



结构化学

第五章 多原子分子结构与性质

结 构 化 学



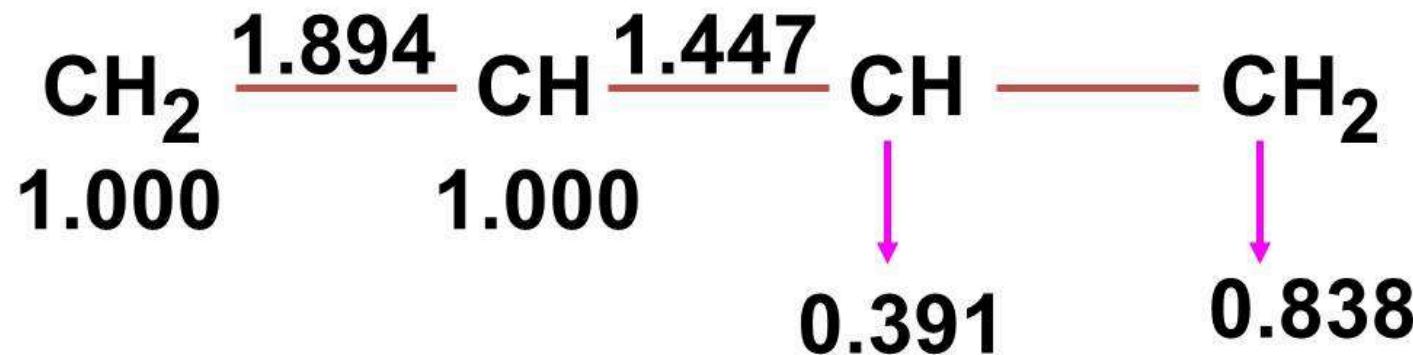
2025/5/21





分子图 图形法描述共轭分子的物理化学性质

- π 电荷密度
- π 键级
- 自由价





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

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

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



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

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

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

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



键级 $P_{j,j+1}$ ---- 相邻两原子间化学键的强度

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

σ 键级: $P_{j,j+1}^{\sigma} = 1$

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



丁二烯 基态

$$(\Psi_1)^2 (\Psi_2)^2$$

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

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

$$\text{同理 } P_{23} = 1.447$$





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

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

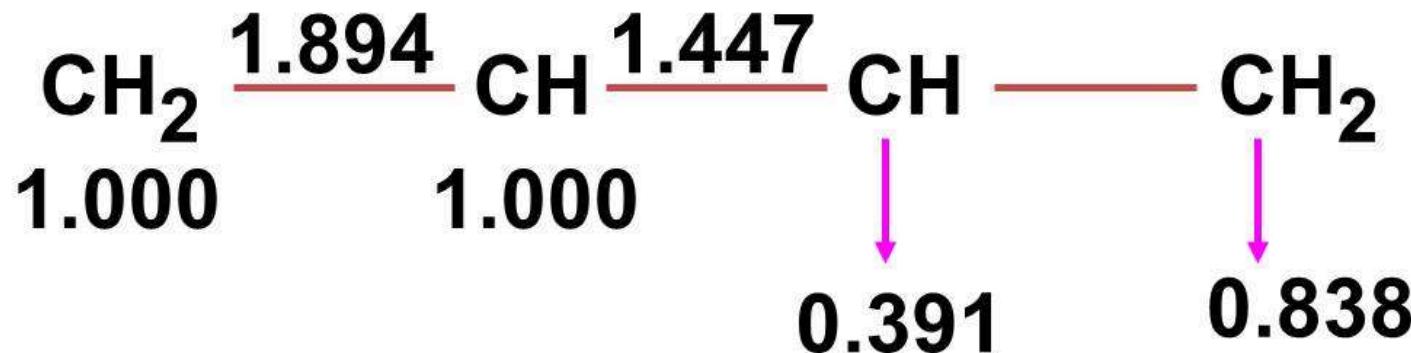
$$F_1 = F_4 = 4.732 - 3 - 0.894 = 0.838$$



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





应用：

- (1) 亲核基团 → (前沿) 电荷密度小的位置
- (2) 亲电基团 → (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 → 自由价大的位置



例1：苯胺

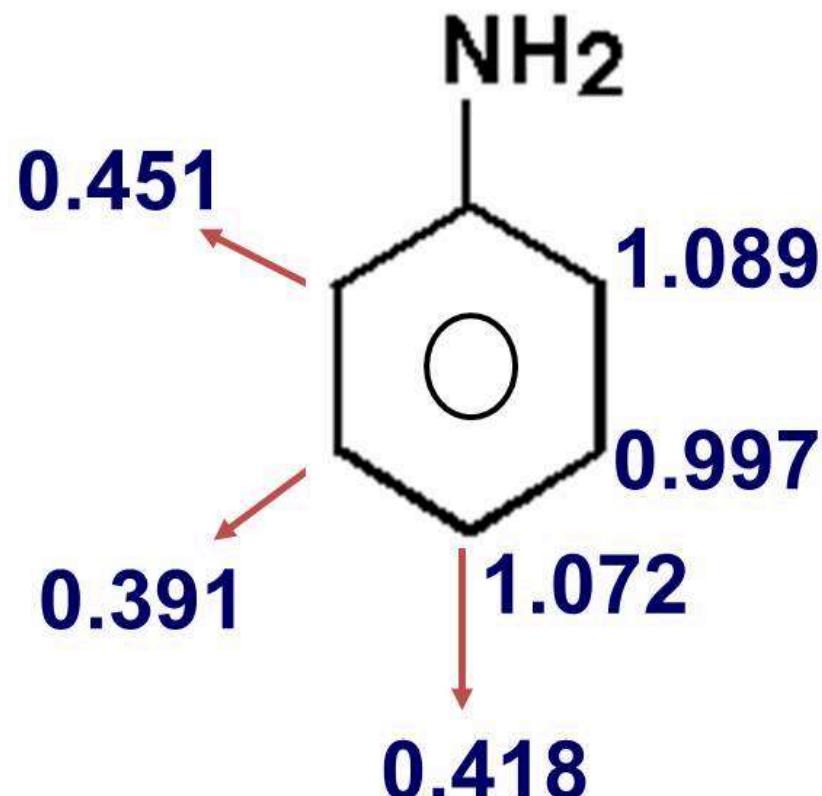
电荷密度：

邻位>对位>间位

自由价：

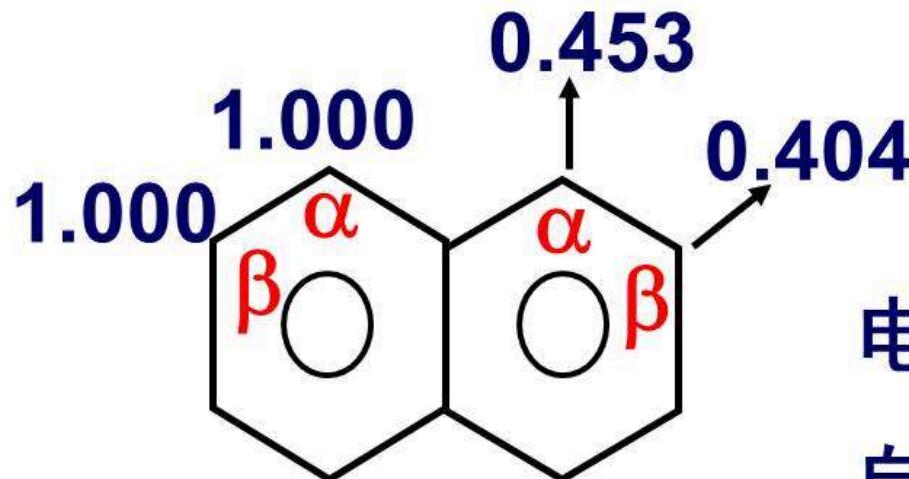
邻位>对位>间位

-NH₂: 邻对位基团





例2：萘



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。



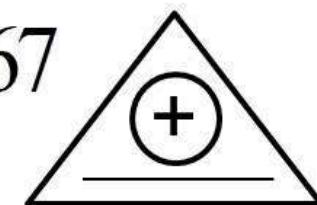
例. 环丙烯基阳离子 π 分子轨道如下，则C-C键级为(

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

- (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 , $(\Psi_1)^2$

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





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：

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

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



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

$$E_1 = \alpha + \beta$$

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

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

$$E_2 = \alpha - \beta$$

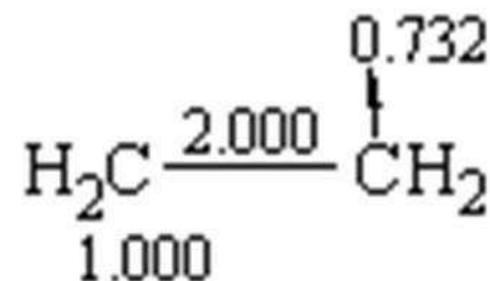
$$\Psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} (\phi_1 - \phi_2) \quad \pi^*\text{-MO}$$



(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

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

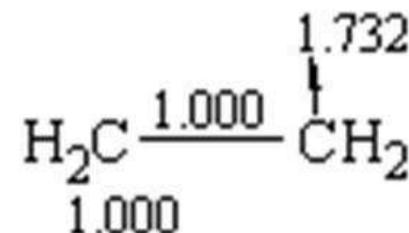


(2) 乙烯激发态: $(\Psi_1)^1 (\Psi_2)^1$

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

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

乙烯激发态分子图



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

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。



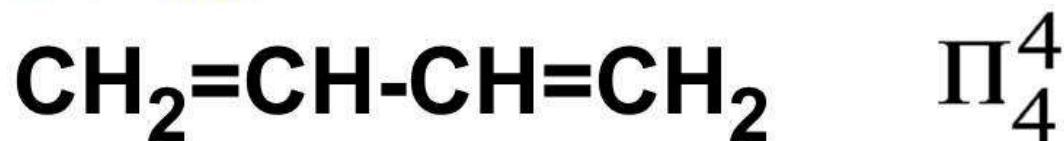
离域（共轭） π 键形成的条件及分类

1. 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
2. 类型： Π_n^m {
- n — **p**轨道数目
 - m — π 电子数目

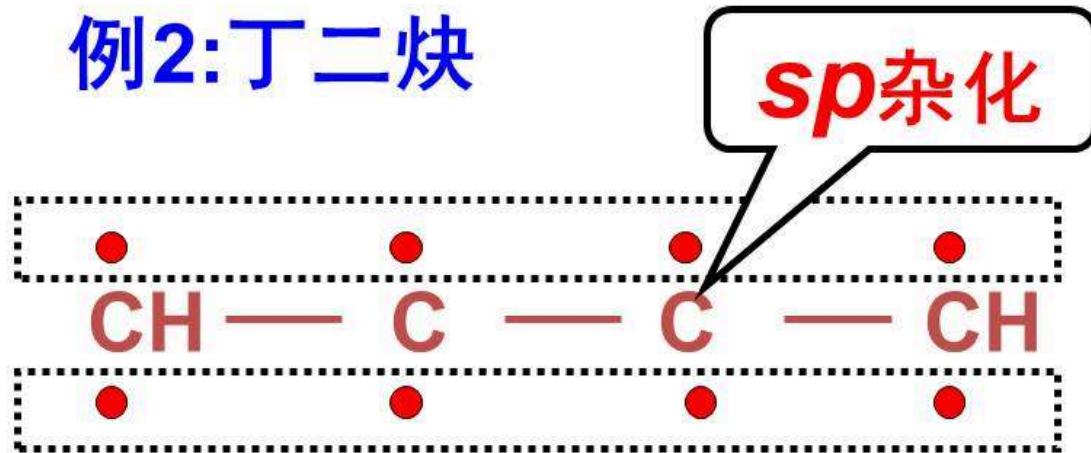


①正常离域 Π 键, $n=m$

例1：丁二烯



例2：丁二炔

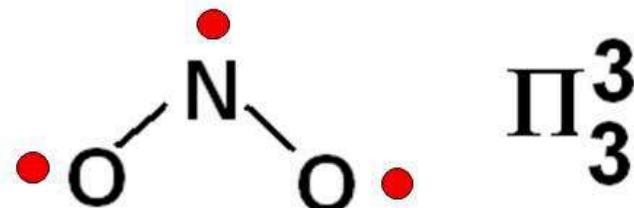


2个互相垂直的
 Π_4^4
(线性分子)

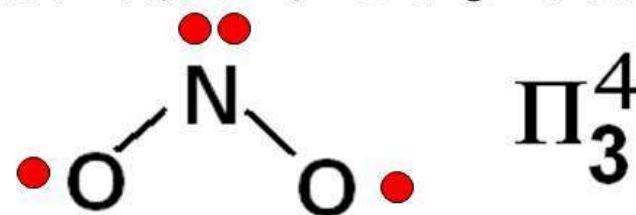


例3: NO_2 N: sp^2 杂化 平面分子

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



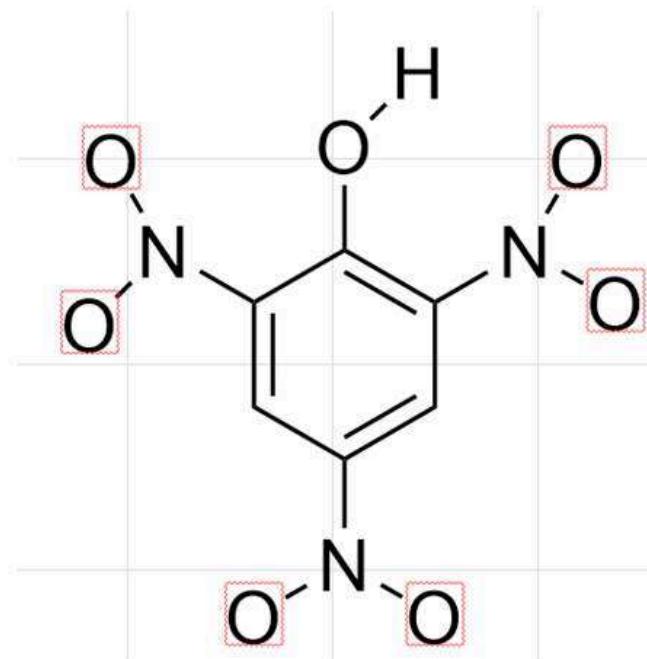
NO_2 作为分子时为 Π_3^3 , 作为硝基取代基 ($-\text{NO}_2$) 时为 Π_3^4

单选题 5分



平面分子2,4,6-三硝基苯酚中离域Π键为()

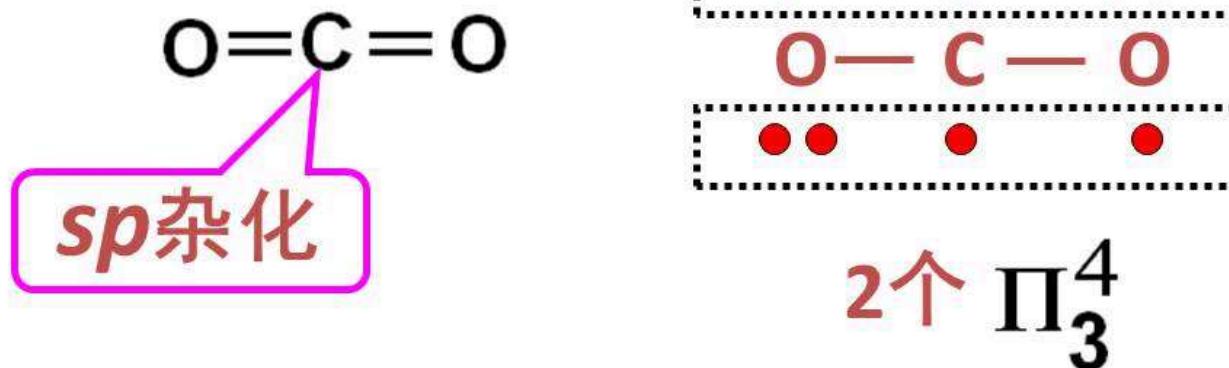
- A Π_7^9
- B Π_{15}^{18}
- C Π_{16}^{20}
- D Π_{16}^{22}



②多电子离域Π键, $m > n$

含杂原子共轭体系

例1：酰胺

例2：CO₂

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





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



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

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



Al, Be, B, ... —— 缺电子原子

H, C, Si, ... —— 等电子原子

N, O, F, ... —— 多电子原子

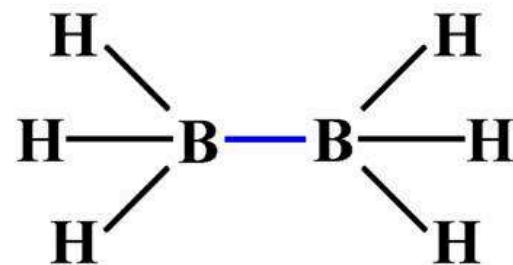


缺电子分子

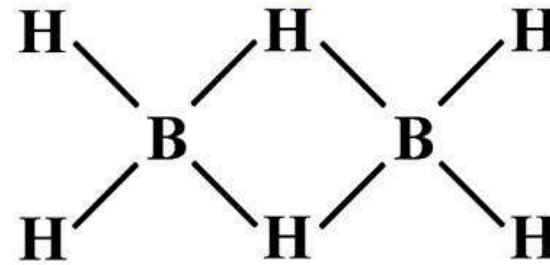
- 价电子数小于价轨道数的分子
- 组成：缺电子原子+等/缺电子原子

B_2H_6 分子（12e, 14价轨道）：

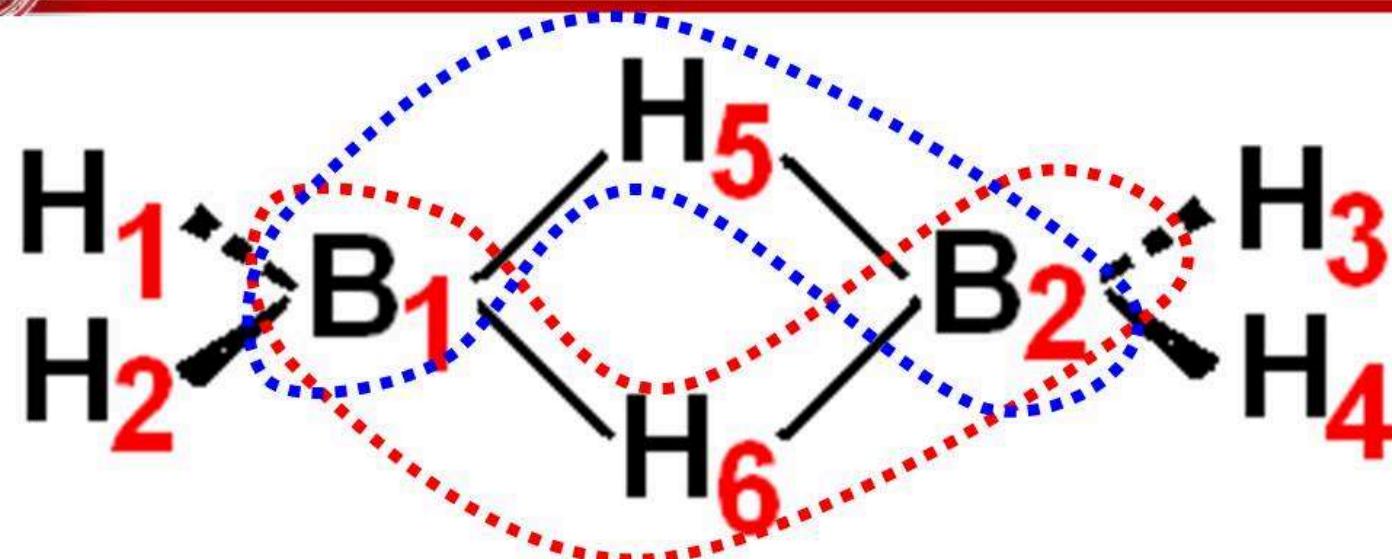
三中心两电子H桥键



(1) 乙烷式结构

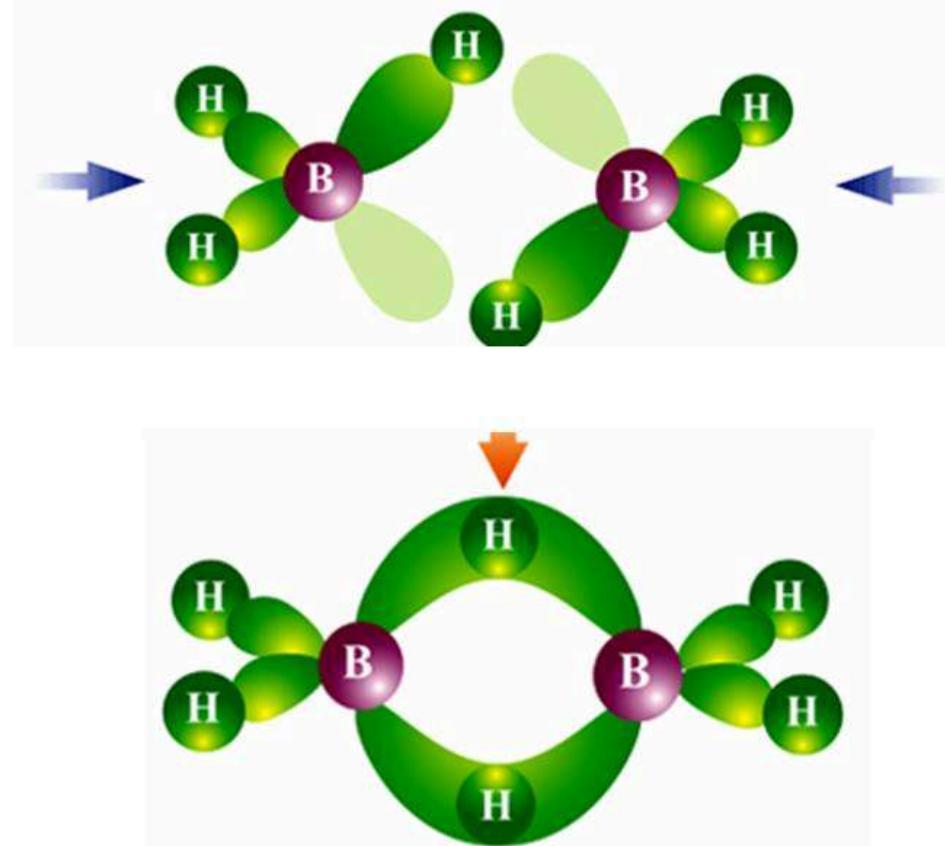


(2) 乙烯桥式结构



与 H_1, H_2 成 σ 键

与 H_3, H_4 成 σ 键



B_2H_6 的三中心两电子 ($3c-2e$) 键



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

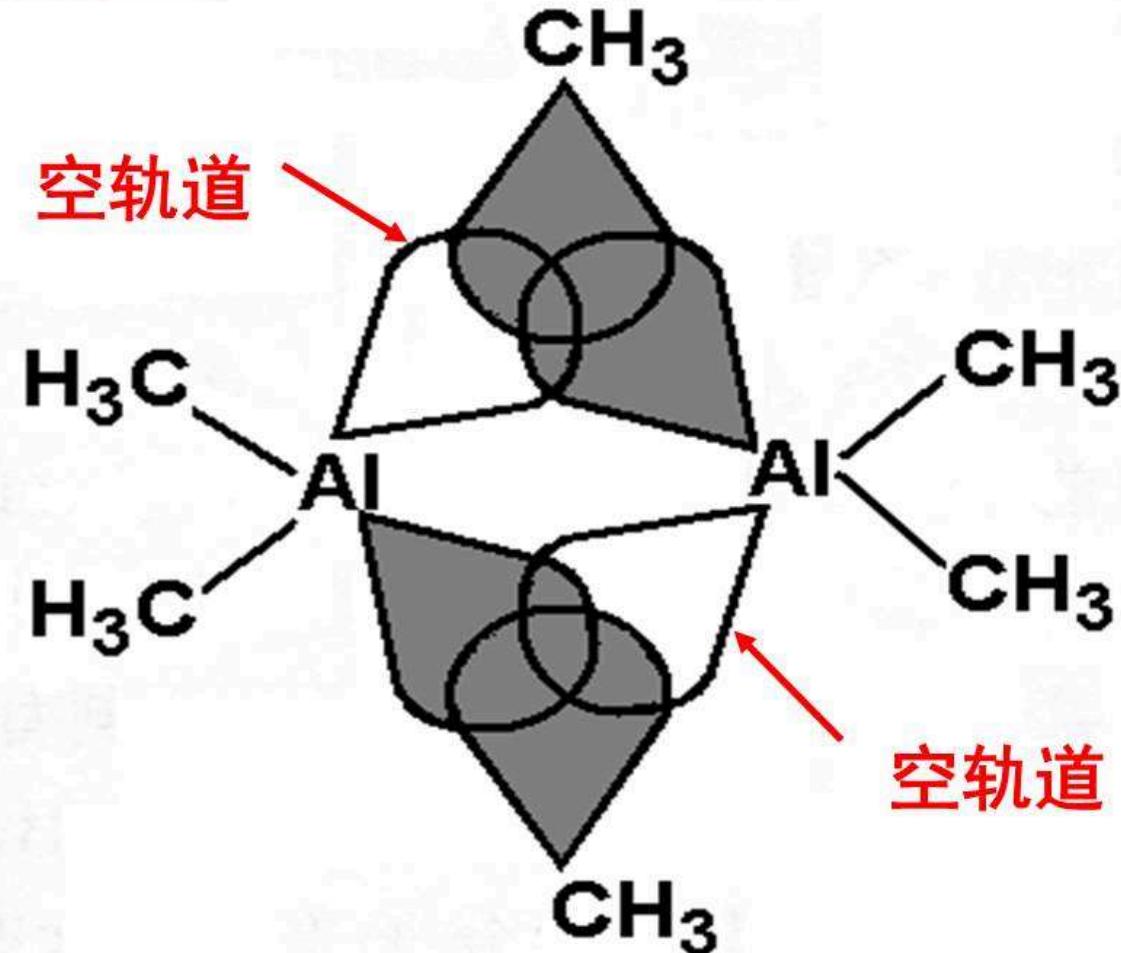
$$\begin{vmatrix} \alpha_a - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_b - \varepsilon & \beta' \\ 0 & \beta' & \alpha_c - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} \varepsilon_3 &= \alpha - \sqrt{2}\beta \\ \varepsilon_2 &= \alpha \\ \varepsilon_1 &= \alpha + \sqrt{2}\beta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

HMO法计算证明，3c-2e离域键的形成是体系稳定的重要因素。



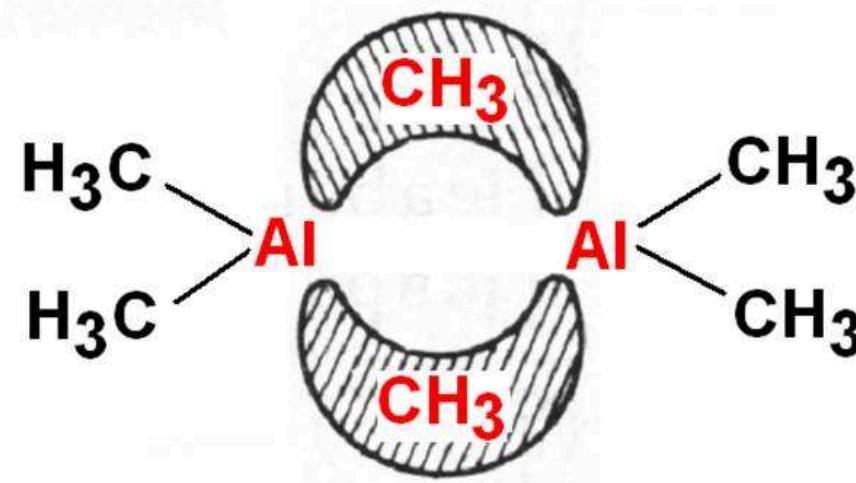
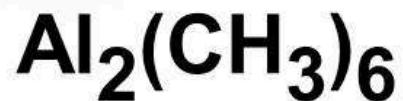
看作球体

三甲基铝的二聚体

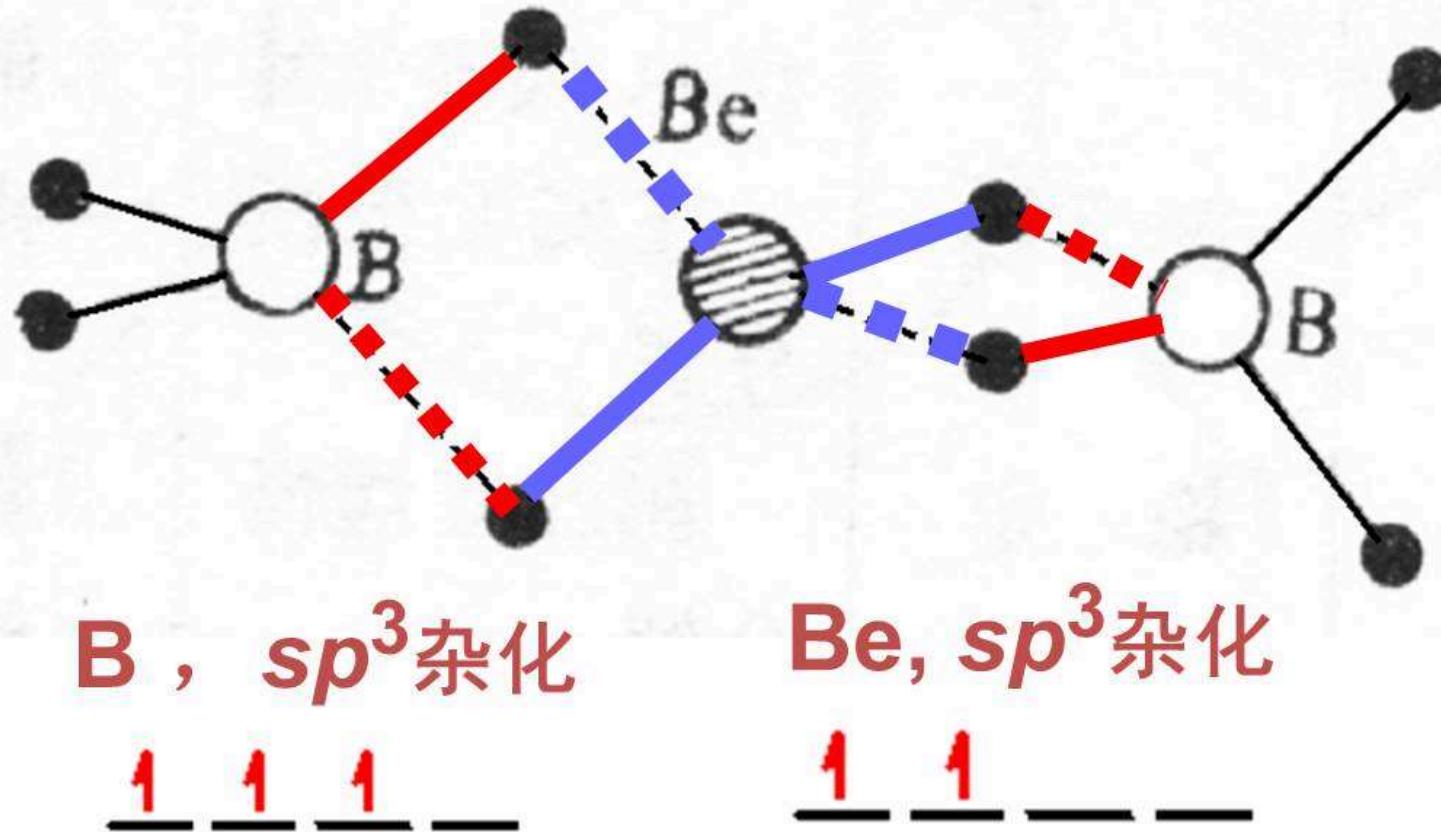
 $\text{Al: } sp^3$ 1 1 1 —

2025/5/21

D.L.

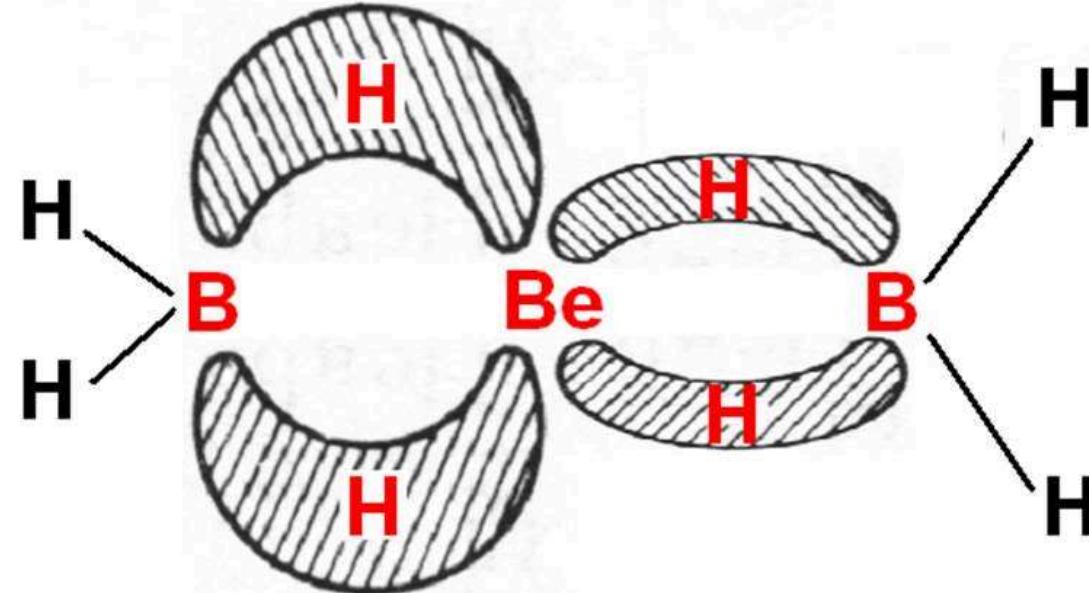


2个三中心双电子 σ 键

硼氢化铍 BeB_2H_8 



硼氢化铍 BeB_2H_8

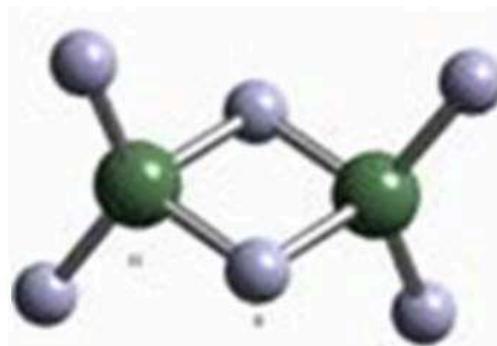


4个三中心双电子 σ 键



本节考点：能准确描述缺电子分子体系的化学键结构

例题： $Al_2(CH_3)_6$ 分子中，下列说法正确的是（ ）



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)

—CH₃ 具有类似结构的有: Be₂(CH₃)₄ (P163图5. 26)
Be[BH₄]₂ (P163图5. 25)



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

