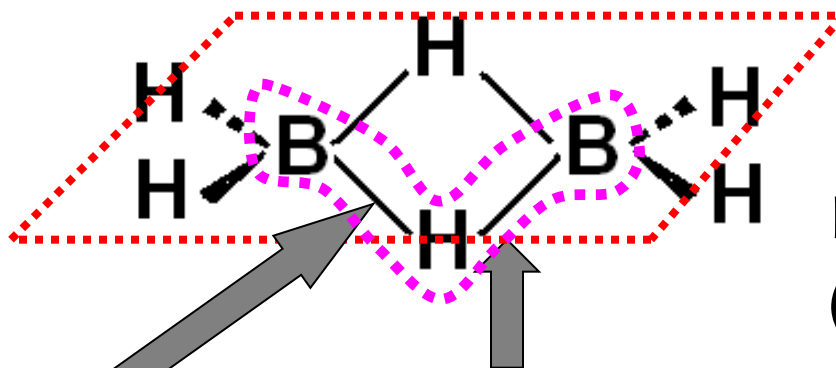
缺电子原子 + 等电子原子
(空轨道)

例：二硼烷 B_2H_6 , 14个价轨道, 12个价电子

5.3.2 二硼烷的结构



乙烷式结构



桥式结构

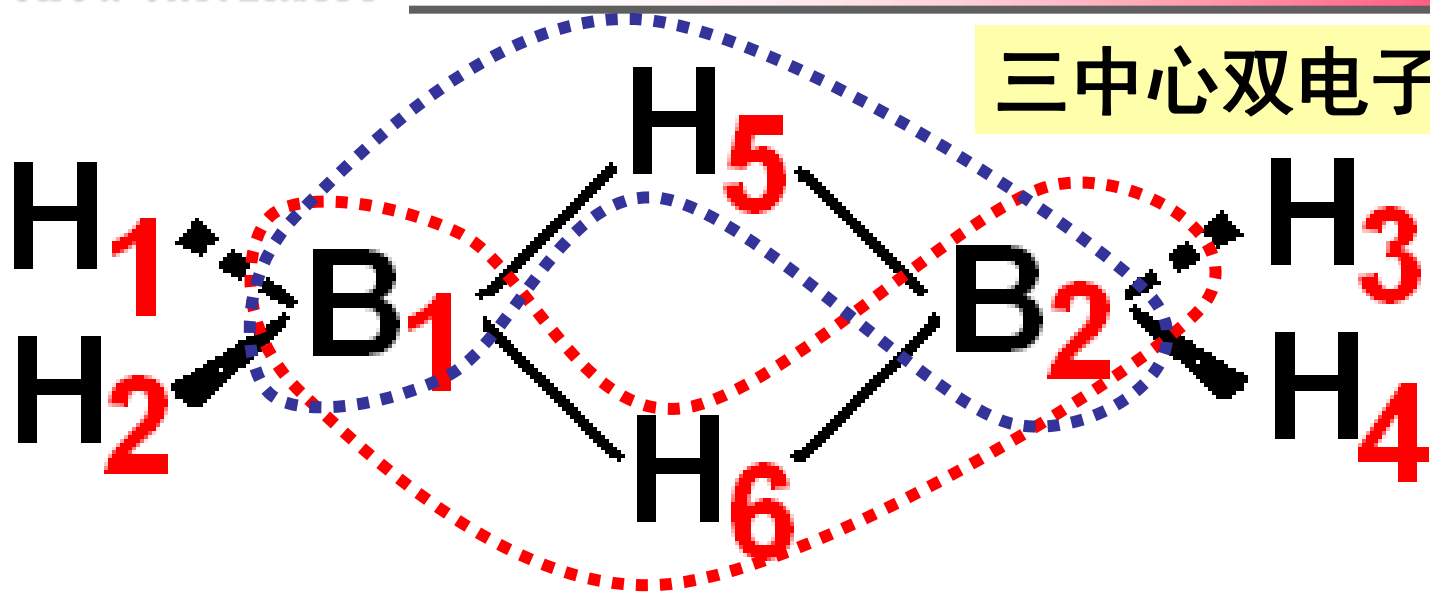
电子衍射
(1951)

双电子三中心 σ 键

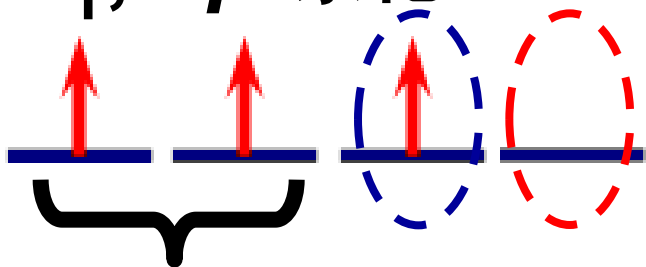
4个H处于同一平面
2个H分处平面的上下



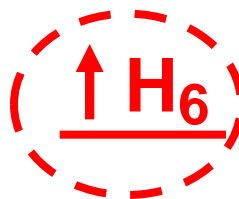
三中心双电子 σ 键



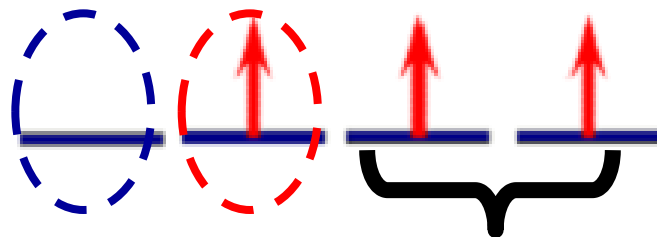
B_1 , sp^3 杂化



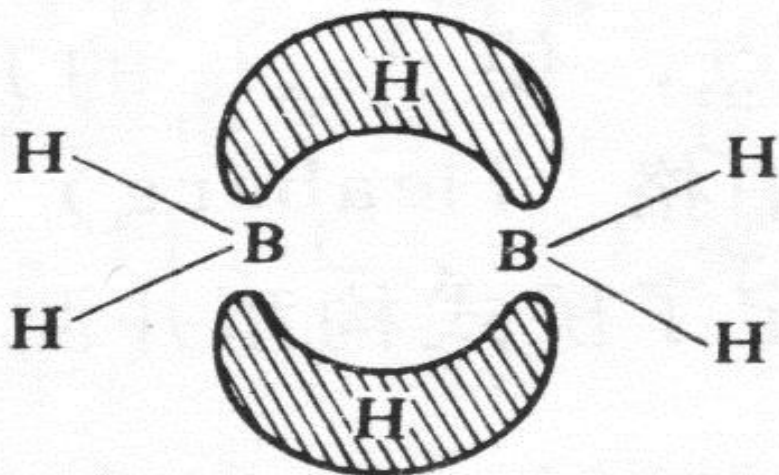
与 H_1 , H_2 成 σ 键



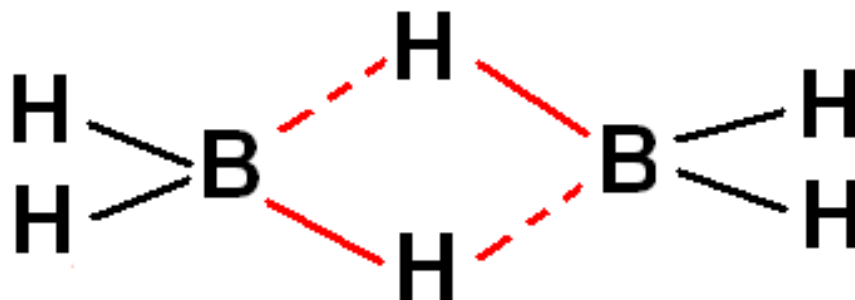
B_2 , sp^3 杂化



与 H_3 , H_4 成 σ 键



2个三中心双电子 σ 键



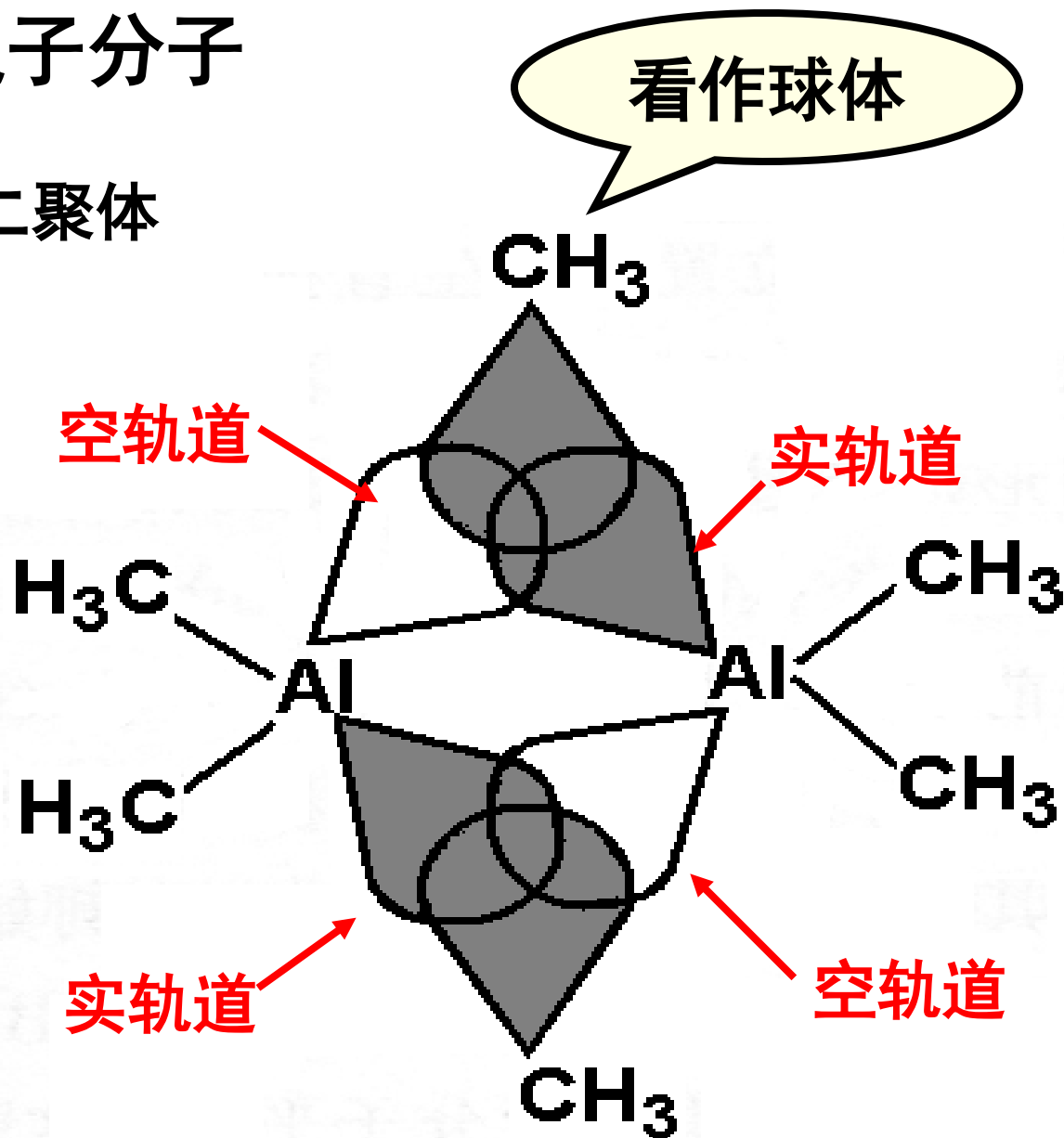
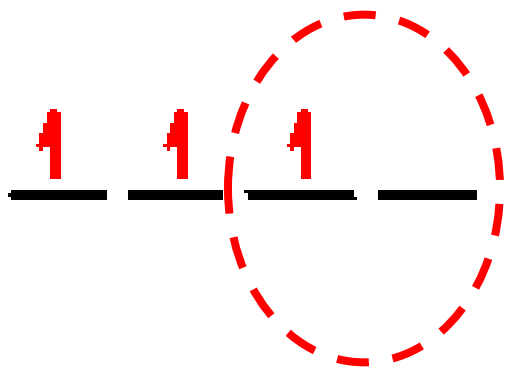


5.3.3 其它缺电子分子

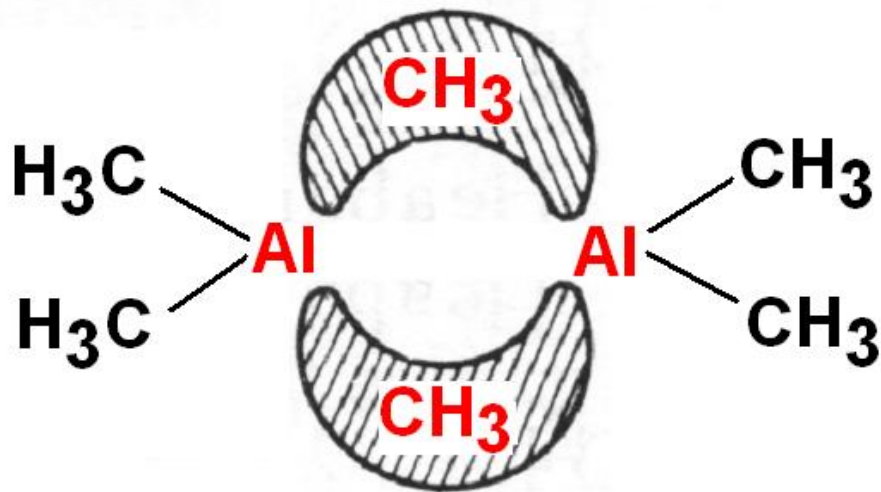
例1：三甲基铝的二聚体



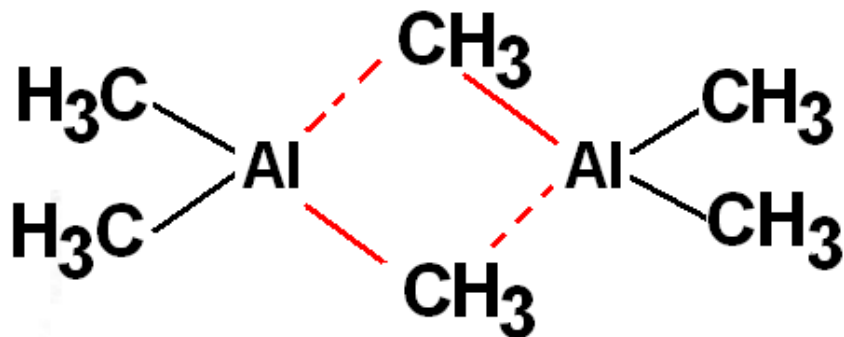
Al: sp^3



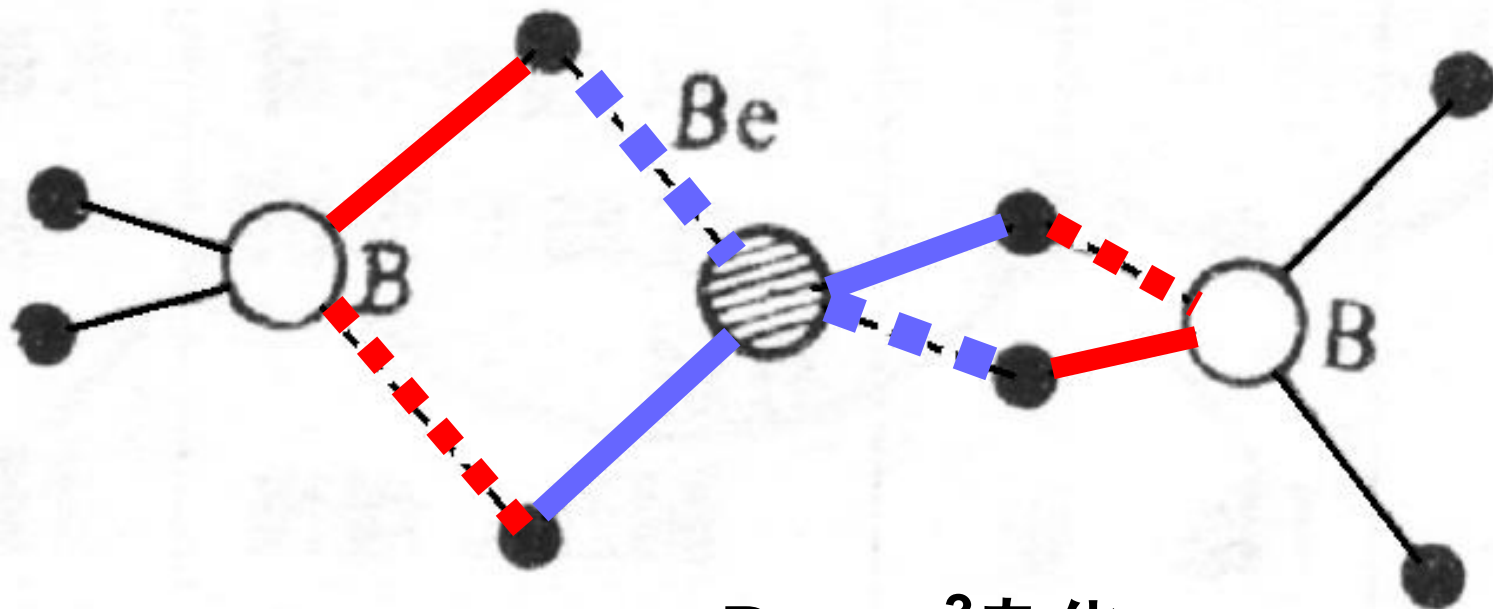
三甲基铝的二聚体



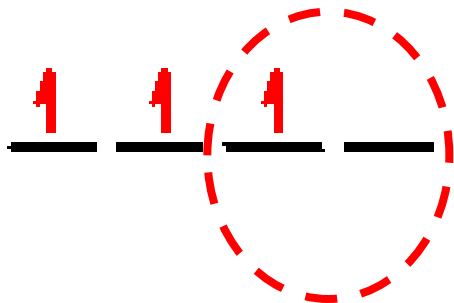
2个 三中心双电子 σ 键



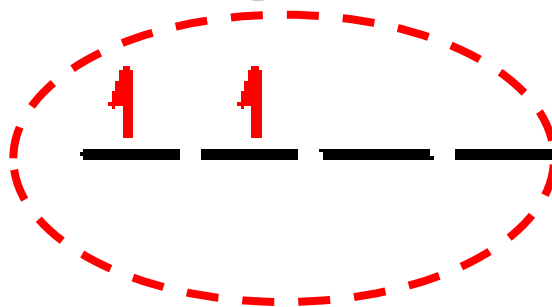
例2: 硼氢化铍 BeB_2H_8



B, sp^3 杂化

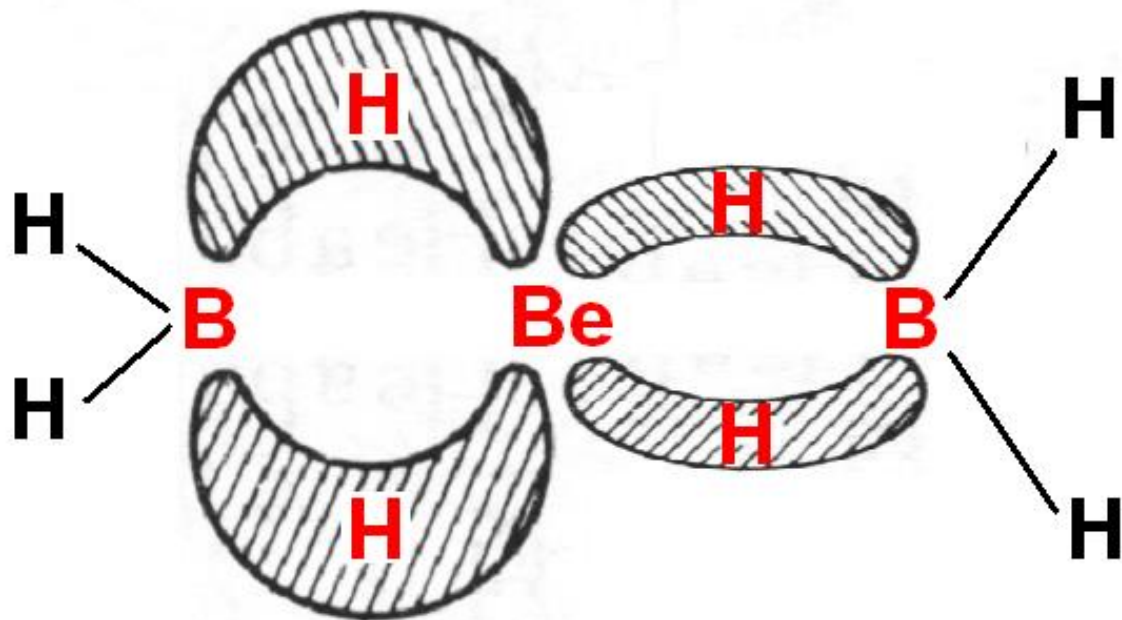


Be, sp^3 杂化





硼氢化铍 BeB_2H_8



4个 三中心双电子 σ 键