



结构化学



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

Ψ_i 上电子云在原子核j处的电荷密度:

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

Ψ_i 上电子数

ϕ_j 在 Ψ_i 中的份额

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

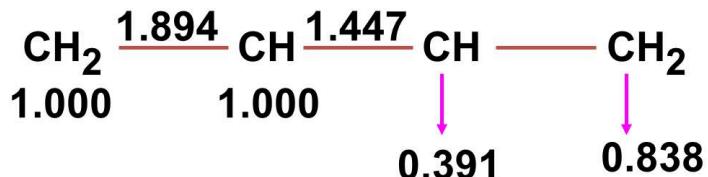
2025/5/21

3



分子图 图形法描述共轭分子的物理化学性质

- π 电荷密度
- π 键级
- 自由价



2025/5/21

2



丁二烯, 4个 π 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 π 电荷密度以及1号原子上的总 π 电荷密度

2025/5/21

4

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

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

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

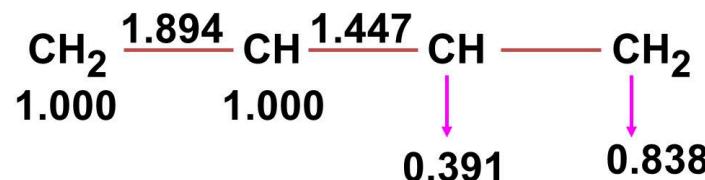
8



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 \rightarrow (前沿) 电荷密度小的位置
- (2) 亲电基团 \rightarrow (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 \rightarrow 自由价大的位置

2025/5/21

10

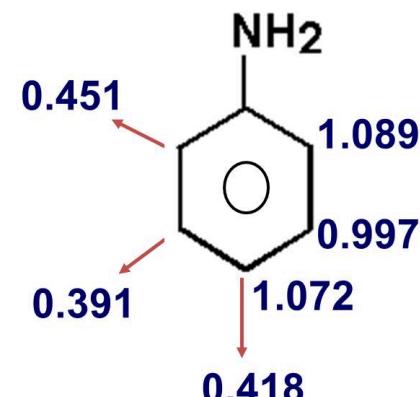


例1：苯胺

电荷密度：
邻位>对位>间位

自由价：
邻位>对位>间位

-NH₂: 邻对位基团

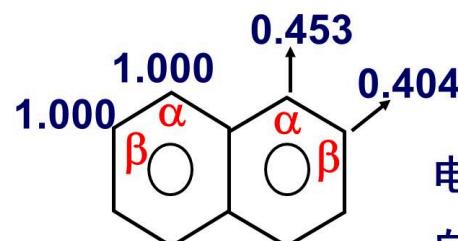


2025/5/21

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 α 位。

2025/5/21

12



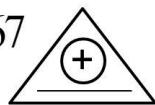
例. 环丙烯基阳离子 π 分子轨道如下, 则C-C键级为(

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

- (A) 0.8335 (B) 1.8335 (C) 0.6667 (D) 1.6667

解: 环烯丙基阳离子离域大 Π 键类型为 Π_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 π , π^* 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:

$$\begin{cases} c_1x + c_2 = 0 \\ c_1 + c_2x = 0 \end{cases}$$

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

2025/5/21

14



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

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

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

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

2025/5/21

15



(1) 乙烯基态: $(\Psi_1)^2$

$$\rho_1 = \rho_2 = 2 * \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 1 \quad \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \xrightarrow[1.000]{2.000} \text{CH}_2 \\ \uparrow 0.732 \end{array}$$

$$P_{12} = 1 + 2 * \frac{\sqrt{2}}{2} * \frac{\sqrt{2}}{2} = 2 \quad \text{乙烯基态分子图}$$

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

2025/5/21

16



(2) 乙烯激发态: $(\Psi_1)^1 (\Psi_2)^1$

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

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

H₂C CH₂

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

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。

2025/5/21

17

18



离域(共轭) π 键形成的条件及分类

- 条件 $\begin{cases} ① \text{平面构型, 必须提供} p \text{轨道} \\ (\text{有无电子均可}) \\ ② \text{成键电子数目} > \text{反键电子数目} \end{cases}$
- 类型: $\Pi_n^m \begin{cases} n - p \text{轨道数目} \\ m - \pi \text{电子数目} \end{cases}$

2025/5/21

18



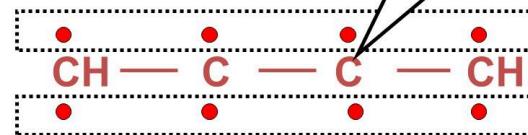
①正常离域 Π 键, $n=m$

例1: 丁二烯



例2: 丁二炔

sp杂化



2个互相垂直的
 Π_4^4
(线性分子)

2025/5/21

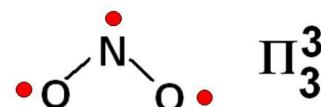
19

20

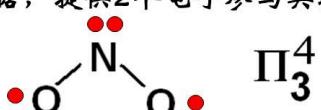


例3: NO₂ N: sp²杂化 平面分子

情况1: 孤对电子占据N的一个sp²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sp²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



NO₂作为分子时为 Π_3^3 , 作为硝基取代基 (-NO₂) 时为 Π_3^4

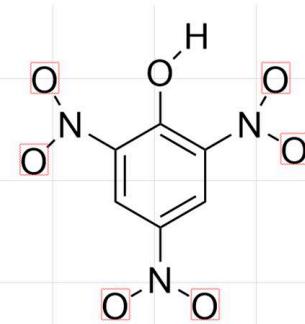
2025/5/21

单选题 5分



平面分子2,4,6-三硝基苯酚中离域π键为()

- A Π_7^9
- B Π_{15}^{18}
- C Π_{16}^{20}
- D Π_{16}^{22}



2025/5/21

21



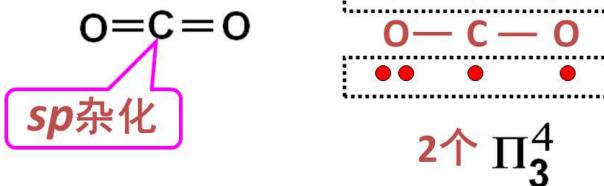
②多电子离域π键, $m > n$

含杂原子共轭体系

例1: 酰胺



例2: CO_2



2025/5/21

22



③缺电子离域π键, $m < n$

例1:



Π_6^5

均为 sp^2 杂化

例2: 丙烯基阳离子



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 π 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



价层3个电子



价层4个轨道

2025/5/21

25



Al, Be, B, ... —— 缺电子原子

H, C, Si, ... —— 等电子原子

N, O, F, ... —— 多电子原子

2025/5/21

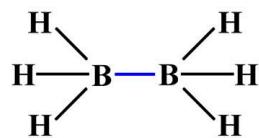
26



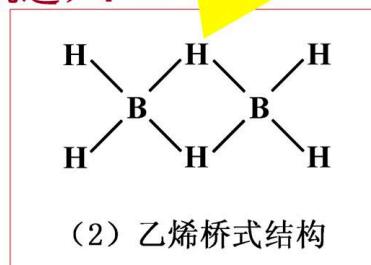
缺电子分子

- 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

B_2H_6 分子 (12e, 14价轨道) :



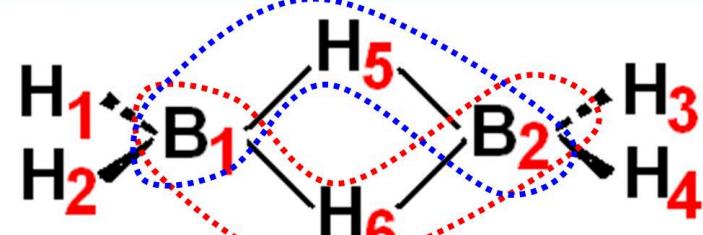
(1) 乙烷式结构



(2) 乙烯桥式结构

2025/5/21

27



B_1, sp^3 杂化

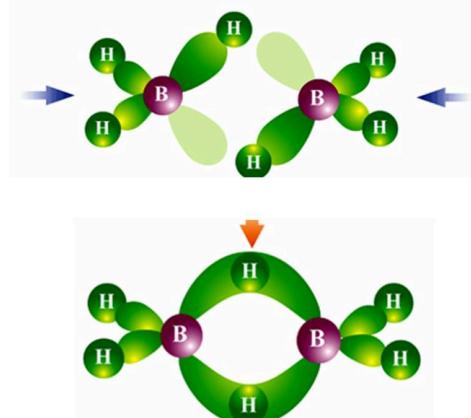
与 H_1, H_2 成 σ 键

B_2, sp^3 杂化

与 H_3, H_4 成 σ 键

2025/5/21

28

**B₂H₆** 的三中心两电子(3c-2e)键

2025/5/21

29

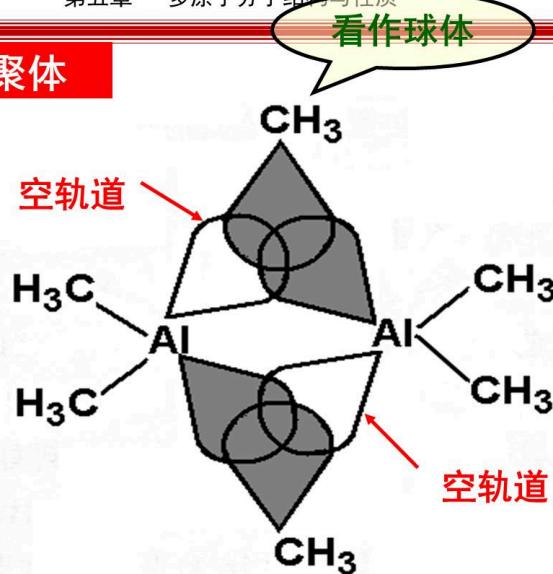
$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b + c_c \phi_c$$

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

HMO法计算证明，3c-2e离域键的形成是体系稳定的重要因素。

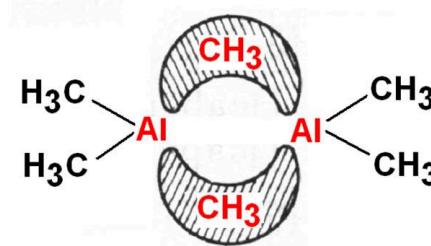
2025/5/21

30

**三甲基铝的二聚体** $\text{Al: } sp^3$ **1 1 1**

2025/5/21

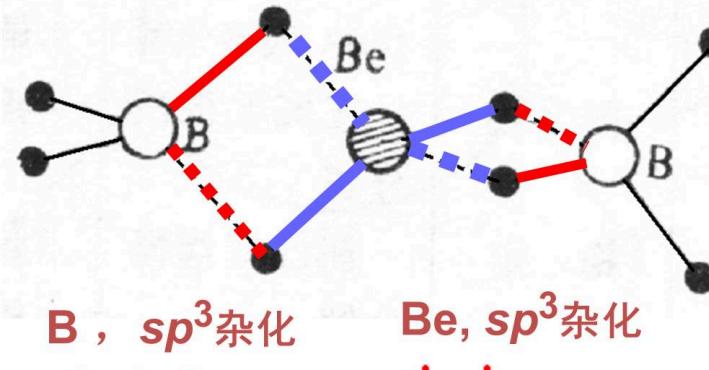
31



2个三中心双电子σ键

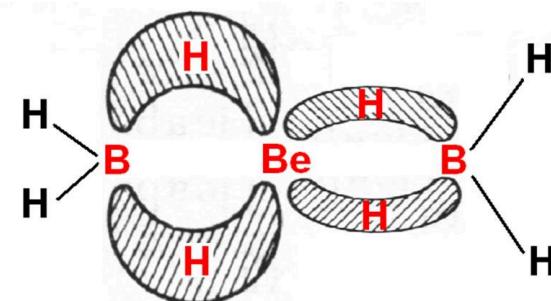
2025/5/21

32

硼氢化铍 BeB_2H_8 

2025/5/21

33

硼氢化铍 BeB_2H_8 4个三中心双电子 σ 键

2025/5/21

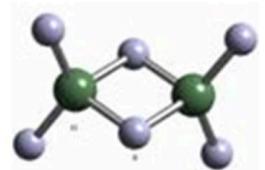
34



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

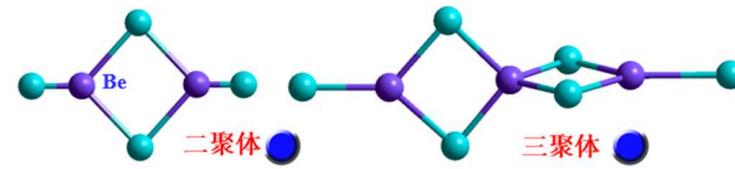


解： Al 是 sp^3 杂化，
有两个三中心两电子 σ 键
四个双中心双电子 σ 键

 ---Al 具有相同结构的有： B_2H_6 (P159图5.18) ---CH_3 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