



# 结构化学

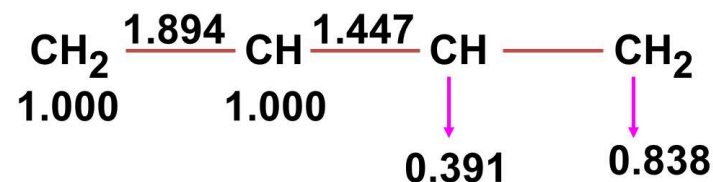


2025/5/21



## 分子图 图形法描述共轭分子的物理化学性质

- $\pi$ 电荷密度
- $\pi$ 键级
- 自由价



2025/5/21

2



$$\psi_i = c_{i1}\phi_1 + c_{i2}\phi_2 + \dots + c_{ij}\phi_j + \dots + c_{in}\phi_n$$

$\Psi_i$ 上电子云在原子核j处的电荷密度:

$$q_j^{\Psi_i} = n_i c_{ij}^2$$

$\Psi_i$ 上电子数

$\phi_j$ 在 $\Psi_i$ 中的份额

原子核j处总的 $\pi$ 电荷密度:  $q_j = \sum_{i=1}^n n_i c_{ij}^2$

2025/5/21

3



## 丁二烯, 4个 $\pi$ 电子

$$\psi_1 = 0.372\phi_1 + 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 + 0.372\phi_4$$

$$\psi_2 = 0.602\phi_1 + 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 - 0.602\phi_4$$

$$\psi_3 = 0.602\phi_1 - 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 + 0.602\phi_4$$

$$\psi_4 = 0.372\phi_1 - 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 - 0.372\phi_4$$

求丁二烯的基态以及第一激发态中, HOMO在1号原子上的 $\pi$ 电荷密度以及1号原子上的总 $\pi$ 电荷密度

2025/5/21

4

HOMO:  $\Psi_2$ 基态  $(\Psi_1)^2(\Psi_2)^2$ 

$$q_1^{\text{HOMO}} = 2 \times 0.602^2 = 0.725$$

$$q_1 = 2 \times 0.372^2 + 2 \times 0.602^2 = 1.000$$

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

$$q_1^{\text{HOMO}} = 1 \times 0.602^2 = 0.362$$

$$q_1 = 2 \times 0.372^2 + 1 \times 0.602^2 + 1 \times 0.602^2 = 1.000$$

2025/5/21

5

键级  $P_{j,j+1}$  ---- 相邻两原子间化学键的强度

$$\pi \text{键级: } P_{j,j+1}^{\pi} = \sum_i n_i c_{ij} c_{i,j+1}$$

$$\sigma \text{键级: } P_{j,j+1}^{\sigma} = 1$$

$$\text{总键级: } P_{j,j+1} = 1 + \sum_i n_i c_{ij} c_{i,j+1}$$

2025/5/21

6

丁二烯 基态  $(\Psi_1)^2(\Psi_2)^2$ 

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

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

$$\text{同理 } P_{23} = 1.447$$



2025/5/21

7



自由价---原子的剩余成键能力及反应活性

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

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

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

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

2025/5/21

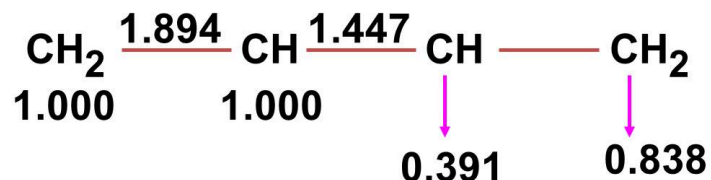
8



## 分子图及其应用

分子图：键级、电荷密度、自由价标记在分子结构图上

例：丁二烯，基态



2025/5/21

9



## 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

2025/5/21

10



## 例1：苯胺

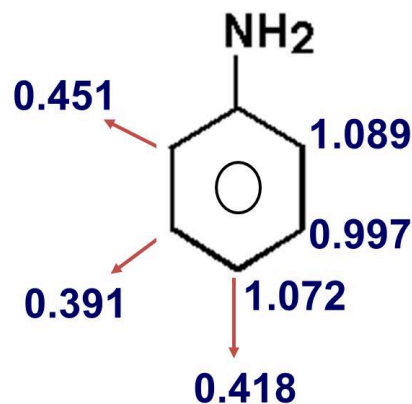
电荷密度：

邻位>对位>间位

自由价：

邻位>对位>间位

**-NH<sub>2</sub>：邻对位基团**

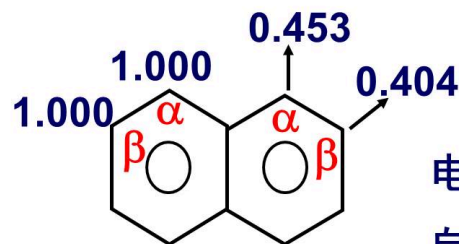


2025/5/21

11



## 例2：萘



电荷密度： $\alpha = \beta$  位

自由价： $\alpha > \beta$  位

亲核、亲电和自由基反应都易发生在 $\alpha$ 位。

2025/5/21

12



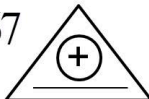


例. 环丙烯基阳离子  $\pi$  分子轨道如下, 则C-C键级为(

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3); \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2); \quad \Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 - 2\phi_3)$$

(A) 0. 8335 (B) 1. 8335 (C) 0. 6667 (D) 1. 6667

解: 环烯丙基阳离子离域 大 $\pi$ 键类型为 $\Pi_3^2$ ,  $(\psi_1)^2$

$$P_{12}^{\pi} = 2 \times \frac{1}{\sqrt{3}} \times \frac{1}{\sqrt{3}} = \frac{2}{3}, \quad P_{12} = P_{12}^{\pi} + P_{12}^{\sigma} = 1.667$$


2025/5/21

13



课堂练习: 用HMO法求乙烯的 $\pi$ ,  $\pi^*$ 的MO波函数, 推求基态和激发态的分子图, 并讨论两者化学活性的差别。

解:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , 休克尔行列式为:  $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$

则得:  $x = 1, -1$

将 $x = 1, -1$ 分别代入下列久期方程:

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

$$c_1^2 + c_2^2 = 1 \quad \text{归一化方程}$$

2025/5/21

14



$$x = -1 \text{ 时}, c_1 = c_2 = \frac{\sqrt{2}}{2},$$

$$E_1 = \alpha + \beta \quad \Psi_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1 + \phi_2) \quad \pi\text{-MO}$$

$$x = 1 \text{ 时}, c_1 = -c_2 = \frac{\sqrt{2}}{2},$$

$$E_2 = \alpha - \beta \quad \Psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1 - \phi_2) \quad \pi^*\text{-MO}$$

2025/5/21

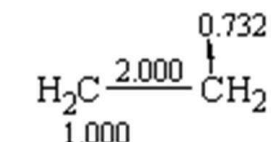
15



(1) 乙烯基态:  $(\Psi_1)^2$

$$\rho_1 = \rho_2 = 2 * \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 1$$

$$P_{12} = 1 + 2 * \frac{\sqrt{2}}{2} * \frac{\sqrt{2}}{2} = 2$$



乙烯基态分子图

$$F_1 = F_2 = 4.732 - 2 - 2 = 0.732$$

2025/5/21

16

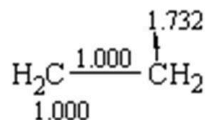
## (2) 乙烯激发态: $(\Psi_1)^1(\Psi_2)^1$

$$\rho_1 = \rho_2 = 1 * \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 + 1 * \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 1$$

$$P_{12} = 1 + 1 * \frac{\sqrt{2}}{2} * \frac{\sqrt{2}}{2} + 1 * \frac{\sqrt{2}}{2} * \left(-\frac{\sqrt{2}}{2}\right) = 1$$

$$F_1 = F_2 = 4.732 - 2 - 1 = 1.732$$

对比基态，乙烯激发态分子中C原子自由价增大、C-C键级减小，表明激发态分子化学活性较大。



乙烯激发态分子图

2025/5/21

17

## 离域（共轭） $\pi$ 键形成的条件及分类

- 条件
  - ① 平面构型，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
- 类型:  $\Pi_n^m$ 
  - $n$  —  $p$  轨道数目
  - $m$  —  $\pi$  电子数目

2025/5/21

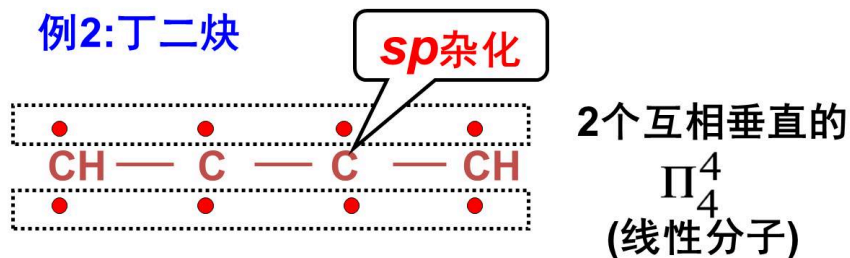
18

## ① 正常离域 $\Pi$ 键, $n=m$

### 例1: 丁二烯



### 例2: 丁二炔

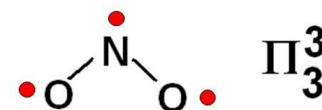


2025/5/21

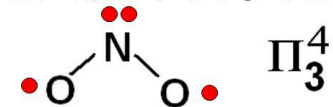
19

### 例3: $\text{NO}_2$ N: $sp^2$ 杂化 平面分子

情况1: 孤对电子占据N的一个  $sp^2$  杂化轨道，垂直分子平面的  $p_z$  轨道只提供一个电子参与共轭



情况2: 单电子占据N的一个  $sp^2$  杂化轨道，垂直分子平面的  $p_z$  轨道被孤对电子占据，提供2个电子参与共轭



$\text{NO}_2$  作为分子时为  $\Pi_3^3$ ，作为硝基取代基 ( $-\text{NO}_2$ ) 时为  $\Pi_3^4$

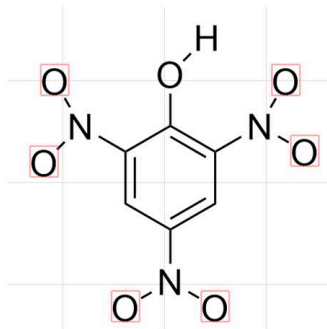
2025/5/21

20

单选题 5分

平面分子2,4,6-三硝基苯酚中离域 $\pi$ 键为( )

- A  $\Pi_7^9$   
B  $\Pi_{15}^{18}$   
C  $\Pi_{16}^{20}$   
D  $\Pi_{16}^{22}$



2025/5/21

21



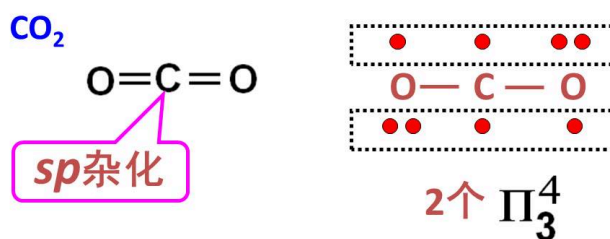
②多电子离域 $\pi$ 键,  $m > n$

含杂原子共轭体系

例1: 酰胺



例2:  $\text{CO}_2$



2025/5/21

22



③缺电子离域 $\pi$ 键,  $m < n$

例1:  $\text{C}_6\text{H}_6^+$   $\Pi_6^5$



均为 $sp^2$ 杂化

例2: 丙烯基阳离子  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2]^+$   $\Pi_3^2$

2025/5/21

23



HMO法的局限性

- ◆ 只适用于平面共轭体系, 而且只考虑 $\pi$ 电子
- ◆ 休克尔近似: 只考虑了相邻原子间的交换积分, 忽略了重叠积分

2025/5/21

24



## 5-3 缺电子分子与多中心键

## 缺电子原子

价电子数小于价轨道数的原子

 $\text{B: } 1s^2 2s^2 2p^1$ 

价层3个电子

 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 

价层4个轨道

2025/5/21

25

 $\text{Al, Be, B, ...}$  ——— 缺电子原子 $\text{H, C, Si, ...}$  ——— 等电子原子 $\text{N, O, F, ...}$  ——— 多电子原子

2025/5/21

26

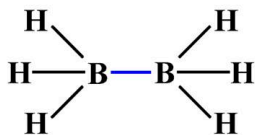


## 缺电子分子

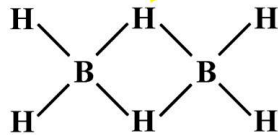
- 价电子数小于价轨道数的分子
- 组成：缺电子原子+等/缺电子原子

 $\text{B}_2\text{H}_6$ 分子 (12e, 14价轨道):

三中心两电子H桥键



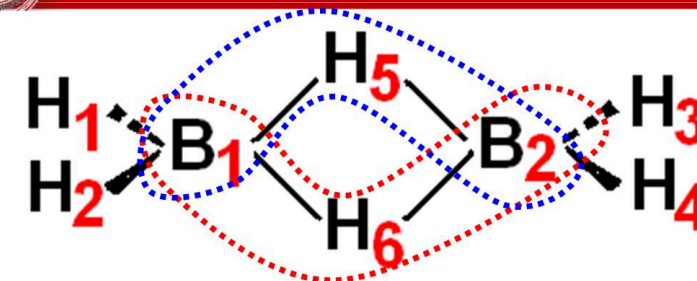
(1) 乙烷式结构



(2) 乙烯桥式结构

2025/5/21

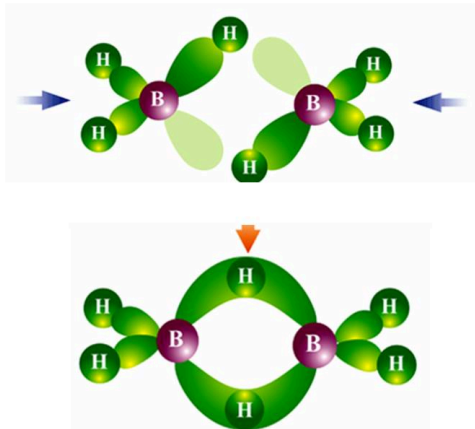
27

 $\text{B}_1, sp^3$  杂化与  $\text{H}_1, \text{H}_2$  成  $\sigma$  键 $\text{B}_2, sp^3$  杂化与  $\text{H}_3, \text{H}_4$  成  $\sigma$  键

2025/5/21

28





$B_2H_6$  的三中心两电子 (3c-2e) 键

2025/5/21

29



$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b + c_c \phi_c$$

$$\begin{vmatrix} \alpha_a - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_b - \varepsilon & \beta' \\ 0 & \beta' & \alpha_c - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} \varepsilon_3 &= \alpha - \sqrt{2}\beta \\ \varepsilon_2 &= \alpha \\ \varepsilon_1 &= \alpha + \sqrt{2}\beta \end{aligned}$$

HMO法计算证明，3c-2e离域键的形成是体系稳定的重要因素。

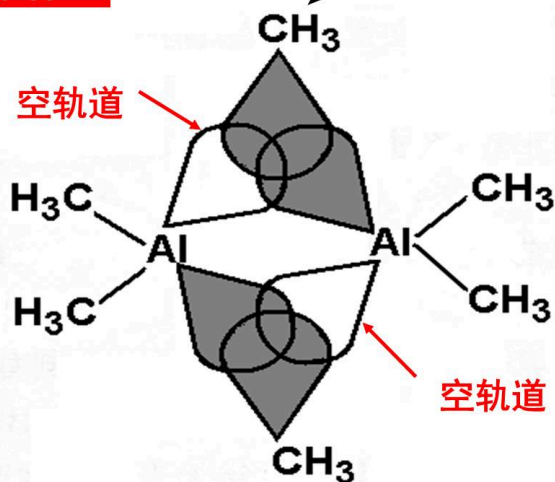
2025/5/21

30



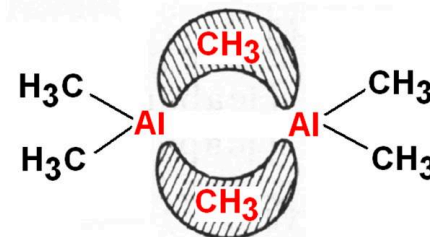
看作球体

### 三甲基铝的二聚体



2025/5/21

31

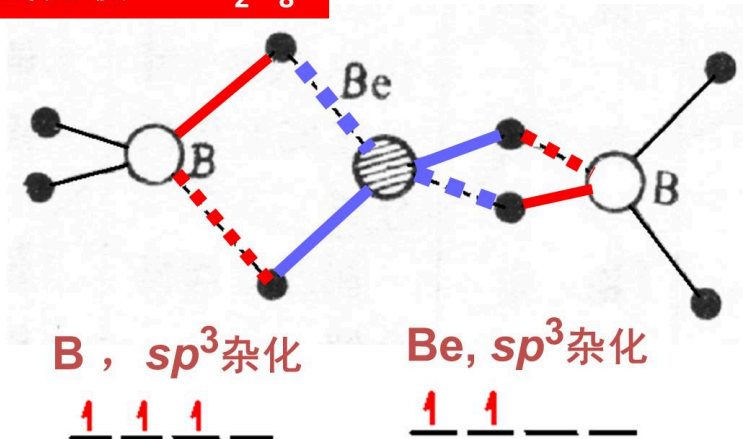


2个三中心双电子 $\sigma$ 键

2025/5/21

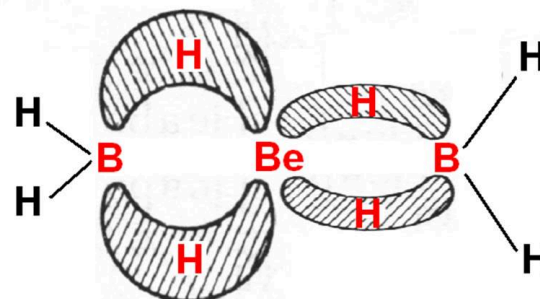
32



硼氢化铍  $\text{BeB}_2\text{H}_8$ 

2025/5/21

33

硼氢化铍  $\text{BeB}_2\text{H}_8$ 4个三中心双电子 $\sigma$ 键

2025/5/21

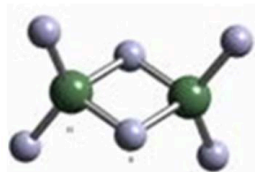
34



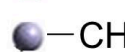
本节考点：能准确描述缺电子分子体系的化学键结构

例题： $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ 分子中，下列说法正确的是（ ）

- (A) Al是 $sp^2$ 杂化      (B) 一个三中心键  
(C) 两个三电子键      (D) 两个三中心键

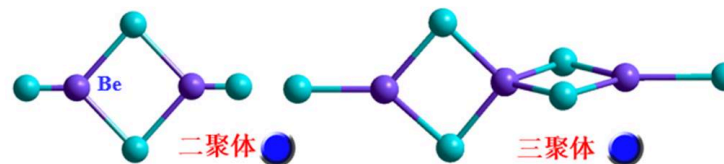


解：Al是 $sp^3$ 杂化，  
有两个三中心两电子 $\sigma$ 键  
四个双中心双电子 $\sigma$ 键

具有相同结构的有： $\text{B}_2\text{H}_6$  (P159图5. 18)具有类似结构的有： $\text{Be}_2(\text{CH}_3)_4$  (P163图5. 26) $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$  (P163图5. 25)

2025/5/21

35

气相 $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ 主要是二聚体，也有少量的三聚体。 $\text{Be}_2(\text{CH}_3)_4$  $\text{Be}_3(\text{CH}_3)_6$ 

2025/5/21

36