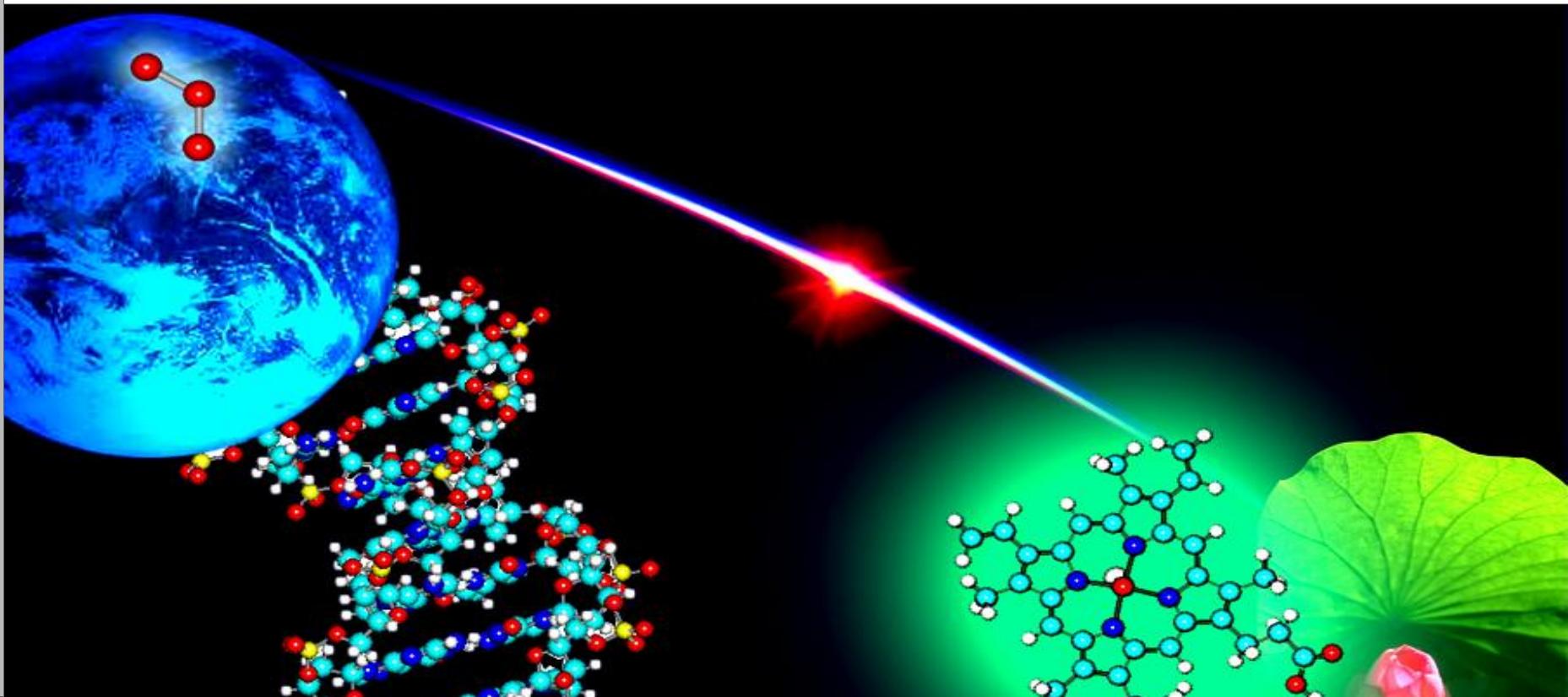




第五章 多原子分子结构与性质

Chapter 5 Structures and Properties of Polyatomic Molecules



第五章 多原子分子结构与性质

目录

§ 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 ►

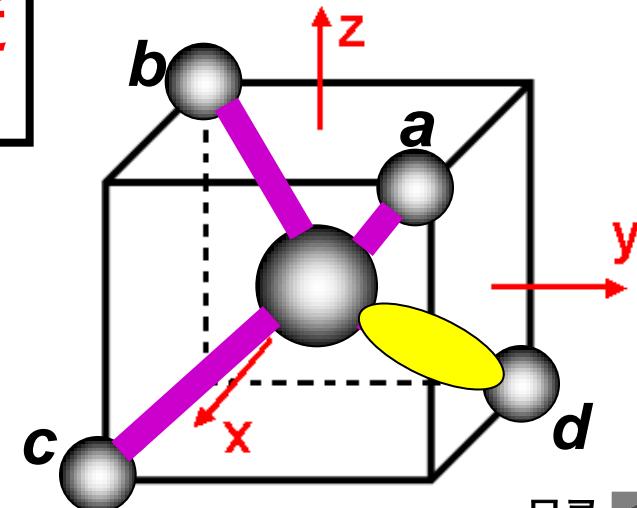


§ 5.1 饱和分子的离域轨道和定域轨道

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： CH_4 ，4个化学键



目录

如： $\Psi = c_1 \phi_{2s}^C + c_2 (\phi_{1s}^{H_a} + \phi_{1s}^{H_b} + \phi_{1s}^{H_c} + \phi_{1s}^{H_d})$ 离域MO (多中心)

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

(价轨道)

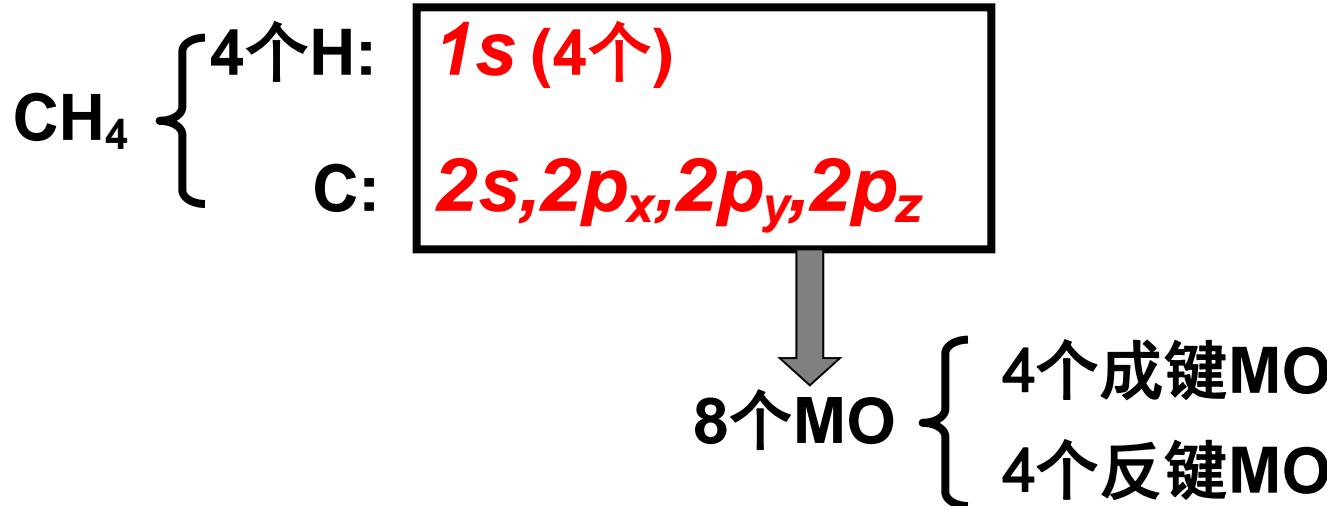
原子轨道线性组合

成键三原则

能量相近

对称性匹配

最大重叠



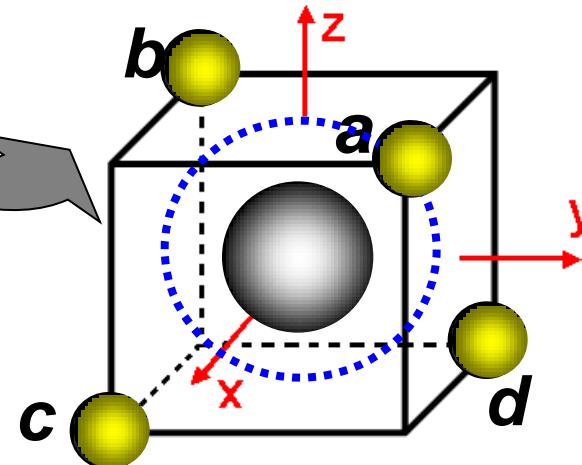
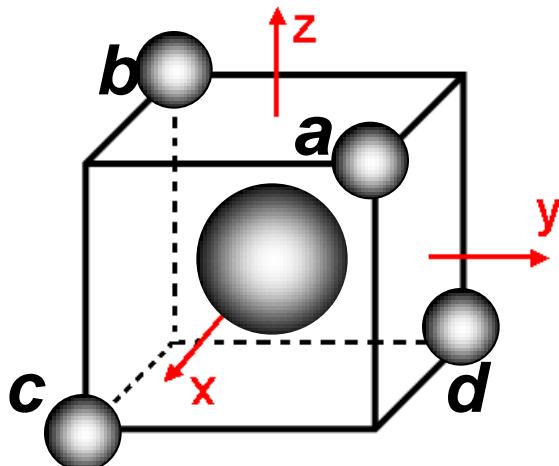


$$\Psi_1 = c_1 \phi_{2S}^C + c_2 (\phi_{1S}^{H_a} + \phi_{1S}^{H_b} + \phi_{1S}^{H_c} + \phi_{1S}^{H_d})$$

没有节面
成键轨道

$$\Psi_1^* = c_1 \phi_{2S}^C - c_2 (\phi_{1S}^{H_a} + \phi_{1S}^{H_b} + \phi_{1S}^{H_c} + \phi_{1S}^{H_d})$$

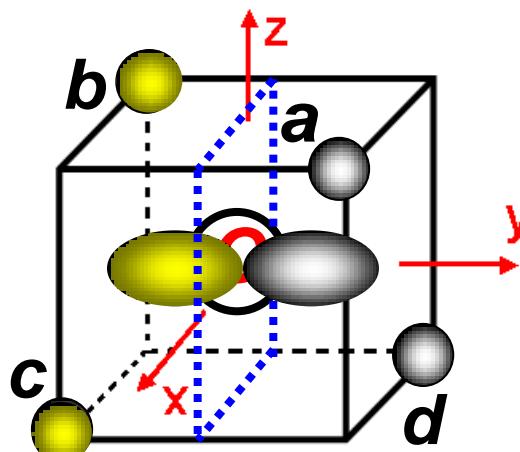
一个球形节面





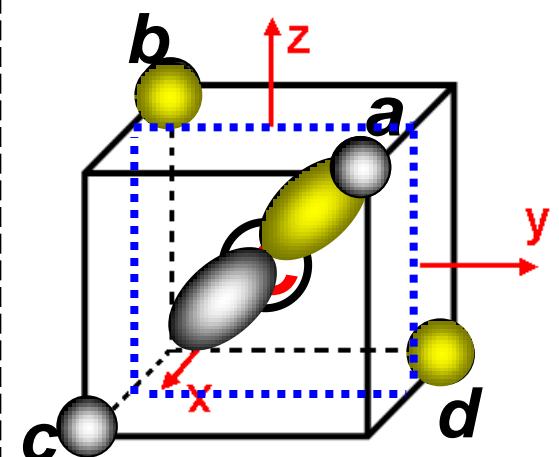
$$\Psi_2 = c_3 \phi_{2p_y}^C + c_4 (\phi_{1s}^{H_a} - \phi_{1s}^{H_b} - \phi_{1s}^{H_c} + \phi_{1s}^{H_d})$$

1个节面，xz平面



$$\Psi_4 = c_3 \phi_{2p_x}^C + c_4 (\phi_{1s}^{H_a} - \phi_{1s}^{H_b} + \phi_{1s}^{H_c} - \phi_{1s}^{H_d})$$

1个节面，yz平面

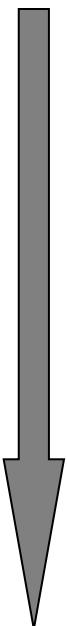


$$\Psi_3 = c_3 \phi_{2p_z}^C + c_4 (\phi_{1s}^{H_a} + \phi_{1s}^{H_b} - \phi_{1s}^{H_c} - \phi_{1s}^{H_d})$$

1个节面，xy平面



成键轨道 $\left\{ \begin{array}{l} \Psi_1 \text{ 没有节面} \\ \Psi_2 \text{ 1个节面} \\ \Psi_3 \text{ 1个节面} \\ \Psi_4 \text{ 1个节面} \end{array} \right\}$ 简并态



改变 C_2 和 C_4
前的符号

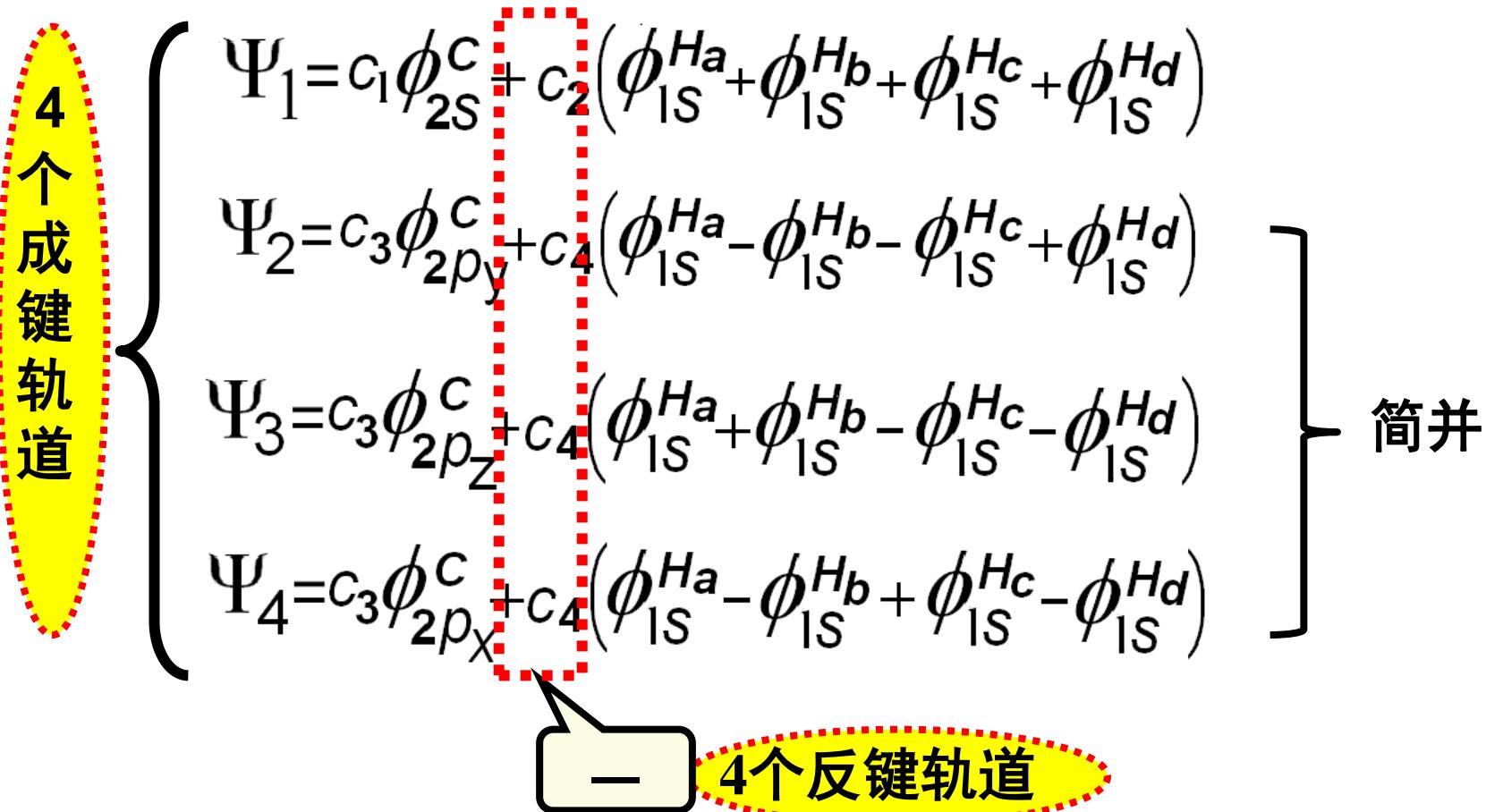
借鉴 H_2 体系

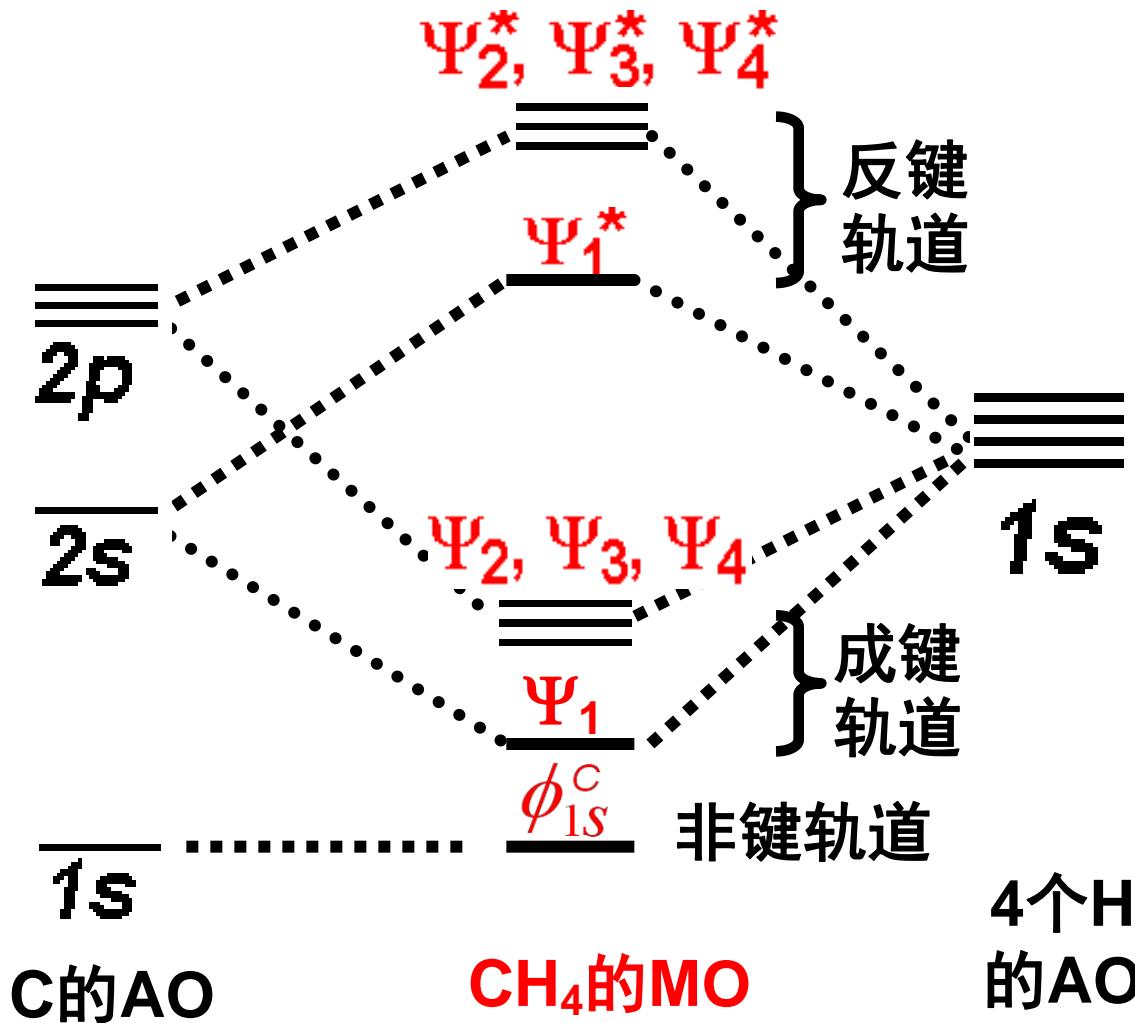
$$\Psi_{\sigma_{1s}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}^{Ha} + \phi_{1s}^{Hb})$$
$$\Psi_{\sigma_{1s}}^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}^{Ha} - \phi_{1s}^{Hb})$$

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



CH₄的离域MO：





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



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:

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

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

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

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

4个反键定域轨道

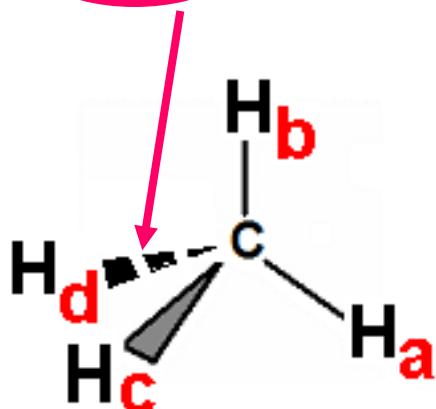
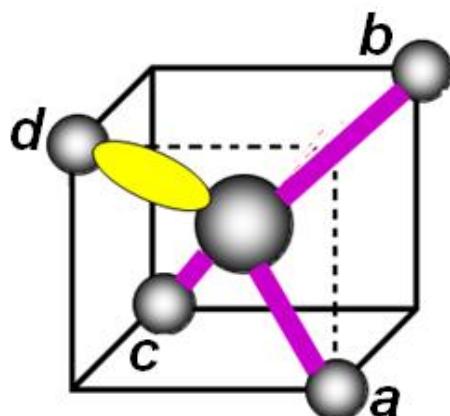
变“-”



双中心

电子绕着两个核运动 — 定域性

$$\Psi_{C-H_d} = C_1 \left(\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C \right) + C_2 \phi_{1s}^{H_d}$$

sp³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。



甲烷分子中的电子的运动状态

◆离域分子轨道

涉及多个原子
(多中心)

电子在超出化学键附近的区域
(甚至遍布整个分子) 内运动

如: $\Psi_{\text{离域}} = c_1 \phi_{2s}^C + c_2 (\phi_{1s}^{H_a} + \phi_{1s}^{H_b} + \phi_{1s}^{H_c} + \phi_{1s}^{H_d})$

离域MO (多中心)

◆定域分子轨道

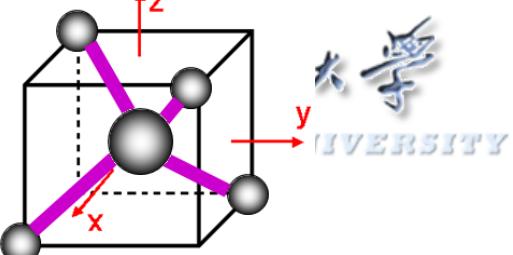
电子在化学键附近的区域内运动

涉及两个原子
(双中心)

如: $\Psi'_{\text{定域}} = c'_1 (\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C) + c'_2 \phi_{1s}^{H_d}$

sp^3 杂化轨道

定域MO (双中心)



《结构化学》第五章 樊建芬

CH₄ 分子:

态叠加原理

联系?

8个
**离域
MO**

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_1 = c_1 \phi_{2s}^C + c_2 (\phi_{1s}^{H_a} + \phi_{1s}^{H_b} + \phi_{1s}^{H_c} + \phi_{1s}^{H_d}) \\ \Psi_2 = c_3 \phi_{2p_y}^C + c_4 (\phi_{1s}^{H_a} - \phi_{1s}^{H_b} - \phi_{1s}^{H_c} + \phi_{1s}^{H_d}) \\ \Psi_3 = c_3 \phi_{2p_z}^C + c_4 (\phi_{1s}^{H_a} + \phi_{1s}^{H_b} - \phi_{1s}^{H_c} - \phi_{1s}^{H_d}) \\ \Psi_4 = c_3 \phi_{2p_x}^C + c_4 (\phi_{1s}^{H_a} - \phi_{1s}^{H_b} + \phi_{1s}^{H_c} - \phi_{1s}^{H_d}) \end{array} \right.$$

8个
**定域
MO**

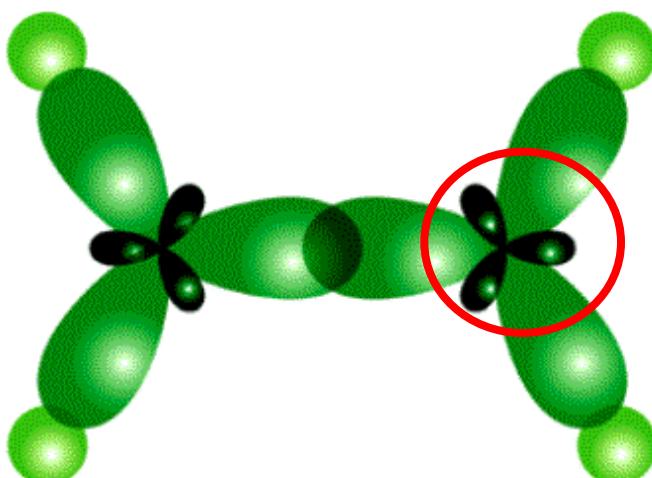
$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_{C-H_a} = c'_1 (\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C) + c'_2 \phi_{1s}^{H_a} \\ \Psi_{C-H_b} = c'_1 (\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C) + c'_2 \phi_{1s}^{H_b} \\ \Psi_{C-H_c} = c'_1 (\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C) + c'_2 \phi_{1s}^{H_c} \\ \Psi_{C-H_d} = c'_1 (\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C) + c'_2 \phi_{1s}^{H_d} \end{array} \right.$$

5.1.2 杂化轨道理论

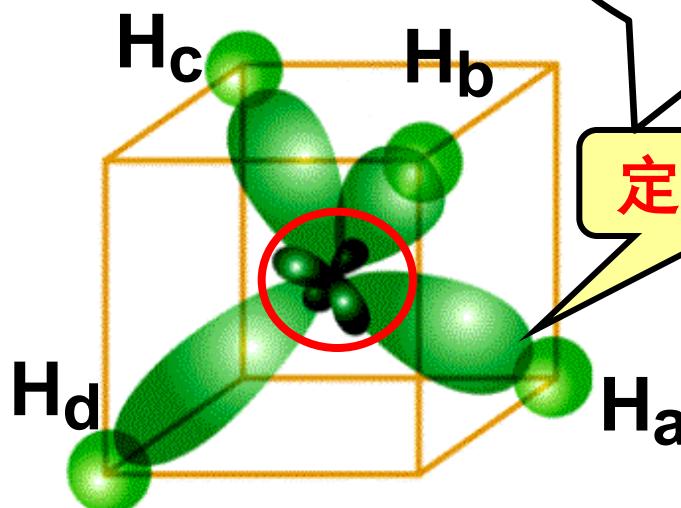
1931年，莱纳斯·鲍林（Linus Pauling）提出了杂化轨道的概念。



乙炔 C: sp 杂化

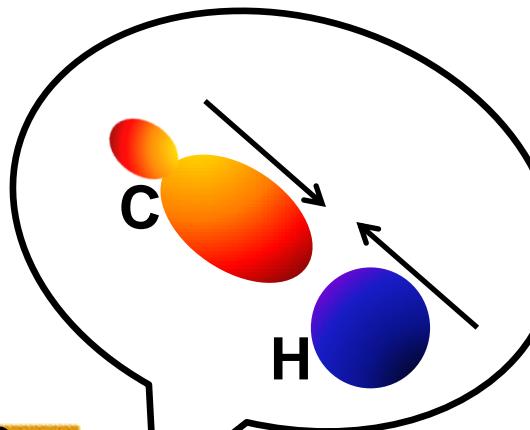


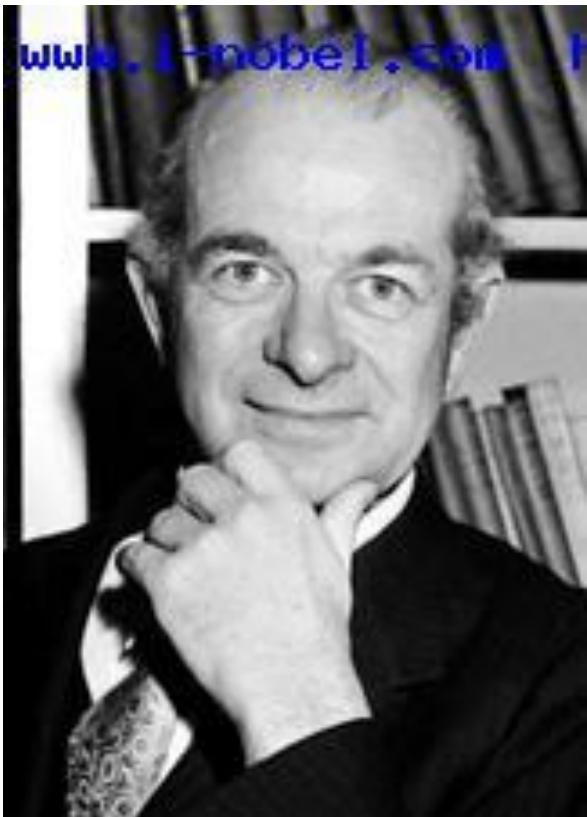
乙烯 C: sp^2 杂化



甲烷 C: sp^3 杂化

定域轨道





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

AO
↑

① 同一原子能量相近的AO → 杂化轨道

例：C原子的2s和2p_y、2p_z轨道之间的杂化。

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

杂化轨道

同一原子的原子轨道

分子轨道理论

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

分子轨道

不同一原子提供的原子轨道



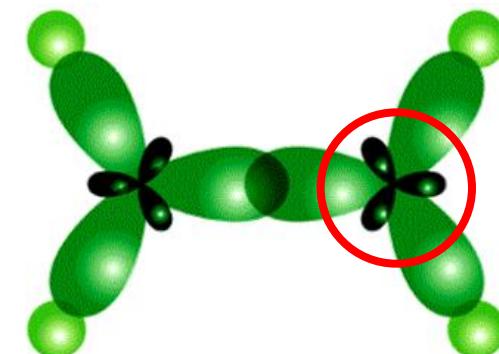
② n 个AO 数目保守性 $\longrightarrow n$ 个杂化轨道

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

$$\int \Psi_2^* \Psi_2 d\tau = \frac{1}{3} + \frac{1}{6} + \frac{1}{2} = 1$$

$$\int \Psi_2^* \Psi_3 d\tau = \frac{1}{3} + \frac{1}{6} - \frac{1}{2} = 0$$



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

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

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

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

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

“归一”

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

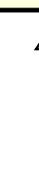
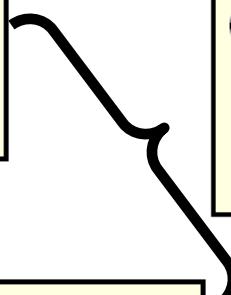
$$C_{21}^2 + C_{22}^2 = 1$$

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

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

“正交”

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





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：

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

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

杂化轨道的成键能力为：

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

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 f_i 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	$\sqrt{3}$



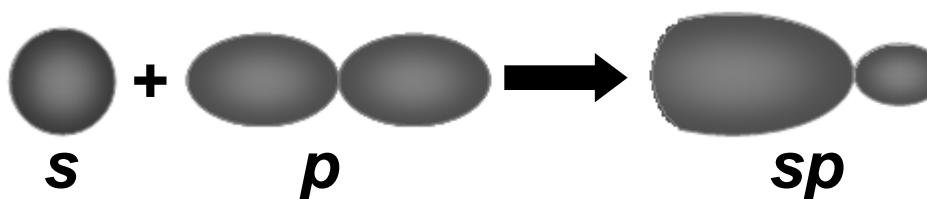


例： sp^3 杂化轨道， s 和 p 轨道成份分别为 $1/4$ 、 $3/4$.

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

显然， sp^3 杂化轨道的成键能力相比于 s 、 p 轨道明显提高。

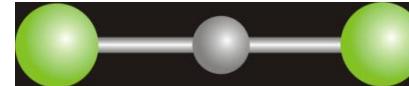
究其原因是经杂化后轨道电子云更集中于一边。
与周围原子形成更强的 σ 键，或安排孤对电子。



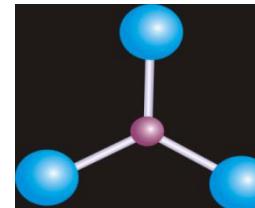


重要的杂化类型：

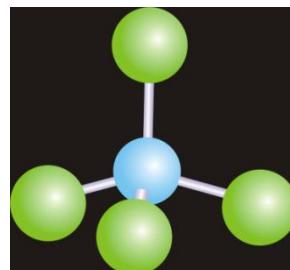
(1) sp ：直线形



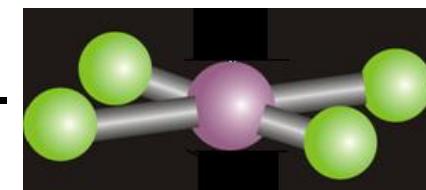
(2) sp^2 ：三角平面形

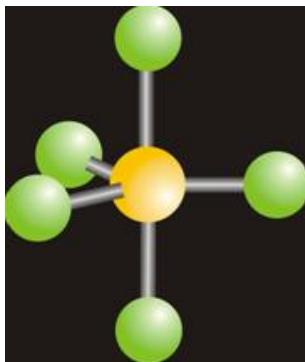
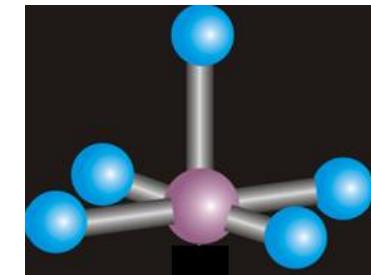
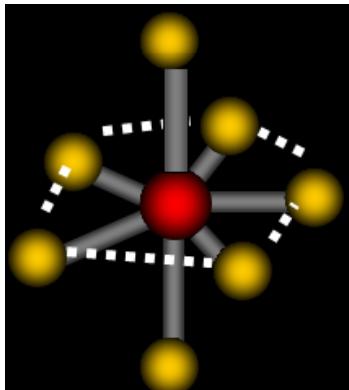
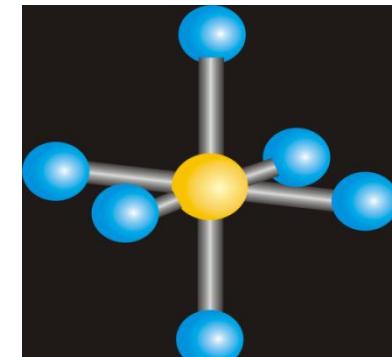


(3) sp^3 ：四面体形



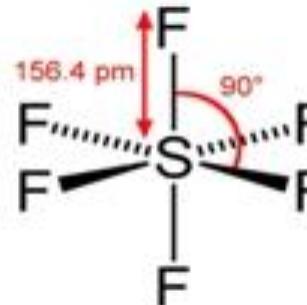
(4) dsp^2 ：平面正方形



(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



外d轨道参与杂化：如 sp^3d^2 sp^2d 等。



杂化轨道

等性杂化

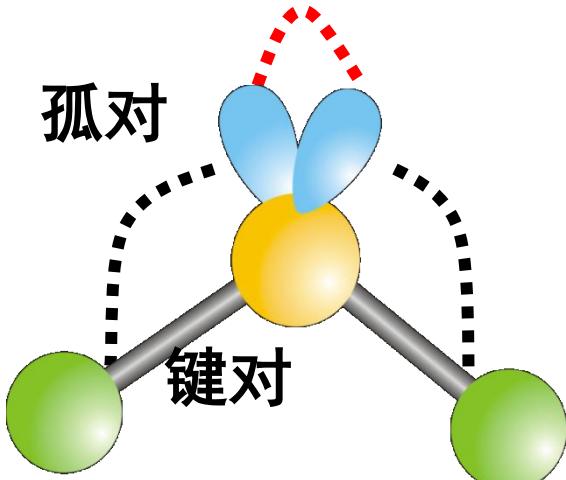
各杂化轨道是等同的
如 CH_4 、 CCl_4 中的C原子杂化

不等性杂化

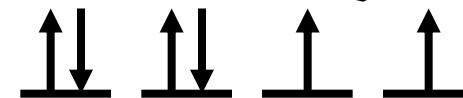
杂化轨道中有一条或几条被孤对电子所占据，造成杂化轨道不完全等同的杂化。
如 H_2O 、 NH_3 中的中心原子的杂化



例1：H₂O O：不等性sp³杂化



与H原子电子形成“成键电子对”



孤对电子对

键角104.5° < 109° 28'

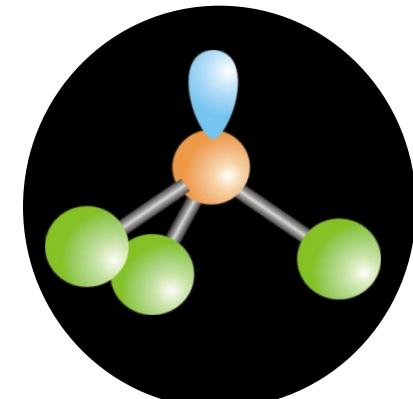
(等性sp³杂化)

价电子对互斥理论

(Valence Shell Electron Pair Repulsion, VSEPR) :

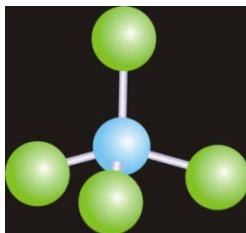
孤对—孤对 > 孤对—键对 > 键对—键对

思考：NH₃ 分子中N的不等性sp³杂化？

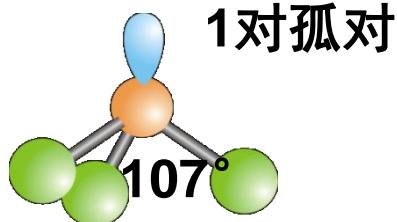




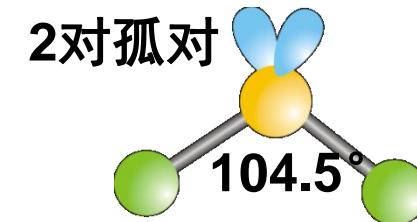
CH₄、NH₃、H₂O分子中键角的差异 ← 独对电子数目的差异



109°28'



1对孤对



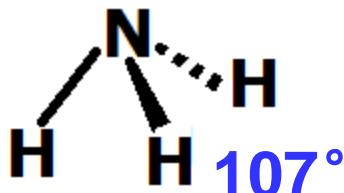
2对孤对

104.5°

例2. 试判断下列分子键角的大小.....()

(A) NH₃>NF₃>PF₃(B) NF₃>NH₃>PF₃(C) PF₃>NF₃>NH₃

P相比于N，电负性较小大，成键电子更靠近F，键角减少



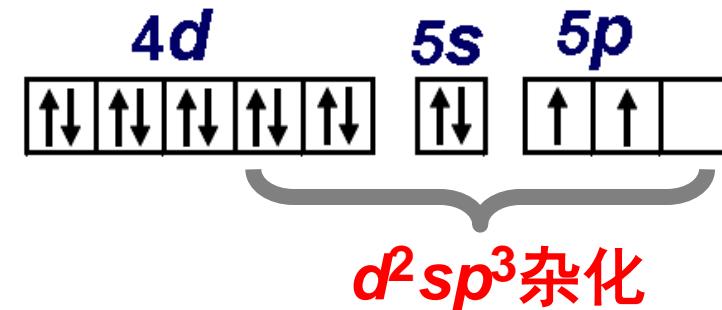
F相比于H，电负性更大，成键电子更靠近F，键角减少



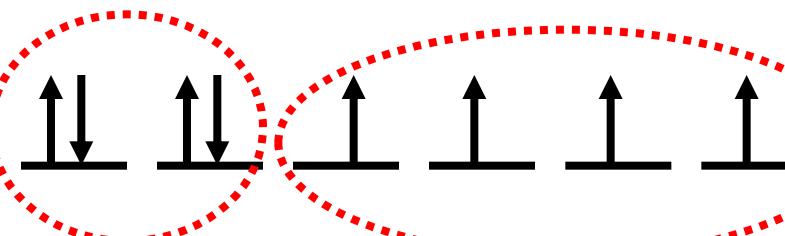


例3： ICl_4^- 取平面构型。

中心离子为 I^{3+} ： $4d^105s^25p^2$



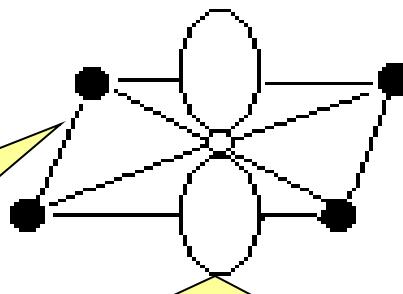
两对
孤对电子



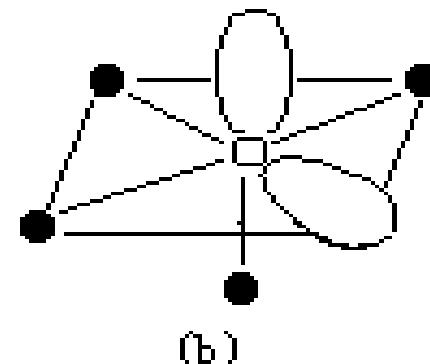
与 Cl^- 成键，
形成4对成键电子

ICl_4^- 可能形成两种不同的异构构型。

稳定构型
正方型构型



两对孤对电子相距较远

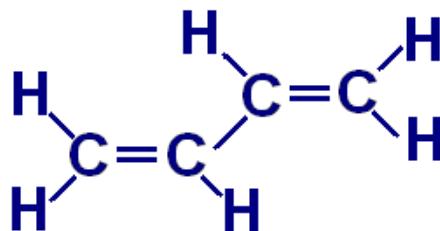


(b)



5.2 共轭分子结构与HMO法

例：丁二烯



各C原子取sp²杂化，
剩余一个p轨道参与共轭

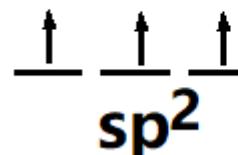
p轨道 “肩并肩” ←→ **空轨道或占有轨道**

必要条件

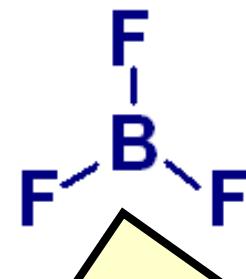
形成共轭

例：BF₃

B: sp²杂化



剩余 p



B提供空的2p轨道
与三个F原子的2p共轭



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, 简称HMO。

(Hückel Molecular Orbital)

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 参与共轭的 p 轨道

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

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

ϕ_i 为各 p 轨道

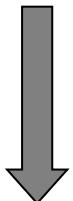
$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \bar{E}(c_1, c_2, \dots, c_m) \geq E_0 \quad \text{变分原理}$$

求极小值

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

久期方程

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



非零解 (即 C_1, C_2, \dots 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 $H_{ii} = \int \phi_i^* \hat{H}_\pi \phi_i d\tau = \alpha$

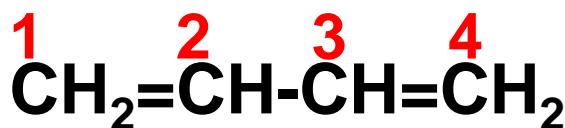
(p 轨道能量)

交换积分 $H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H}_\pi \phi_j d\tau = H_{ji} = \begin{cases} \beta & i \text{ 和 } j \text{ 相键连} \\ 0 & i \text{ 和 } j \text{ 不键连} \end{cases}$

(p 轨道间相互作用引起的能量下降值)

重叠积分 $S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau = S_{ji} = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$

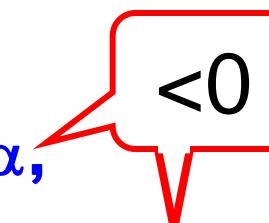
(p 轨道间相互重叠程度)



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 ,

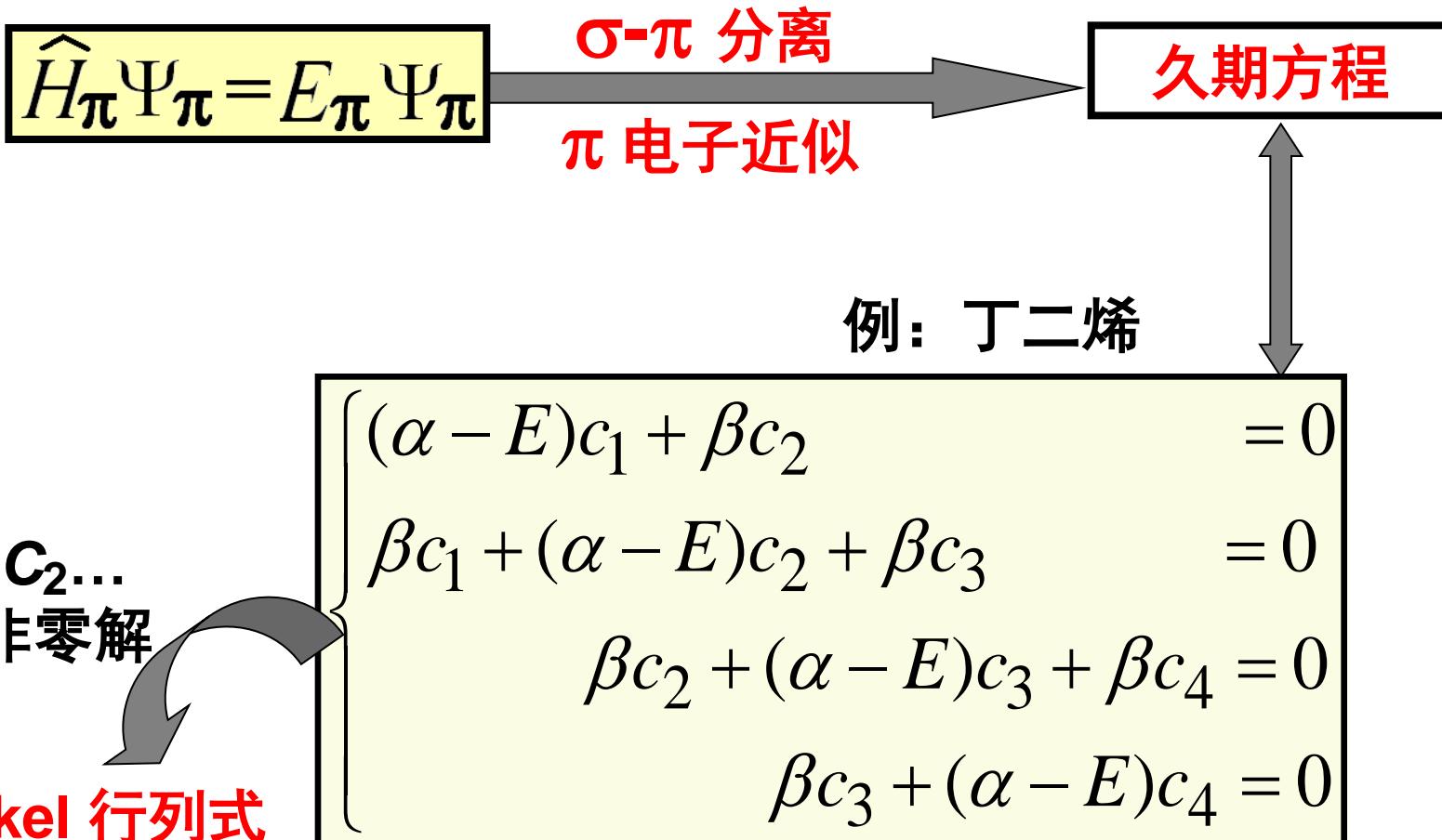
各 $2p$ 轨道间的重叠积分近似为0。





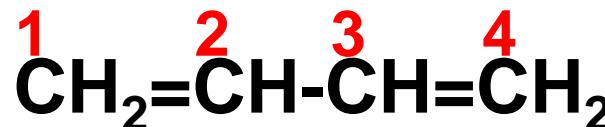
3. Hückel 行列式

参见教材P148





例1：丁二烯



$$\left\{ \begin{array}{lcl} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 & = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 & = 0 \\ \beta c_2 + (\alpha - E)c_3 + \beta c_4 = 0 \\ \beta c_3 + (\alpha - E)c_4 = 0 \end{array} \right.$$

c_1, c_2, \dots 有非零解

$$\left| \begin{array}{cccc} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{array} \right| = 0$$

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

Hückel 行列式

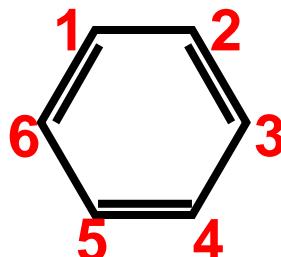
$$\left| \begin{array}{cccc} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{array} \right| = 0$$



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

- 1) 行列式的阶等于参与共轭的原子数
- 2) 对角元素为 x , 两侧对称分布
- 3) 非对角元素为 1 或 0

例2: 芳

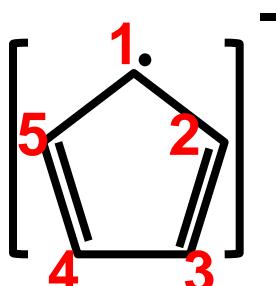


$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Hückel行列式

分子中原子间
的共轭关系

例3: 环戊二烯(-)负离子

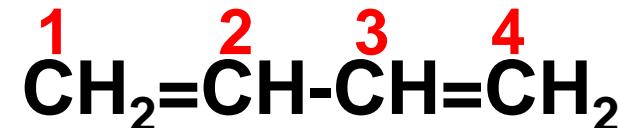


$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$



5.2.2 丁二烯的解

1. 丁二烯的 π -MO能级



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

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

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

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

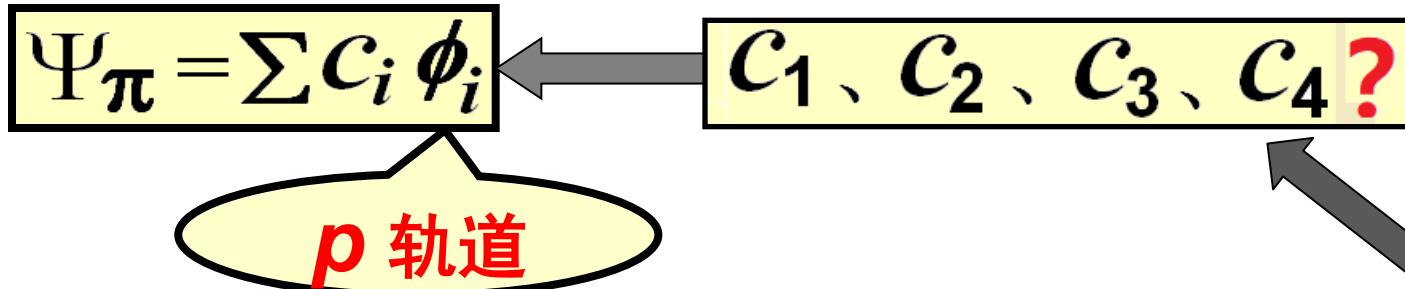
$$\begin{array}{ll} E_1 = \alpha + 1.618\beta & E_3 = \alpha - 0.618\beta \\ E_2 = \alpha + 0.618\beta & E_4 = \alpha - 1.618\beta \end{array}$$

成键 π -MO

反键 π^* -MO



2. 丁二烯的 π -MO波函数



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

$$\left\{ \begin{array}{l} c_1x + c_2 = 0 \\ c_1 + c_2x + c_3 = 0 \\ c_2 + c_3x + c_4 = 0 \\ c_3 + c_4x = 0 \end{array} \right.$$

久期方程

Hückel行列式

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1 \quad \Psi \text{归一化}$$



$$x = -1.618 \quad C_1 = C_4 = 0.3717, \quad C_2 = C_3 = 0.6015$$

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

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

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



$$x = -0.618 \quad C_1 = -C_4 = 0.6015, \quad C_2 = -C_3 = 0.3717$$

同理

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

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



$$x = 0.618$$

$$C_1 = C_4 = 0.6015, \quad C_2 = C_3 = -0.3717$$

同理

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

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

$$x = 1.618$$

$$C_1 = -C_4 = 0.3717, \quad C_2 = -C_3 = -0.6015$$

同理

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

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



综上，得到丁二烯的四个 π 分子轨道及其能级：

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

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

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

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

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

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

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

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

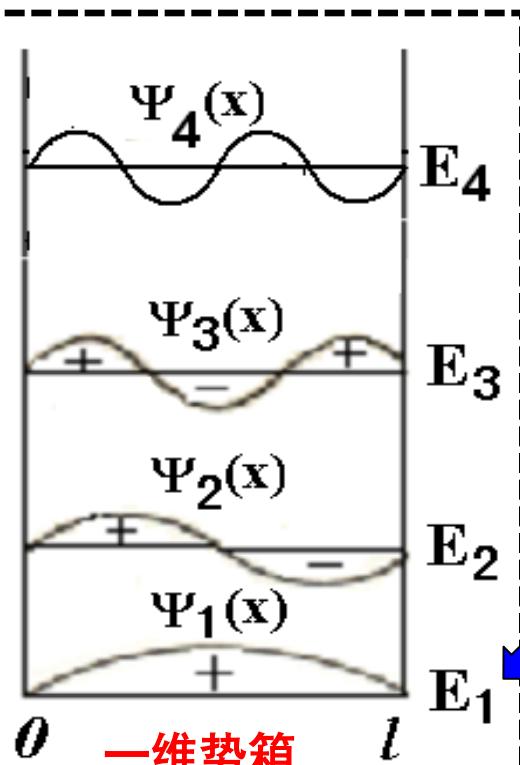
形成的
离域 π -MO

参与共轭的p轨道 (4个AO)

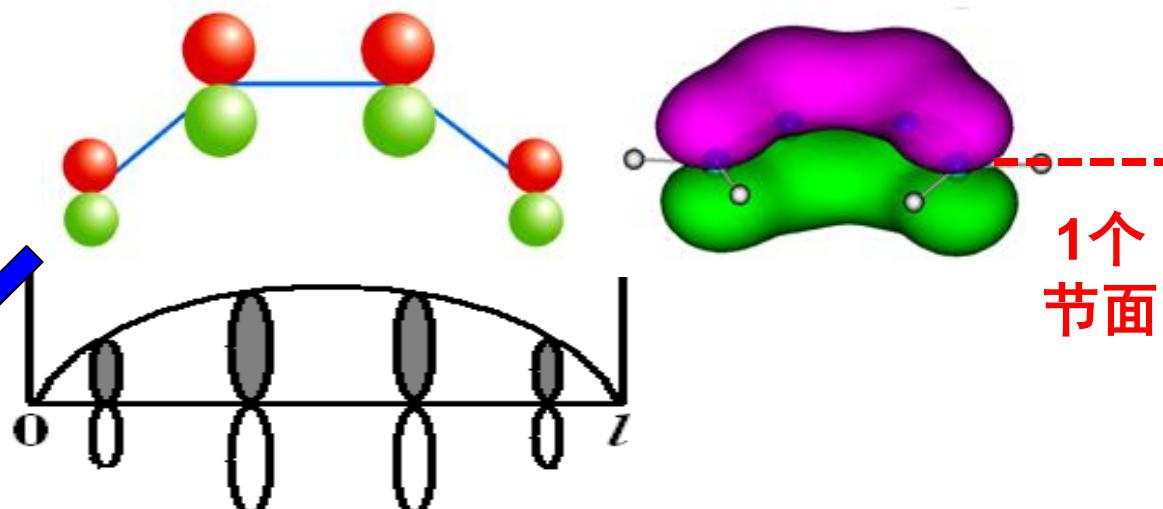
丁二烯4个 π -MO:

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

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



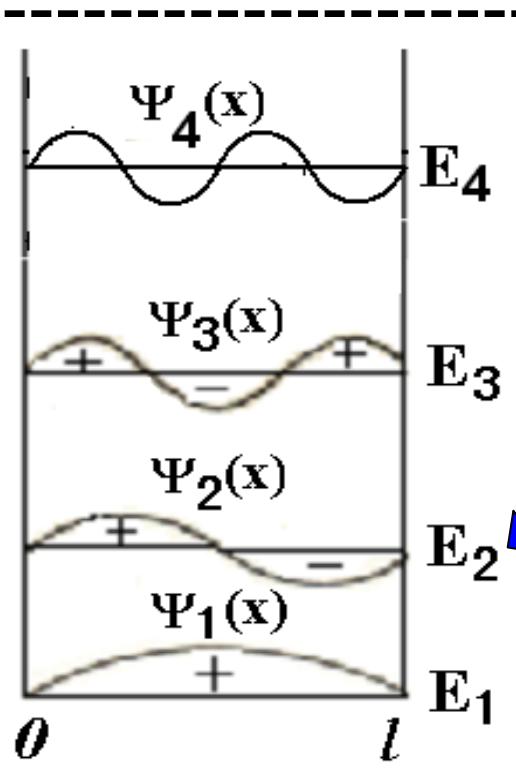
除包含键轴的一个节面外
在垂直键轴的方向上没有节面





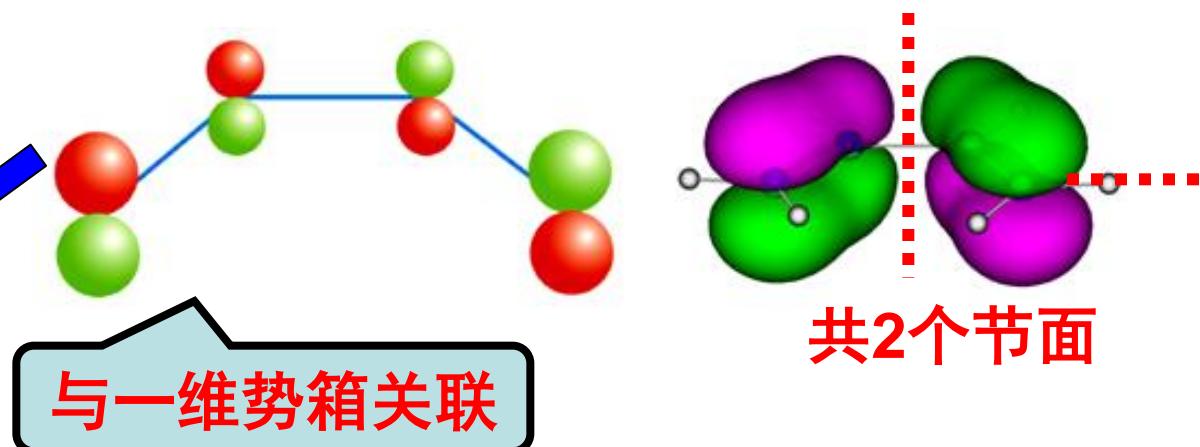
$$\Psi_2 = 0.6015(\phi_1 - \phi_4) + 0.3717(\phi_2 - \phi_3)$$

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



一维势箱

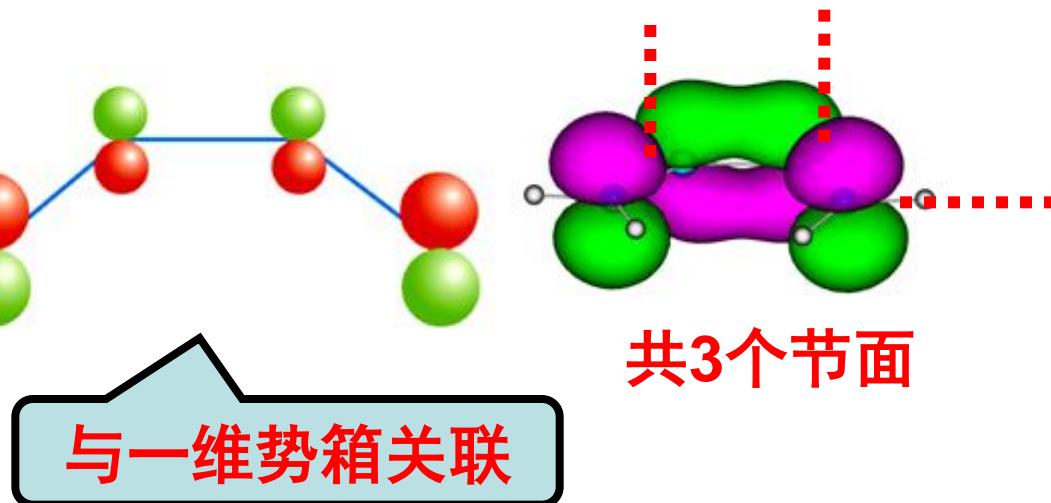
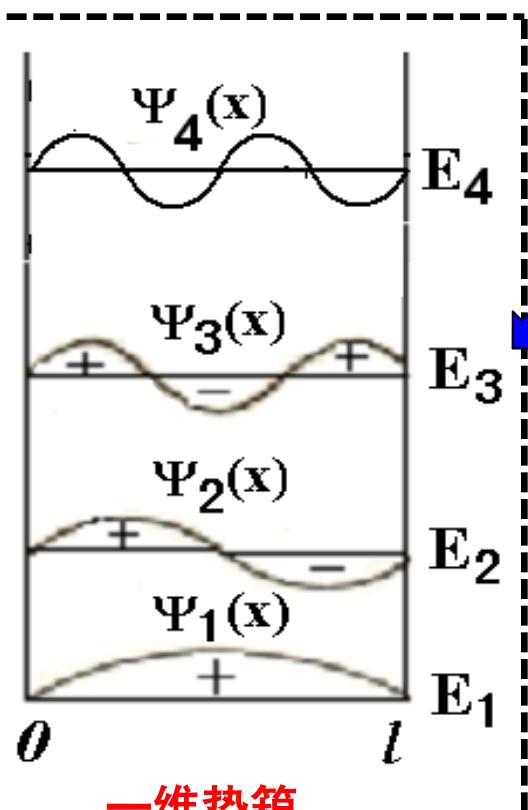
沿键轴有一个节面；
在垂直键轴的方向上也有1个节面。





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

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

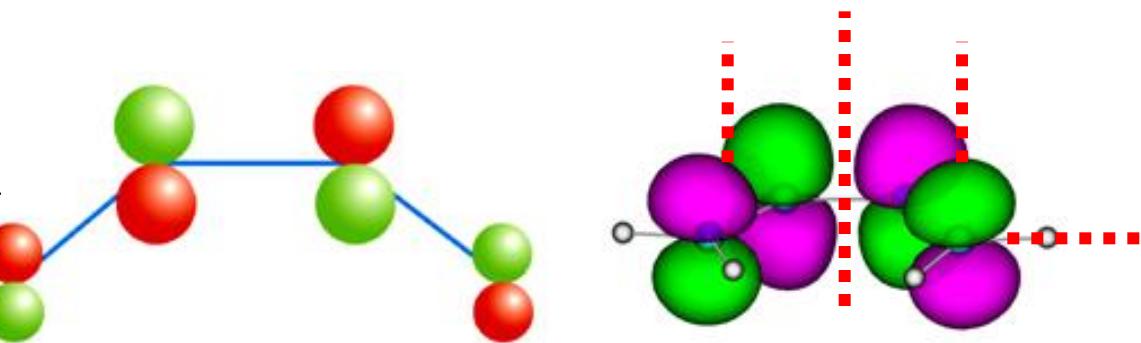
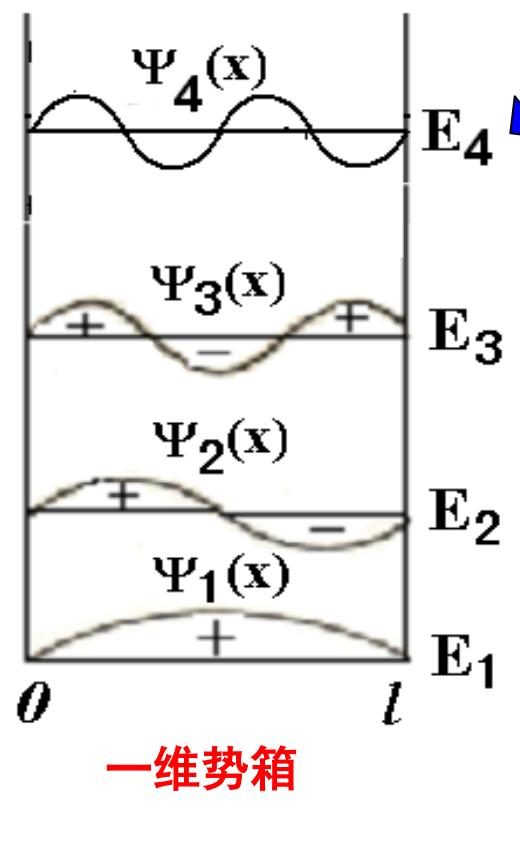


沿键轴有一个节点；
在垂直键轴的方向上有2个节点。



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

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



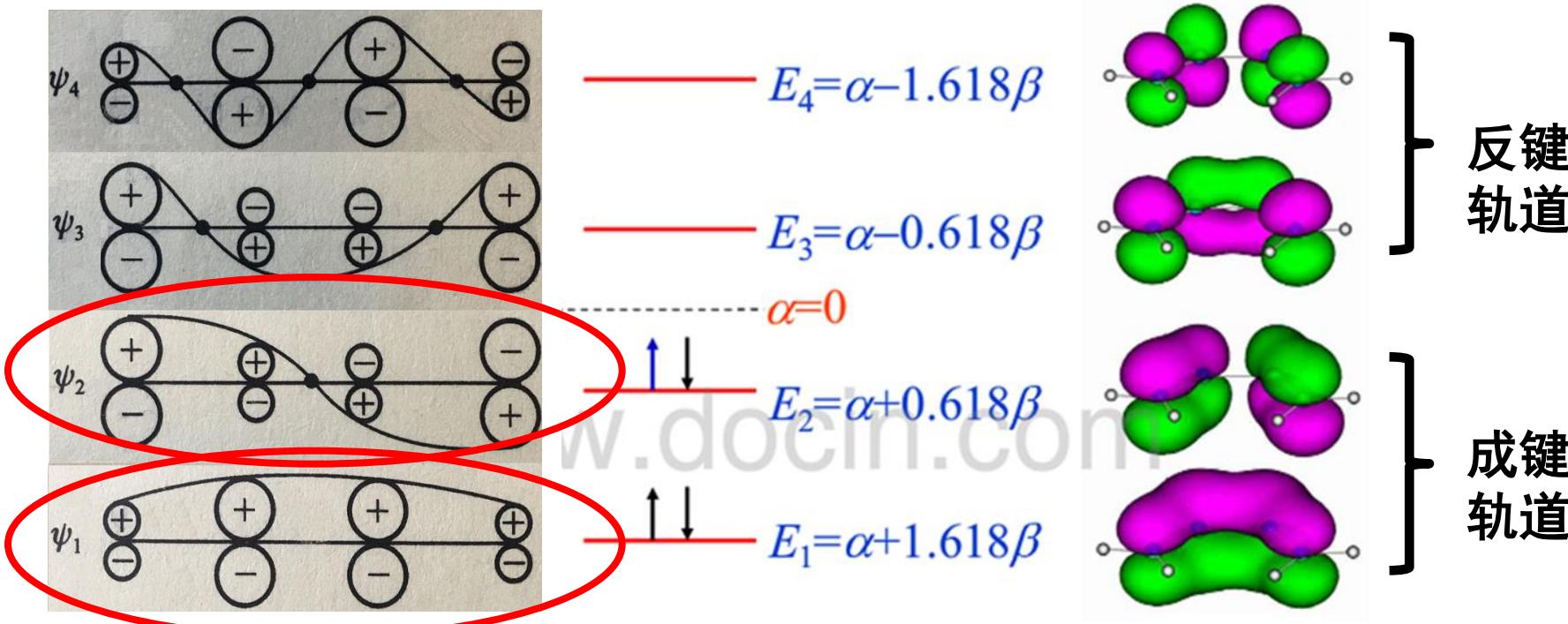
与一维势箱关联

共4个节点

沿键轴有一个节点；
在垂直键轴的方向上有3个节点。



丁二烯的四个π离域分子轨道：

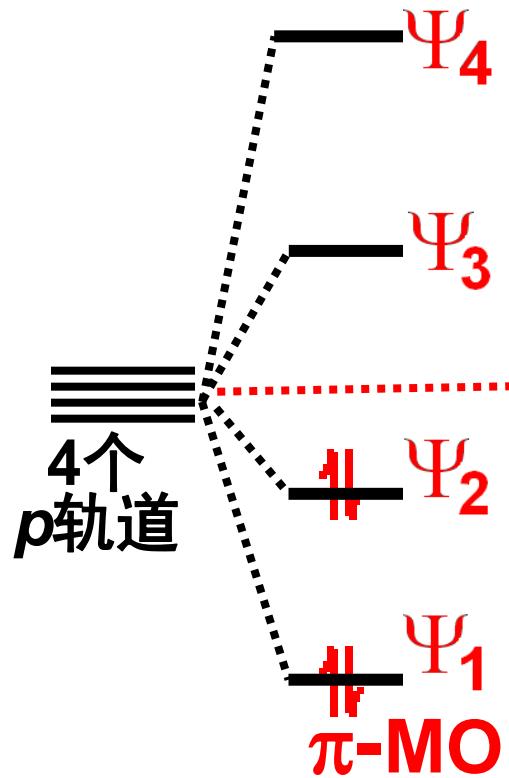


Ψ_1 中各个p轨道同位相肩并肩，对所有C原子起成键作用

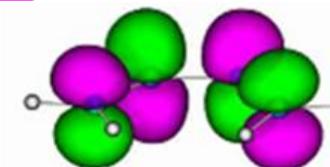
Ψ_2 电子密度主要集中在C₁-C₂和C₃-C₄间，而在C₂-C₃间有一节面，由此最终导致C₁-C₂和C₃-C₄间的成键效果强于C₂-C₃。

丁二烯 π -MO的形成

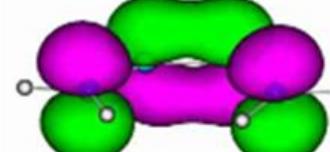
垂直于键轴



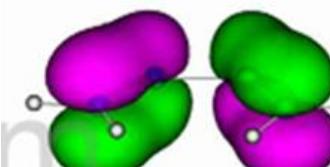
三个节点



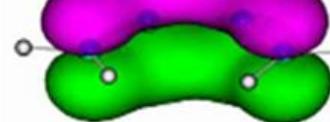
两个节点



一个节点



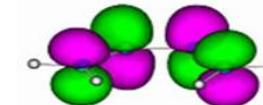
无节点

4个 π 电子的组态: $(\Psi_1)^2(\Psi_2)^2$



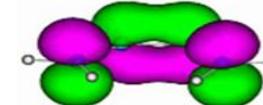
丁二烯的4个 π -MO：

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

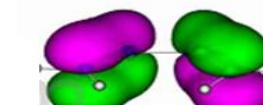


↑ 能量增大
节面数增多

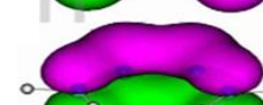
$$\Psi_3 = 0.6015(\phi_1 + \phi_4) - 0.3717(\phi_2 + \phi_3)$$



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



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



可以看到：

1) 分子所具有的**对称性**，反映在分子轨道中。

C₁与C₄、C₂与C₃具有一定的**对称性**，因此获得的**|系数|**是一样的。

2) 能级与节面数的关系。



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.



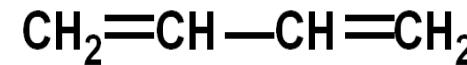
离域能 —— π电子离域效应引起的能量下降值 (<0)

离域能 = 离域 π 电子能量 - 定域 π 电子能量

↑
负值

↑
真实情形

↑
假设的模型





①离域：



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

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

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

$E_1 = \alpha + 1.618\beta$	$E_3 = \alpha - 0.618\beta$
$E_2 = \alpha + 0.618\beta$	$E_4 = \alpha - 1.618\beta$

离域π电子能量= $2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4.472\beta$





②作定域假设：



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

$$x = \begin{cases} 1, 1, \\ -1, -1 \end{cases} \quad x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$



$$\begin{aligned} E_1' &= E_2' = \alpha + \beta \\ E_3' &= E_4' = \alpha - \beta \end{aligned}$$

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

$$\text{离域能} = \text{离域}\pi\text{电子能量} - \text{定域}\pi\text{电子能量}$$

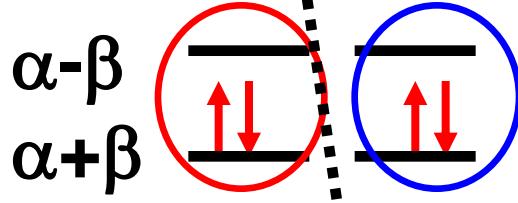
$$= (4\alpha + 4.474\beta) - (4\alpha + 4\beta)$$

$$= 0.472\beta (<0)$$

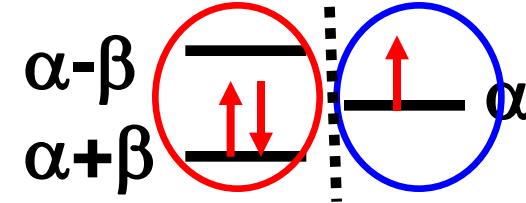


Notes to 定域π电子能量的计算：

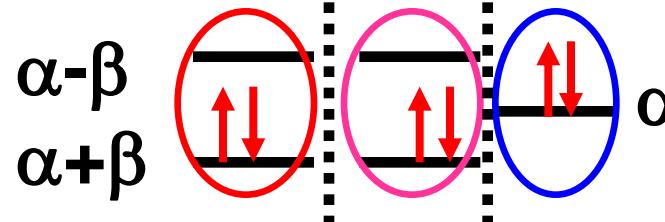
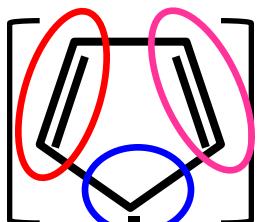
除了上面介绍的解 定域π电子体系的休克尔行列式外，
还可以将定域π电子体系分割成若干个乙烯片段及C原子。



$$E_{L\pi} = 4\alpha + 4\beta$$



$$E_{L\pi} = 3\alpha + 2\beta$$



$$E_{L\pi} = 6\alpha + 4\beta$$



几个概念之间的区别

以丁二烯为例：



- 1) **π分子轨道能级:** $\uparrow E_1 = \alpha + 1.618\beta$ $E_3 = \alpha - 0.618\beta$
 $\uparrow E_2 = \alpha + 0.618\beta$ $E_4 = \alpha - 1.618\beta$
- 2) 离域 π 电子能量 = $2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4.474\beta$
(π 电子能量)
- 3) 定域 π 电子能量 = $4\alpha + 4\beta$ (相当于2个乙烯)
- 4) 共轭体系的离域能 = 离域 π 电子能量 - 定域 π 电子能量
= $(4\alpha + 4.474\beta) - (4\alpha + 4\beta) = 0.474\beta (<0)$



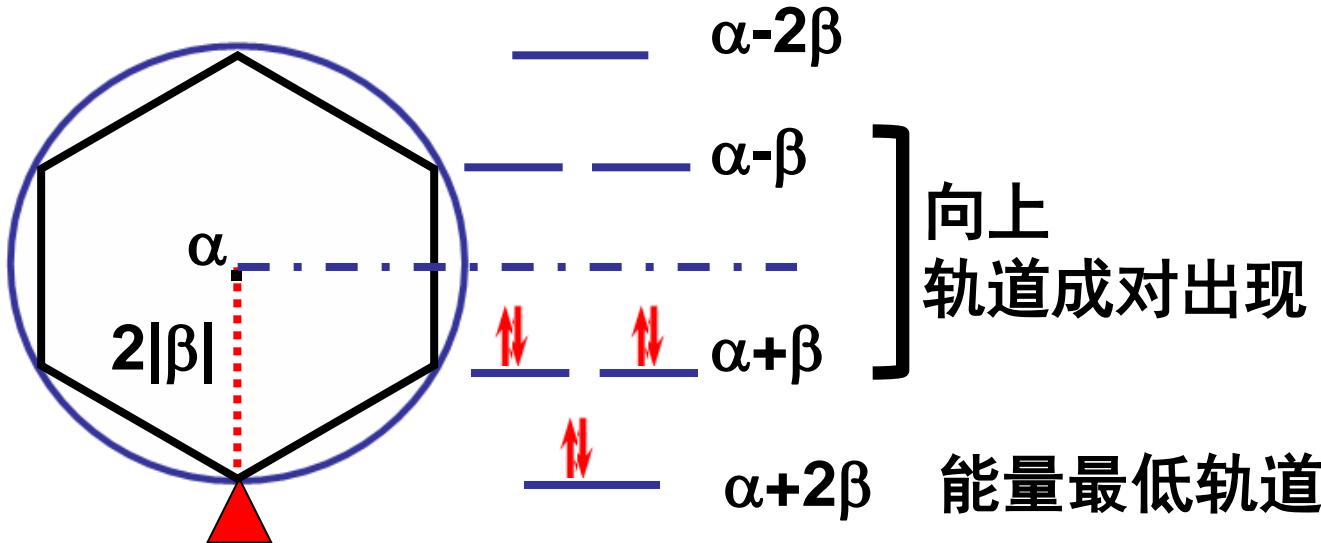
5.2.3 单环共轭多烯(C_nH_n)的解 ← Fronst 图解法

例1: 苯 C_6H_6

半径为 $2|\beta|$

内接正 n 边形

交点→能级



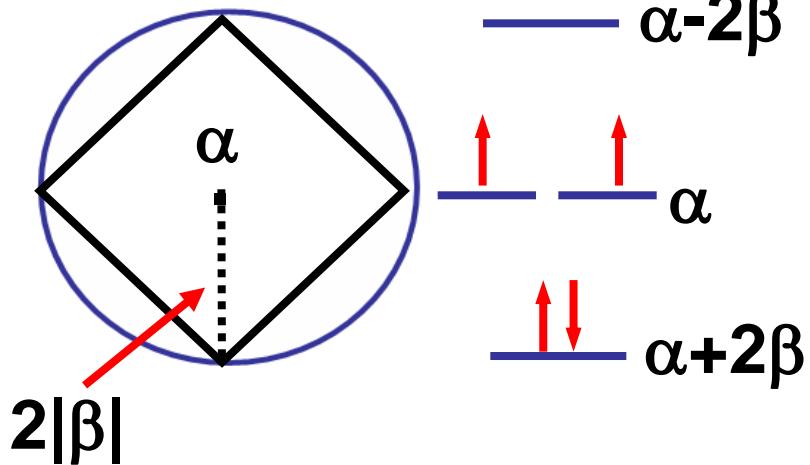
$$\text{苯分子中}\pi\text{电子的能量} = 2(\alpha+2\beta) + 4(\alpha+\beta) = 6\alpha + 8\beta$$

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

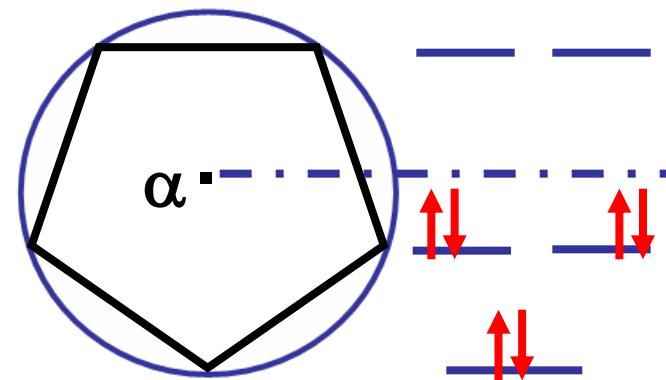
例2：环丁二烯， $4e$,不满足 $4m+2$ 

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

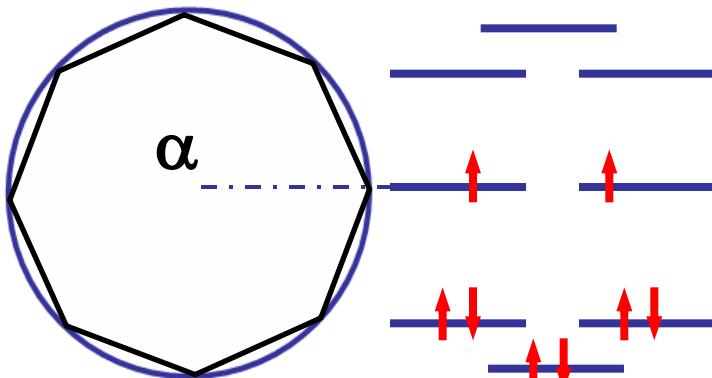
 $6e$, 满足 $4m+2$, 芳香性.

环戊二烯自由基：

 π 电子轨道同上， $5e$, 不满足 $4m+2$, 不稳定。



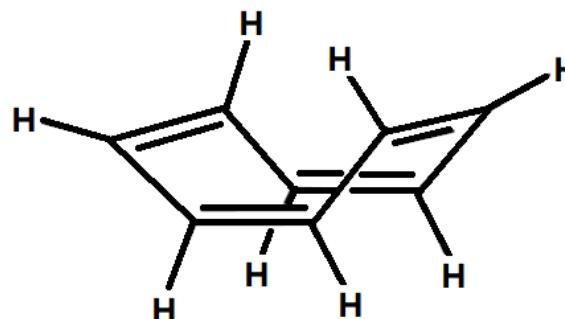
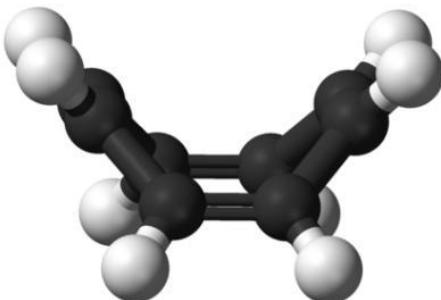
例4：环辛四烯， $8e^-$ ，不满足 $4m+2$

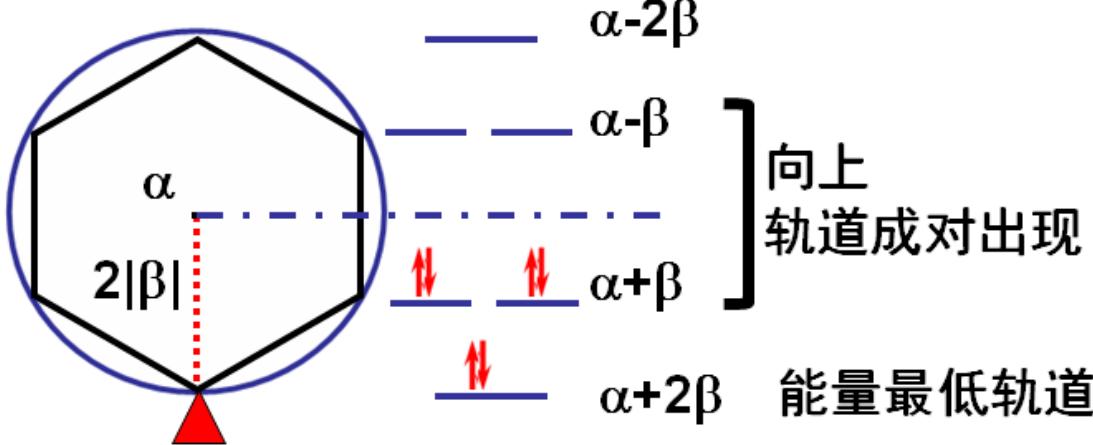


与环丁二烯类似，
也是双自由基结构，
因此极不稳定。

根本不能用HMO，
也不能用Fronst图解法

事实上，环辛四烯并不是平面共轭结构，取**船式**构型。

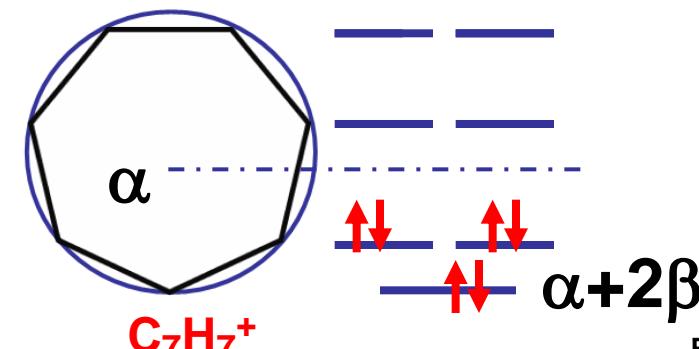
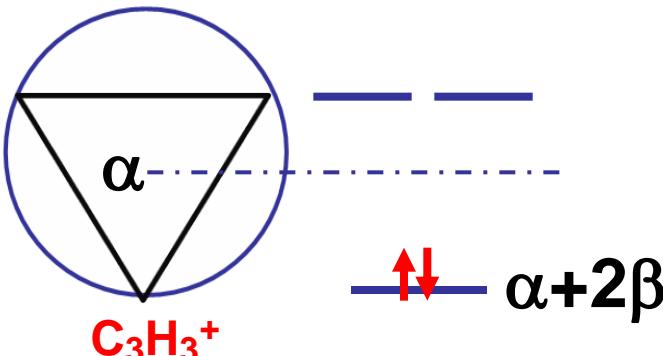




π 电子数目满足
 $4m+2$ 的体系稳定
有芳香性

休克尔 $4m+2$ 规则

如：苯、环丙烯阳离子 ($C_3H_3^+$)、环戊二烯阴离子 ($C_5H_5^-$) 和环庚三烯阳离子 ($C_7H_7^+$) 具有芳香性。





5.2.4 分子图

以丁二烯为例：



空轨道

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

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

↑↓

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

↑↓

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

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



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

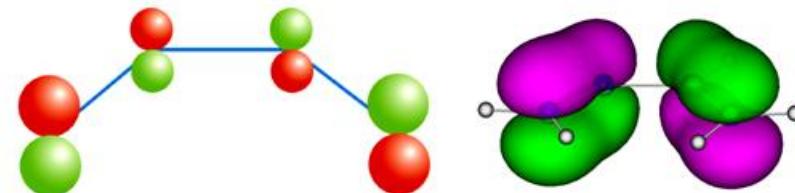
MO

AO

系数的正负号 \leftrightarrow 参与共轭的 ϕ_u 在 Ψ_i 的位相

系数的平方 $C_{iu}^2 \leftrightarrow$ 原子轨道 ϕ_u 在分子轨道 Ψ_i 中的 贡献 (即占的份额)

例如：丁二烯



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

C₁和C₂的p轨道取正位相（向上）, 占份额分别为0.6015²、0.3717²

C₃和C₄的p轨道取负位相（向下）, 占份额0.3717²、0.6015²



1. 电荷密度 $\rightarrow \pi$ 电子在分子中的分布

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

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 $(\Psi_1)^2 (\underline{\Psi_2})^2$

HOMO

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

$$\rho_1 = \underline{2 * 0.3717^2} + \underline{2 * 0.6015^2} = 1.000$$

第一激发态 $(\Psi_1)^2 (\Psi_2)^1 (\underline{\Psi_3})^1$

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

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

$$\begin{aligned}\Psi_4 &= 0.3717(\phi_1 - \phi_4) - 0.6015(\phi_2 - \phi_3) \\ \Psi_3 &= 0.6015(\phi_1 + \phi_4) - 0.3717(\phi_2 + \phi_3) \\ \Psi_2 &= 0.6015(\phi_1 - \phi_4) + 0.3717(\phi_2 - \phi_3) \\ \Psi_1 &= 0.3717(\phi_1 + \phi_4) + 0.6015(\phi_2 + \phi_3)\end{aligned}$$

HOMO



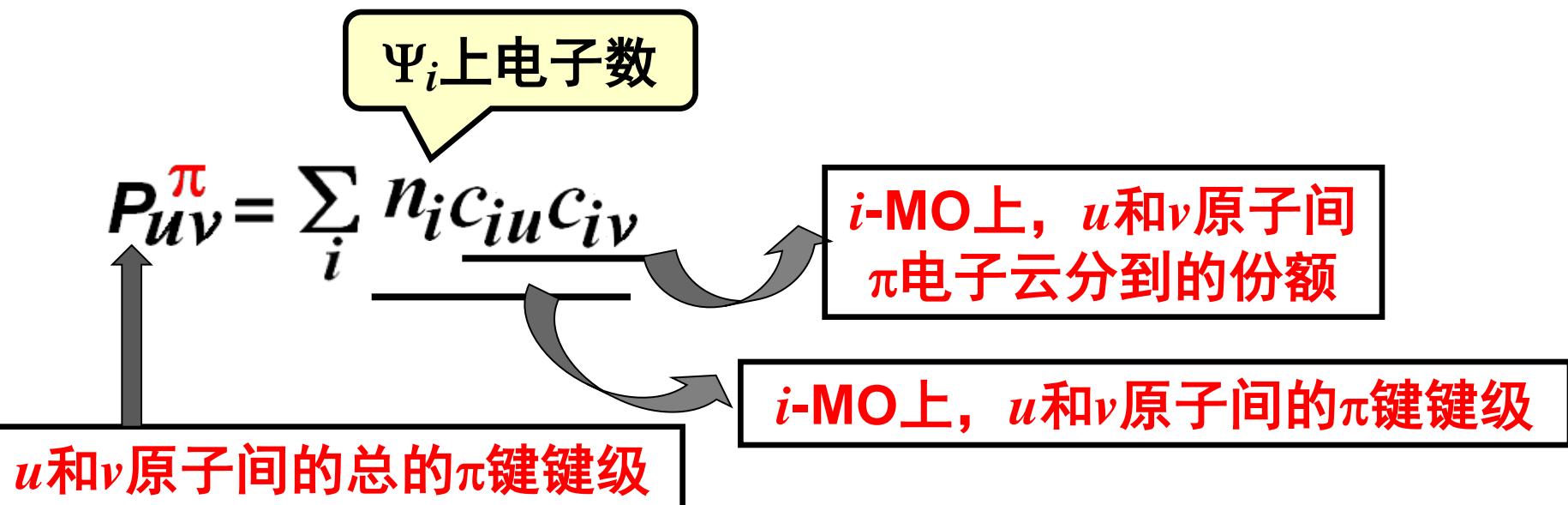
2. 键级 → 化学键的强度

$P_{uv} = P_{uv}^{\pi} + P_{uv}^{\sigma}$

1

u 和 v 原子间的键级强度

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





例：丁二烯 基态 $(\Psi_1)^2 (\Psi_2)^2$

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

$$P_{12} = P_{12}^{\pi} + P_{12}^{\sigma} = 1.894 \quad \text{同理 } P_{23} = 1.447$$



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

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

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

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



3.自由价 → 剩余成键能力 ↔ 反应活性

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

C原子最大的成键度

与 u 相连的原子

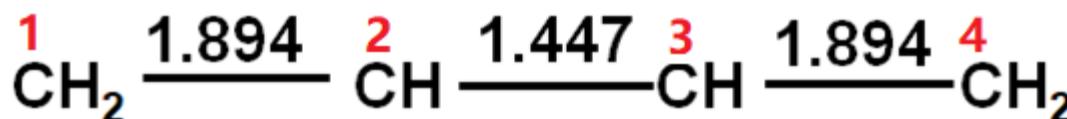
例1：丁二烯，基态，

1, 4位反应活性大

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

或 $(4.732 - 1 - 1.894 - 1.447)$

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





C原子的最大成键度4.732的由来：

二亚甲基乙烯双基

1949年，W. E. Moffitt提出假想的三亚甲基甲基
(后来证实这一物种可以存在)

$$P_{12}^{\pi} = \frac{2}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{6}} \times 0 + \frac{1}{\sqrt{6}} \times 0$$



$$P_{12}^{\pi} = P_{13}^{\pi} = P_{14}^{\pi} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

中心C原子的总键级为

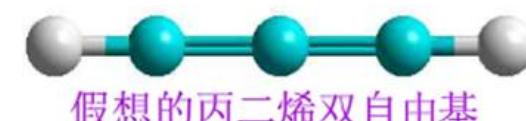
$$3 + 3 * \frac{\sqrt{3}}{3} = 4.732$$

\uparrow $\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_4),$ $E_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta$
\uparrow $\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_2 + \phi_3 - 2\phi_4),$ $E_2 = \alpha$
\uparrow $\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3),$ $E_3 = \alpha$
$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_4),$ $E_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta$

后来有人提出质疑。

1967年，C.Finder提出，假想的丙二烯双自由基，
中心C原子的总键级为4.828，这才是C原子的最大成键度。

不过，为避免混乱，人们通常还是采用Moffitt的定义。 ◀



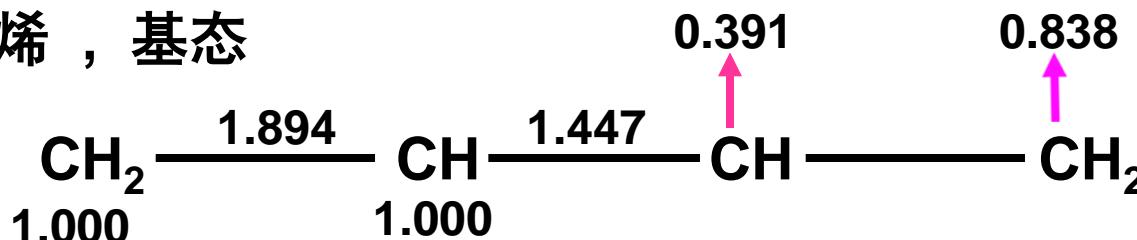


4. 分子图及其应用



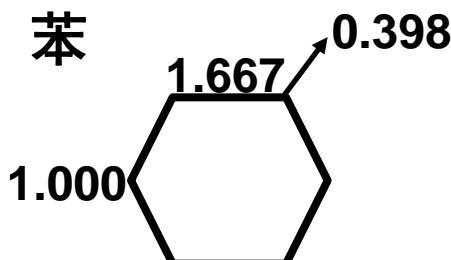
键级、电荷密度、自由价标记在分子结构图上

例1：丁二烯，基态



- 1) 所有的C-C键键级均在1-2之间，部分双键性质
- 2) 两端的C-C键键级大于中间的C-C键，与实测相对键长吻合
- 3) 端位C原子自由价大，反应活性强。

例2：苯



- 1) D_{6h} 群，所有C-C键键长平均化
- 2) C原子的自由价较低（0.398），反应性弱
- 3) 苯的离域能为 2β ，非常稳定



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

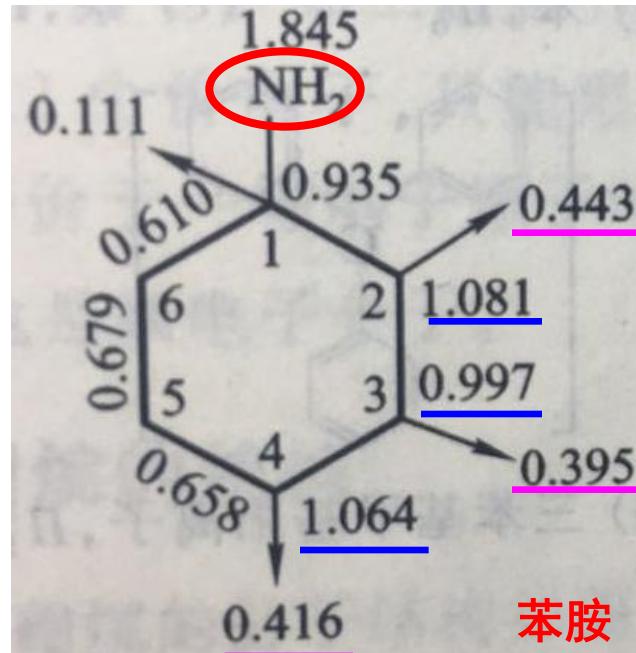
(3) (前沿) 电荷密度相等时，亲核、亲电反应大都易发生在自由价大的位置。

(4) 自由基反应 → 自由价大的位置

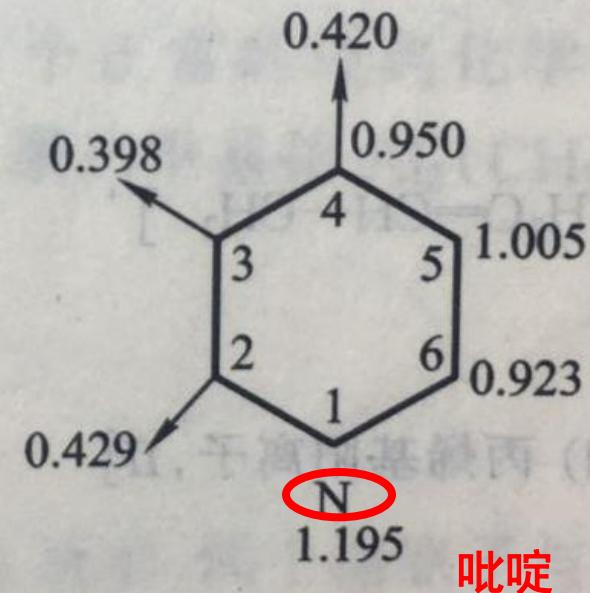
实际应用中，讲究策略，灵活应用。



例1：苯胺和吡啶



苯胺



吡啶

苯胺：

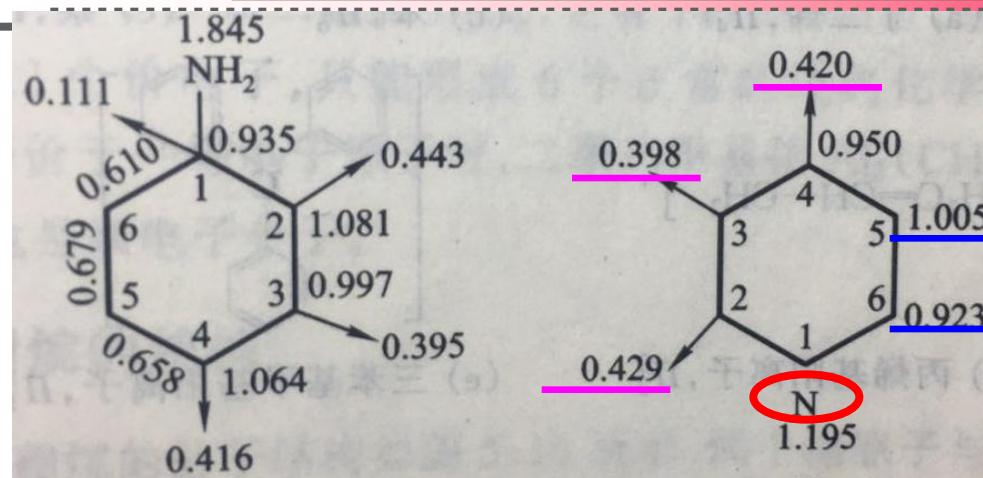
电荷密度：邻位(1.081) > 对位(1.064) > 间位(0.997)

自由价：邻位(0.443) > 对位(0.416) > 间位(0.395)

与亲电基团 NO_2^+ 反应，优先得到2-, 6-及4-硝化产物。

$-\text{NH}_2$

邻对位基团



吡啶：

电荷密度： 3及5位(1.005) > 2及6位(0.923)

与亲电基团NO₂⁺反应，优先得到3-及5-硝化产物。

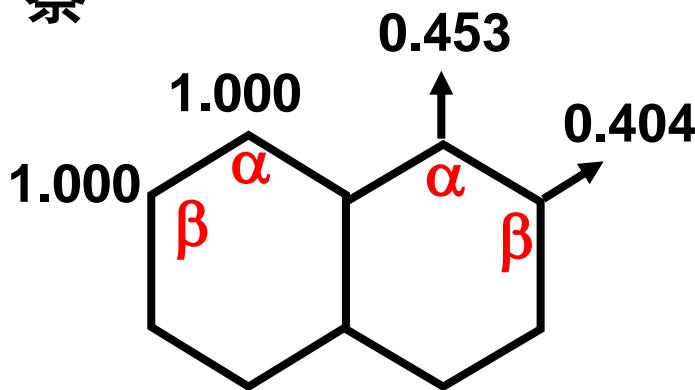
与亲核基团NH₂⁻反应，优先得到2-及6-硝化产物。

自由价： 2及6位(0.429) > 4位(0.420)>3及5位(0.398)

自由基反应，则优先得到2-、6-及4-产物



例2：萘



电荷密度: $\alpha = \beta$ 位

前沿电荷密度: $\alpha > \beta$ 位

自由价: $\alpha > \beta$ 位

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

萘亲核、亲电和自由基反应都易发生在 α 位。

目录



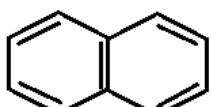
5.2.5 离域π键形成的条件及分类

1. 条件 $\left\{ \begin{array}{l} \text{①必须提供} p \text{轨道 (有无电子均可)} \\ \text{②成键电子数目} > \text{反键电子数目} \end{array} \right.$

2. 类型: Π_n^m n — p 轨道数目
 m — π 电子数目

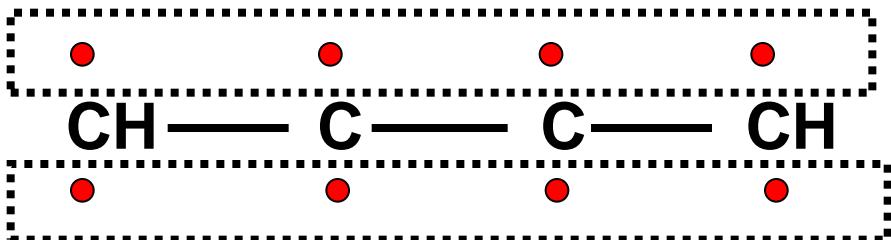
①正常离域π键, $n=m$

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

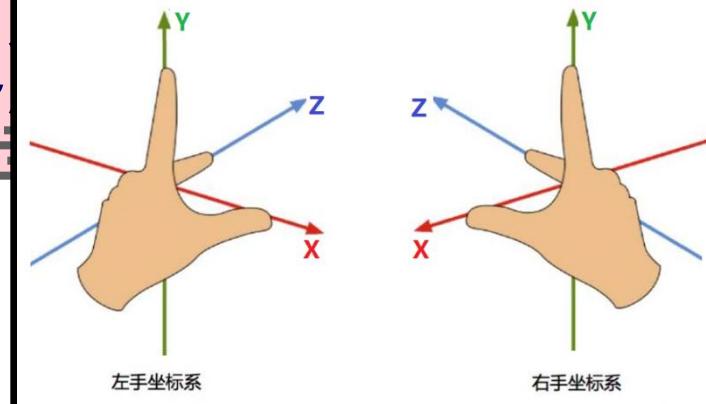
例2: 萍  Π_{10}^{10}



例3：丁二炔



2个 Π_4^4 (线性分子)

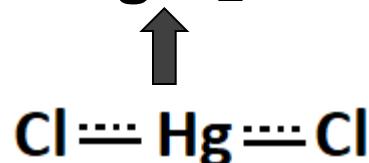
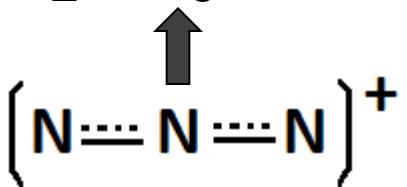


当你把左右手的大拇指对起来，
两个中指是平行的，
两个食指也是平行的。

对于线性分子，所有的原子均处于键轴上，
此时另外的两个轴则是分别彼此平行。

线性分子，可能有存在多个离域π键。

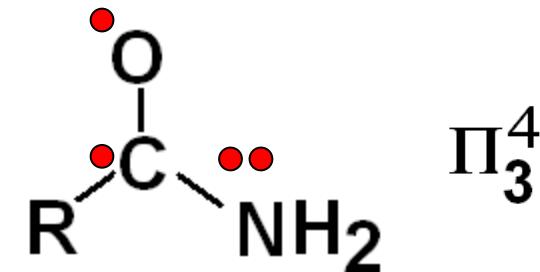
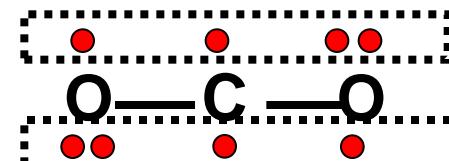
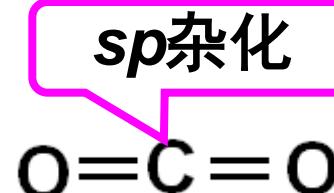
如： CO_2 、 CS_2 、 N_3^- 、 NO_2^+ 、 N_2O 、 HgCl_2 等



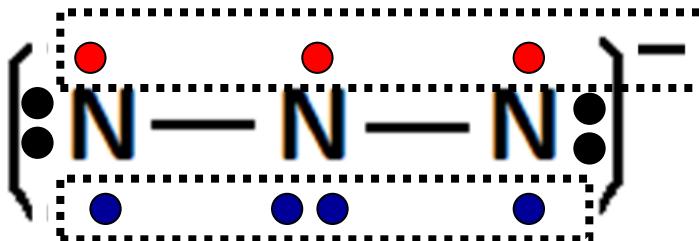
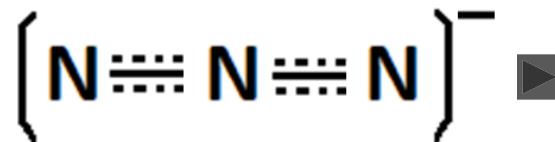
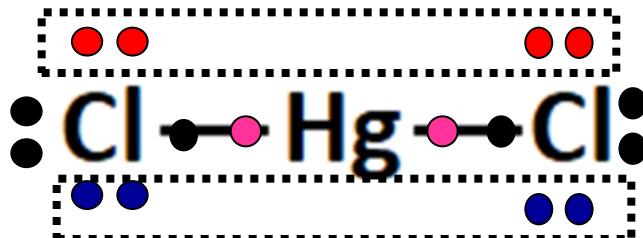
②多电子离域π键, $m > n$

含杂共轭体系

例1：酰胺

例2：CO₂

2个 \Pi_3^4

例3: N_3^- 2个 Π_3^4 例4: HgCl_2 2个 Π_3^4 分别与两个
Cl原子成键剩余2个空
的p轨道Hg: [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s²

Hg: sp杂化

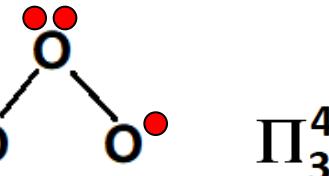




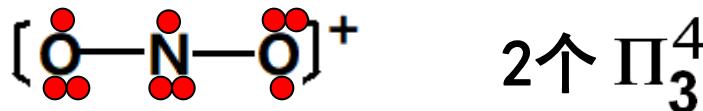
有关三原子分子/离子的构型判断：

Wash规则 $\left\{ \begin{array}{l} \text{价电子数为16时, 取直线型。} \\ (\text{对于三原子分子}) \quad \text{价电子数为17,18,19时, 取V字形。} \end{array} \right.$

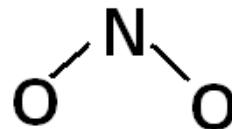
例如： O_3 , 价电子数为18, V字型分子



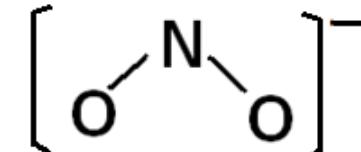
NO_2^+ , 16个价电子, 直线型分子, N: sp 杂化



NO_2 , 17个价电子
平面V型分子

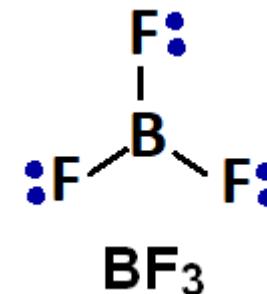
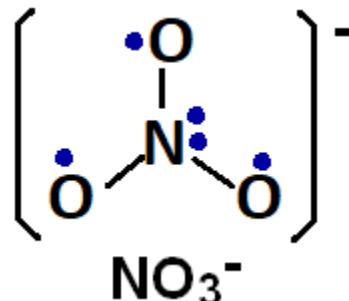
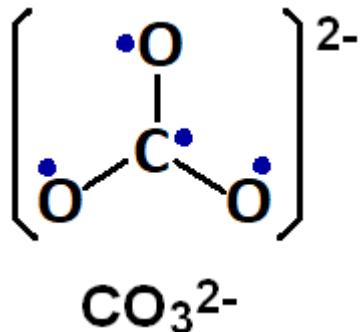


NO_2^- , 18个价电子
平面V型分子



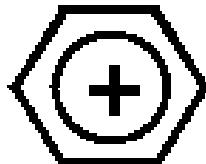


含有大 π 键的AB₃型无机分子或离子，如：CO₃²⁻，NO₃⁻，BF₃等都具有 Π_4^6 键。


$$\Pi_4^6$$
$$\Pi_4^6$$
$$\Pi_4^6$$

③缺电子离域π键, $m < n$

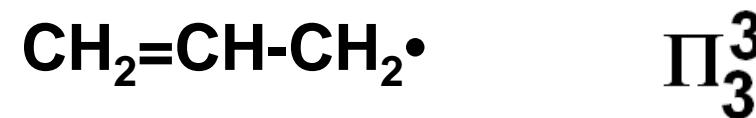
例1:

 Π_6^5 均为 sp^2 杂化

例2: 烯丙基阳离子



注: 烯丙基自由基





中性分子 及其相应的离子结构

中性分子及其相应的离子结构，
参与共轭的p轨道是一样的，
因此Hückel行列式是一样的，
相应的MO也是一样的。

只是体系中的 π 电子数目不一样。



π 电子组态： $(\Psi_1)^2 (\Psi_2)^2 (\Psi_3)^2$

电子组态的差异导致体系的离域能、 π 电荷密度、键级、自由价等性质的差异。

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$



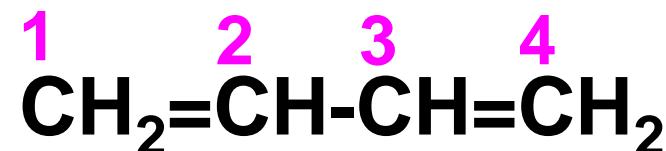
π 电子组态： $(\Psi_1)^2 (\Psi_2)^2 (\Psi_3)^1$



5.2.6 HMO法的局限性

① 只针对 π 电子 \rightarrow 只适用于共轭分子

② π 电子近似 \rightarrow 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

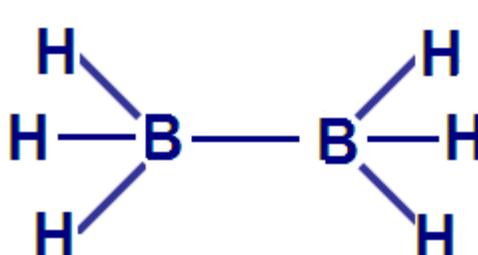
N, O, F, etc. —— 多电子原子



缺电子分子 ← 缺电子原子 + 等电子原子
(空轨道) (空轨道)

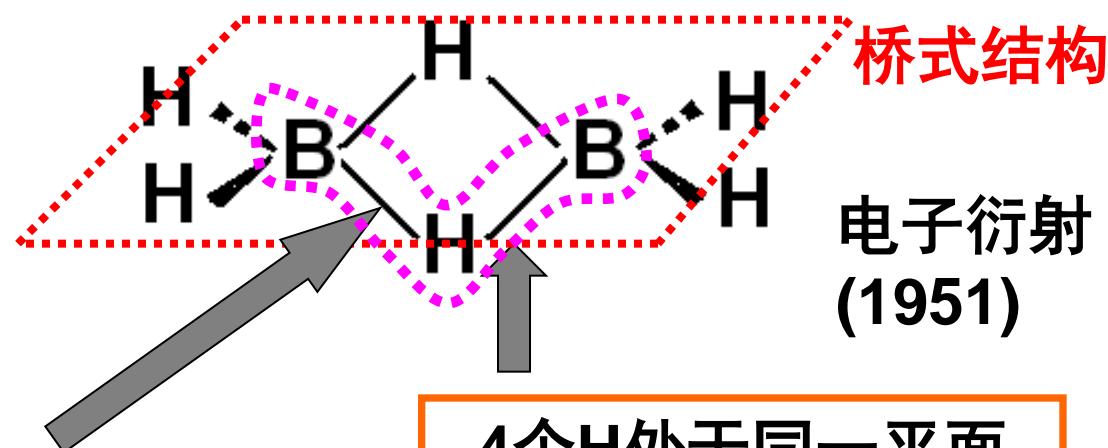
例：二硼烷 B_2H_6 ， 14个价轨道， 12个价电子

5.3.2 二硼烷的结构

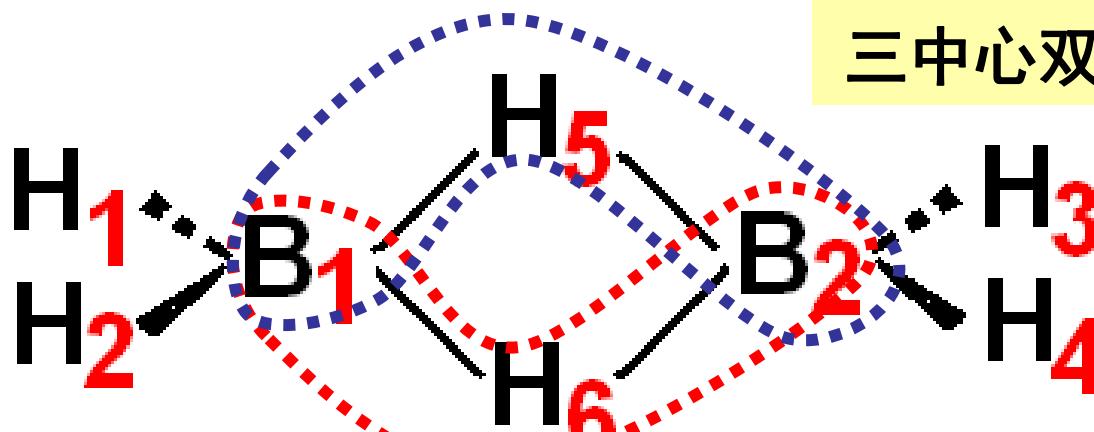
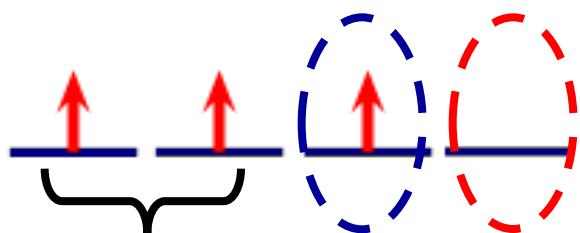
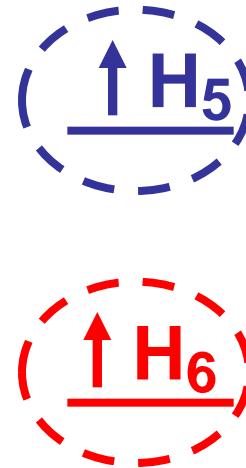


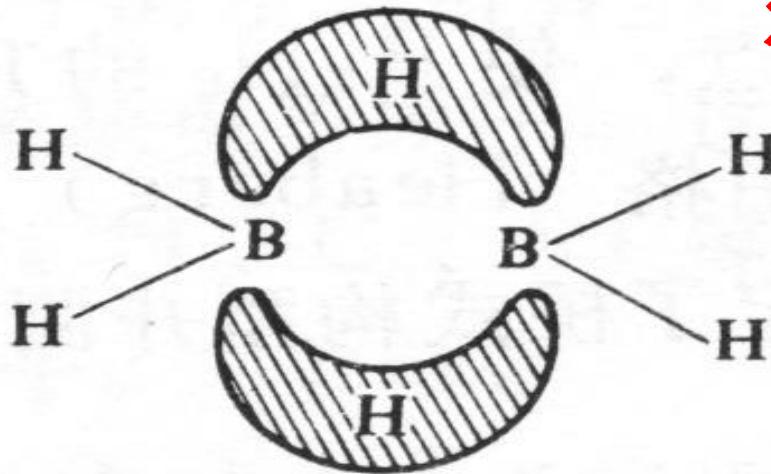
乙烷式结构

双电子三中心 σ 键

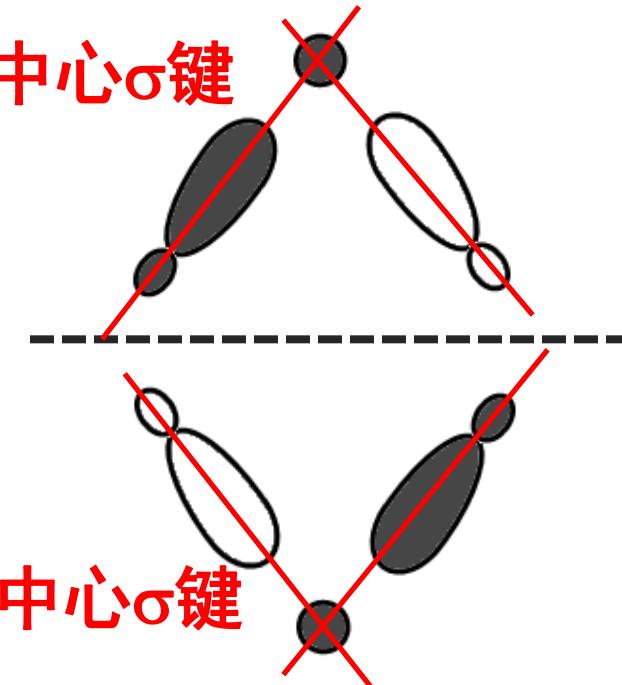


4个H处于同一平面
2个H分处平面的上下

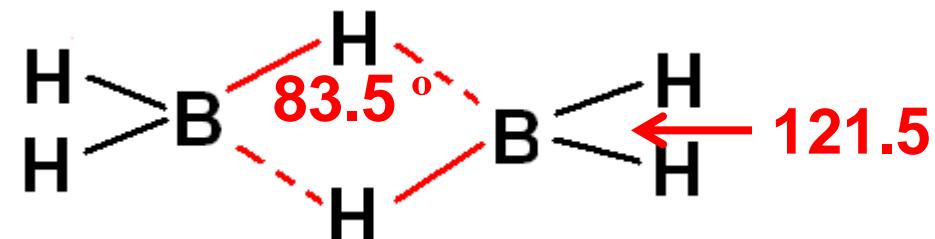
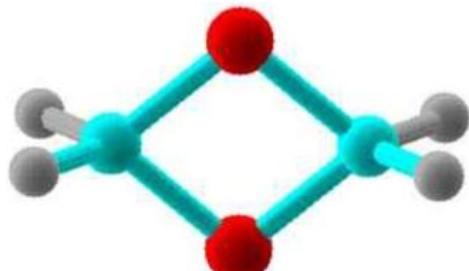
三中心双电子 σ 键 B_1, sp^3 杂化 B_2, sp^3 杂化与 H_1, H_2 成 σ 键与 H_3, H_4 成 σ 键



双电子三中心 σ 键



2个三中心双电子 σ 键



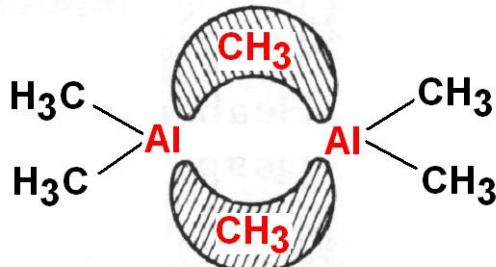
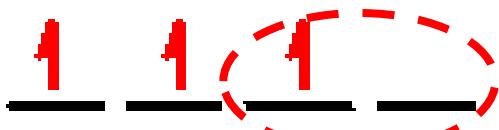


5.3.3 多硼烷及其它缺电子分子

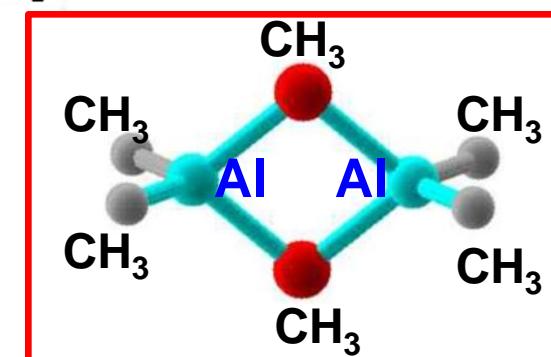
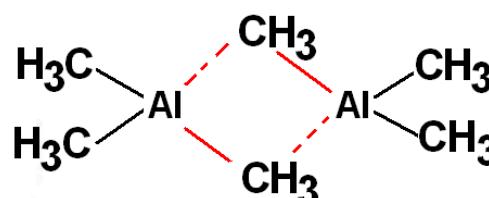
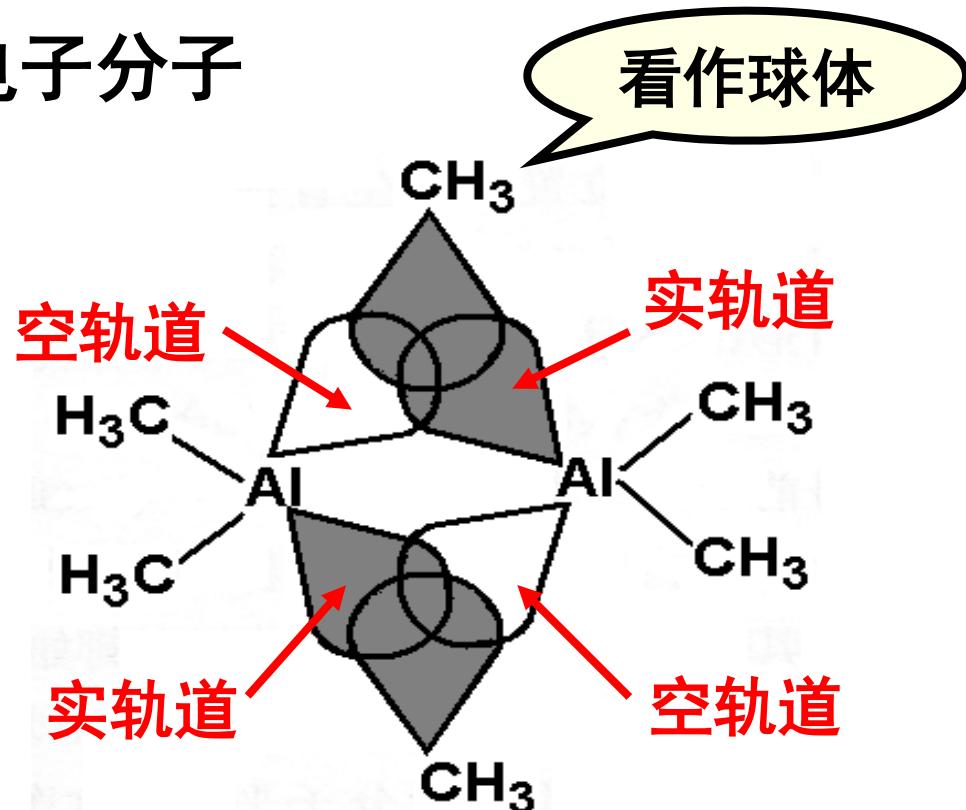
例1：三甲基铝的二聚体



Al: sp^3

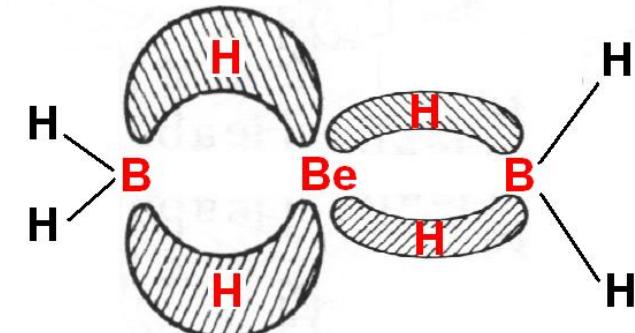
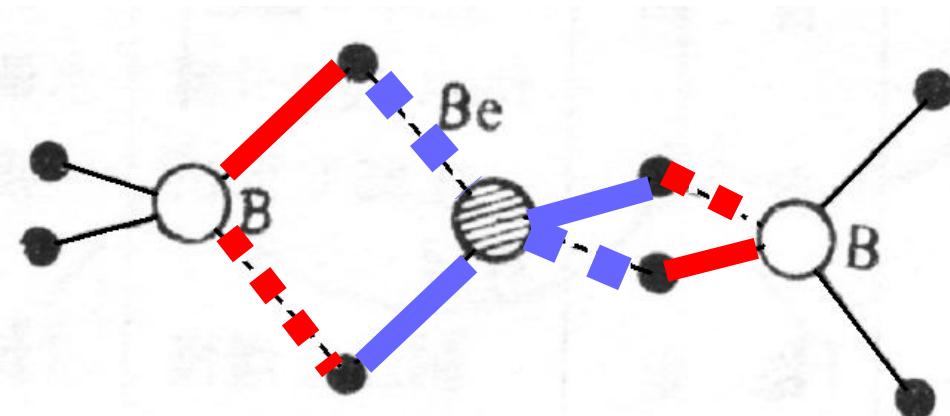


2个 三中心双电子 σ 键





例2：硼氢化铍 BeB_2H_8



4个 三中心双电子 σ 键

2个在页面所在平面，
另外2个在垂直页面的平面

B, sp^3 杂化



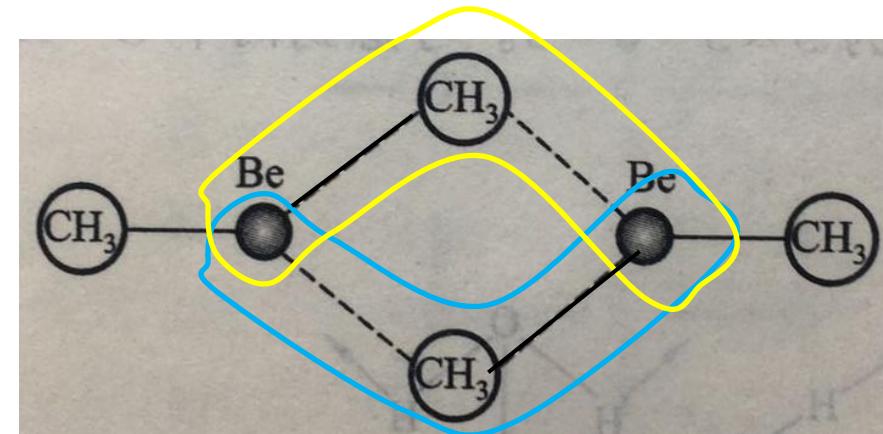
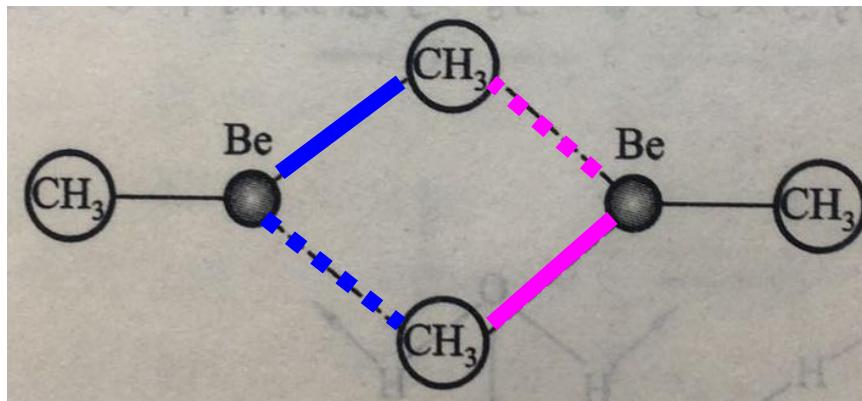
Be, sp^3 杂化





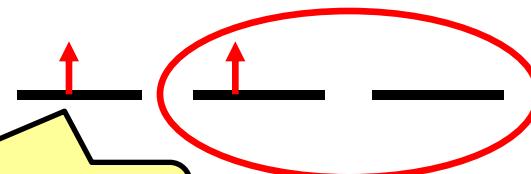
例3: $\text{Be}_2(\text{CH}_3)_4$

$\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ 的二聚体



Be: sp^2 杂化

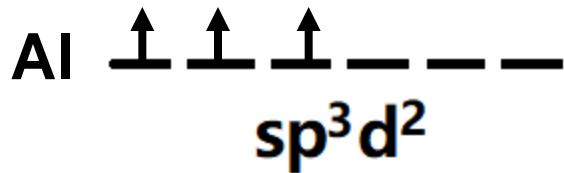
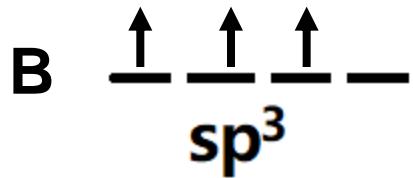
2个三中心双电子 σ 键



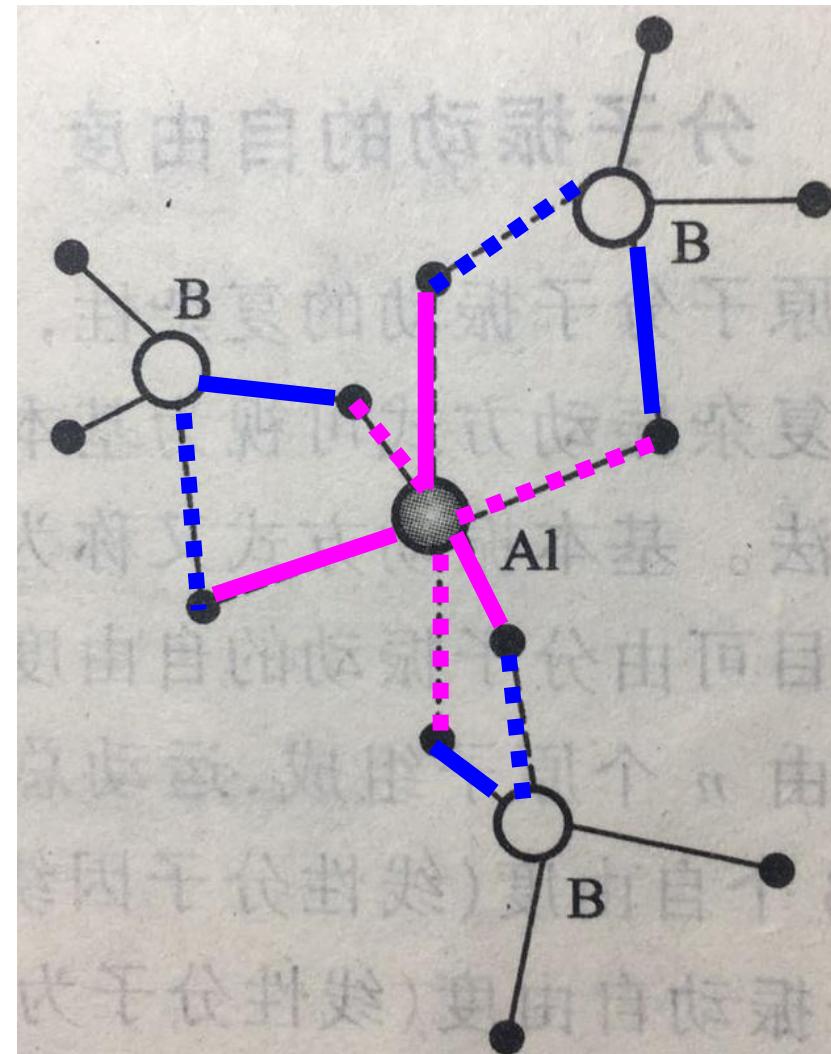
与侧位的 CH_3 成键



例4： $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 四氢硼酸铝
一种储氢材料

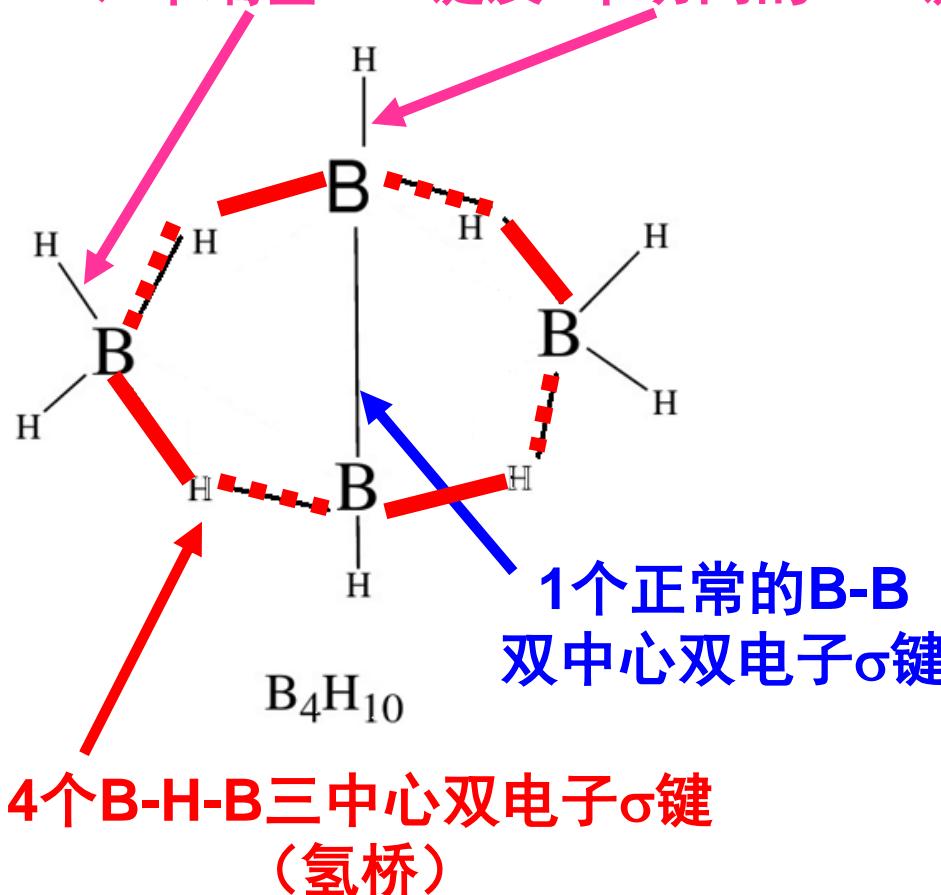


6个三中心双电子 σ 键



例5： B_4H_{10}

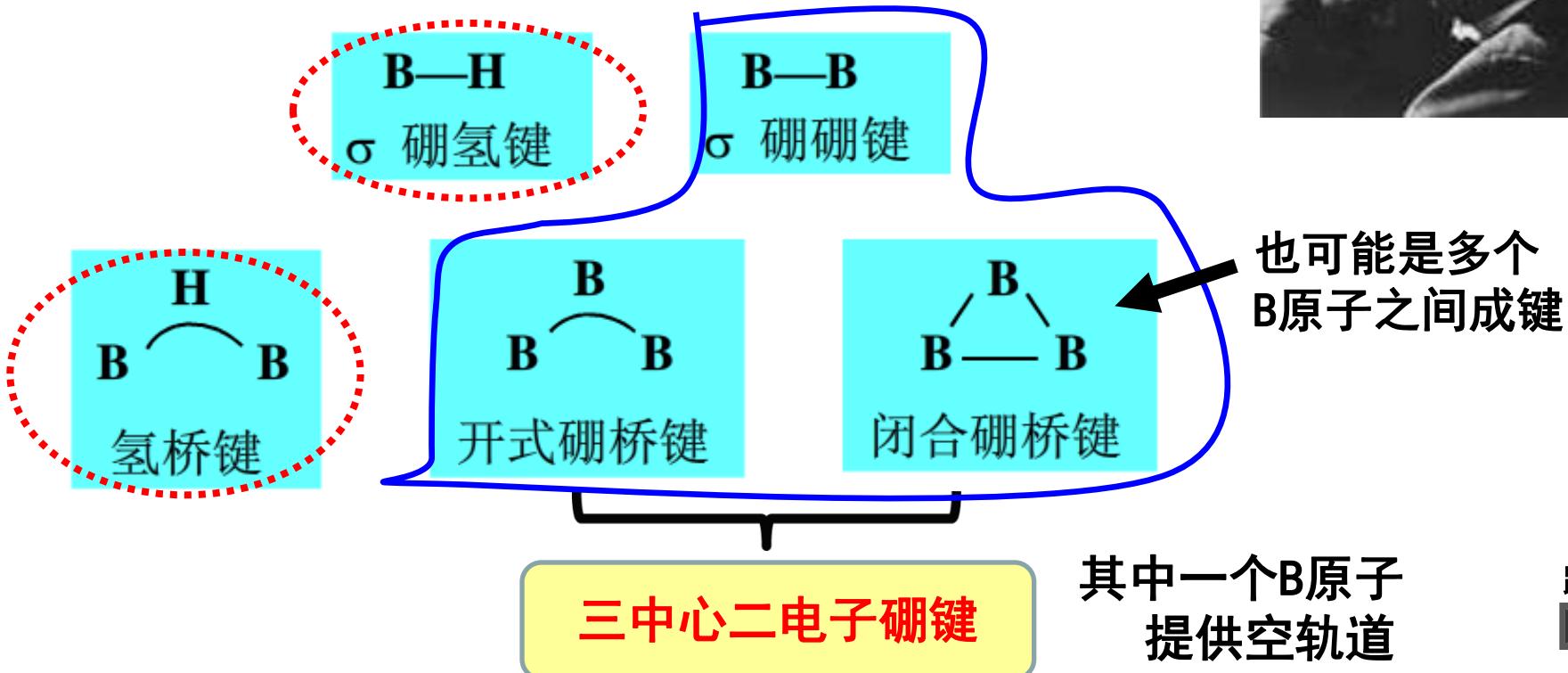
6个正常的B-H双中心双电子 σ 键
(4个端基B-H键及2个切向的B-H键)





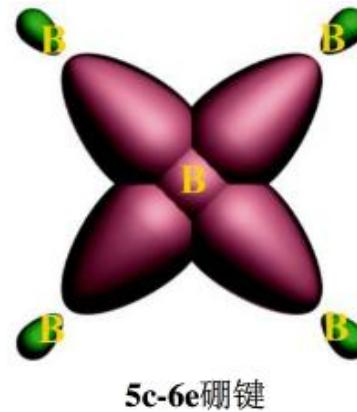
美国物理化学家 Lipscomb W (利普斯科姆)，关于硼烷和碳硼烷的研究获得了1967年的诺贝尔化学奖。

Lipscomb W提出，在硼单质或硼化物分子结构中，共存在 5种类型的成键方式





当分子中有很多B原子时，多个相邻的闭合硼桥键，可能形成多中心缺电子硼键。例如：

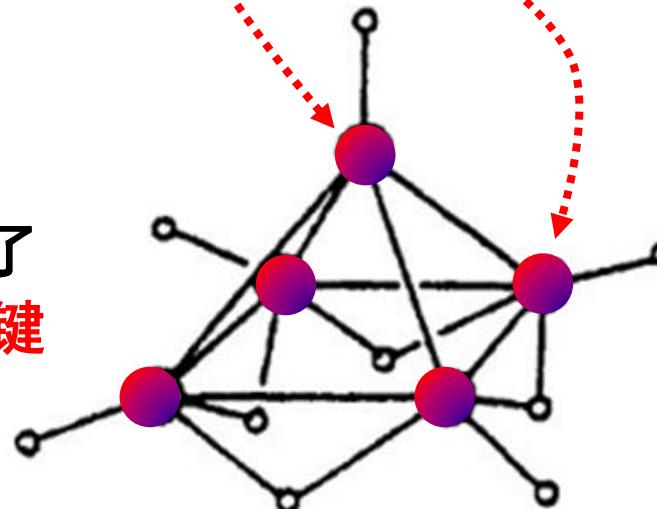


五中心六电子硼键

中心B原子提供2e
四周的B原子各提供1e

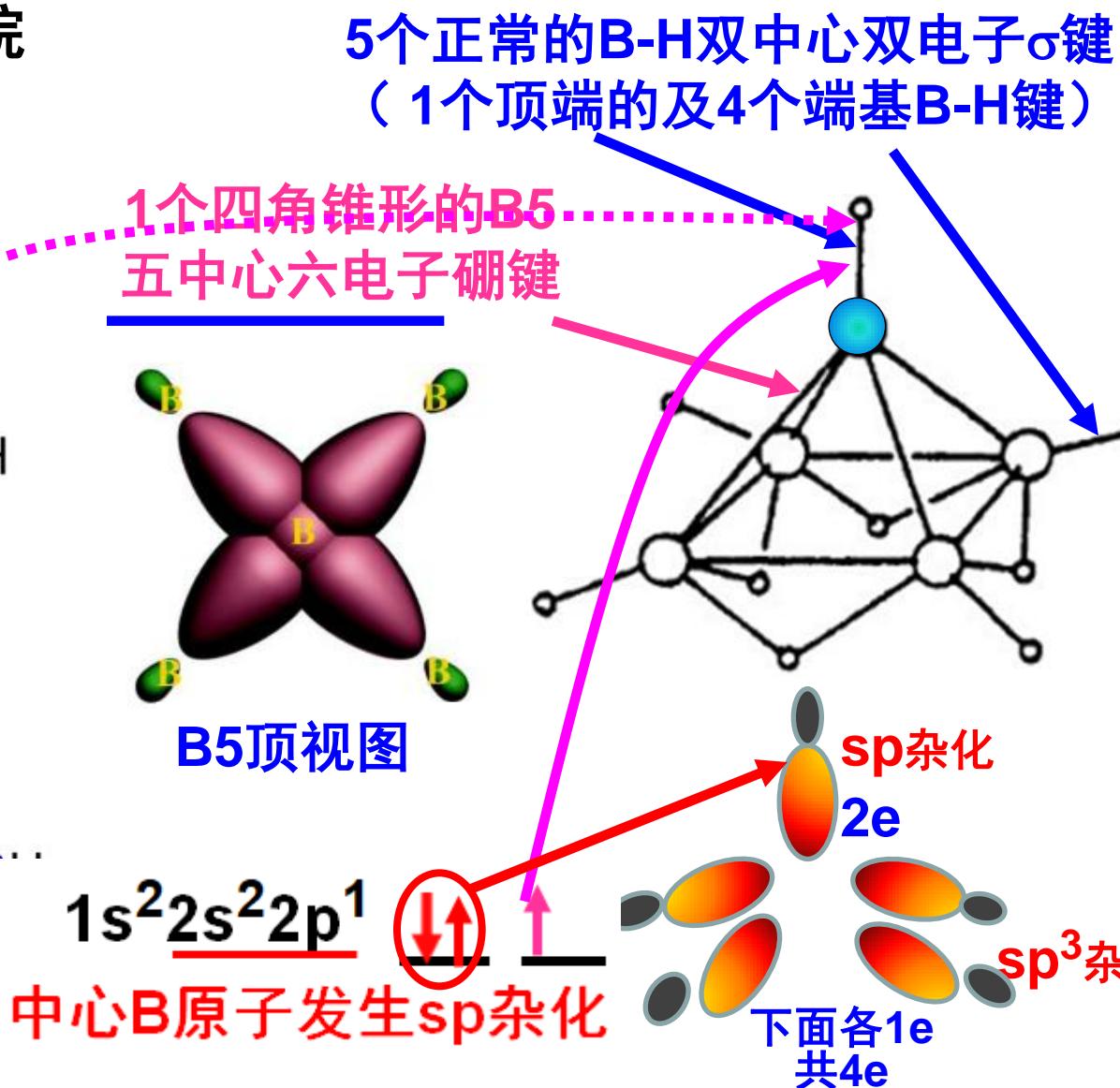
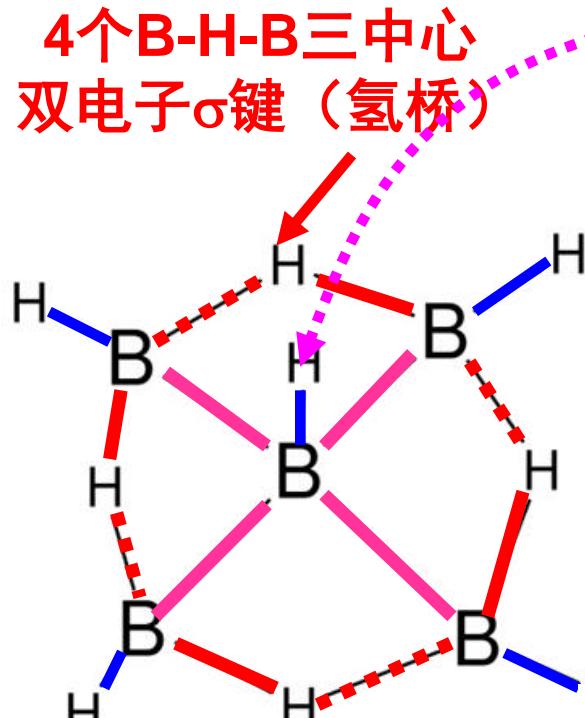
例： B_5H_9 五硼烷

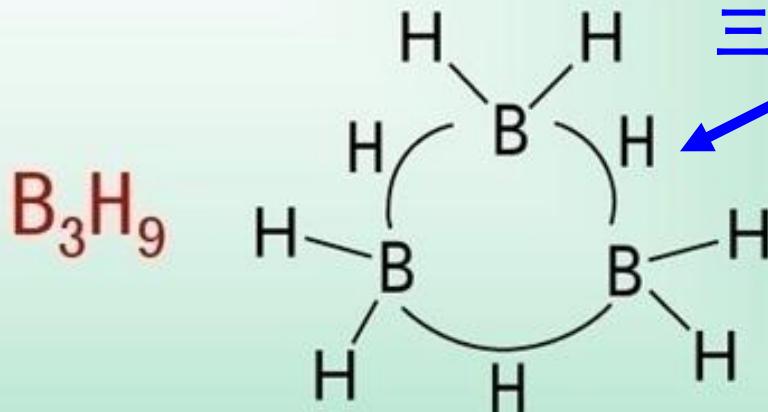
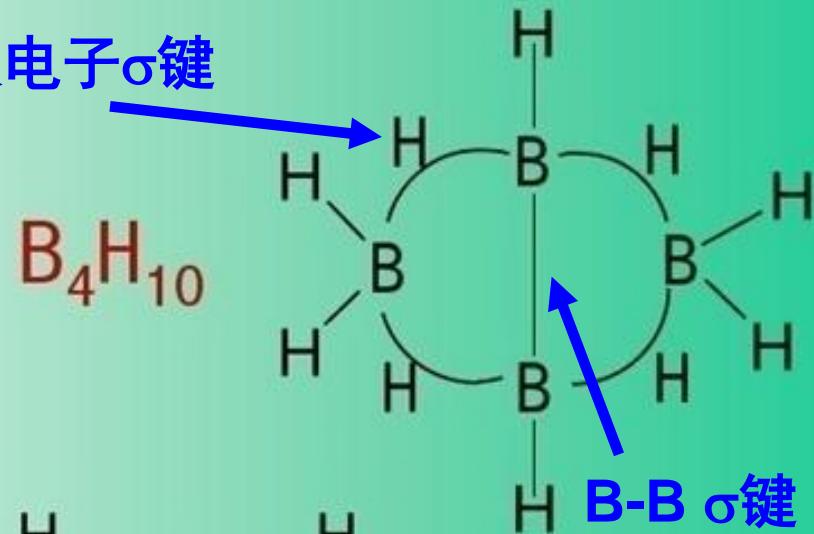
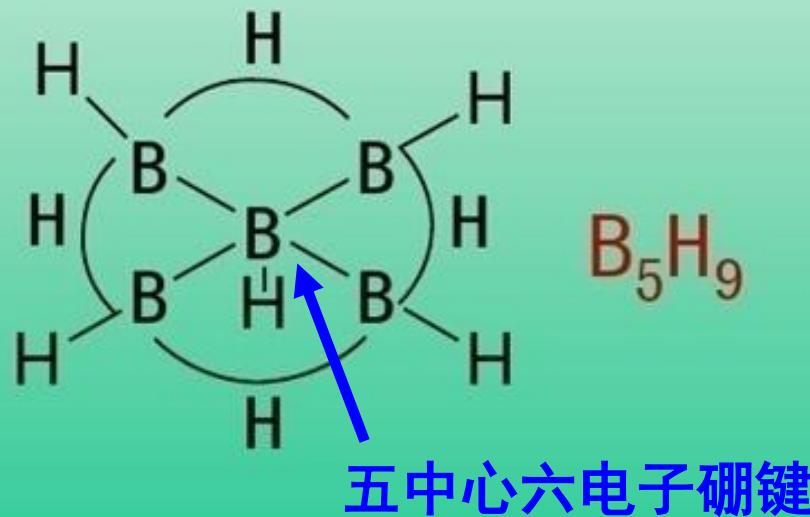
五个B原子形成了
五中心六电子硼键



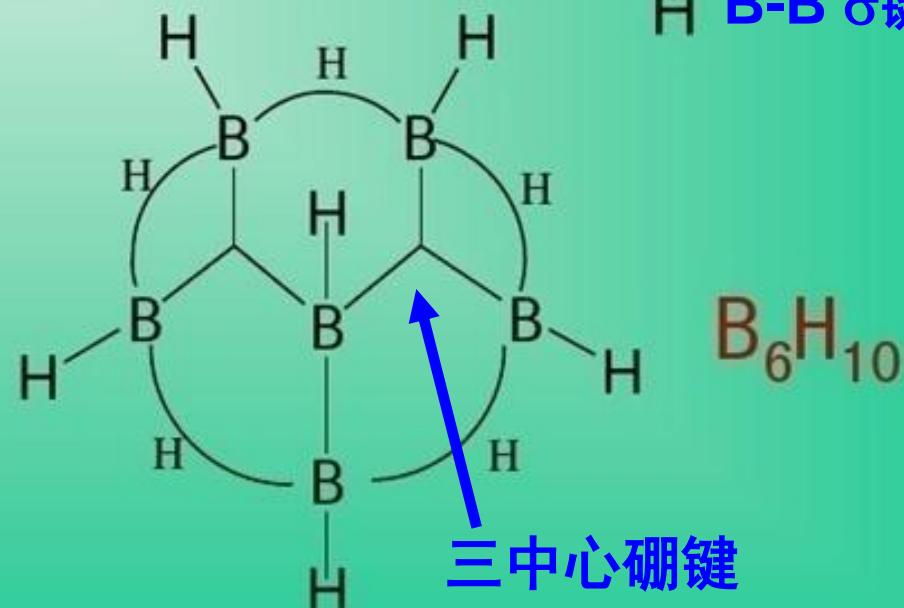


例6: B_5H_9 五硼烷
鸟巢型结构



三中心双电子 σ 键B-B σ 键

五中心六电子硼键



三中心硼键



蘇州大學

SOOCHOW UNIVERSITY

《结构化学》第五章

樊建芬

Thank you for your attention!

