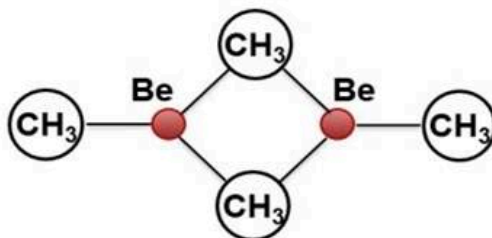
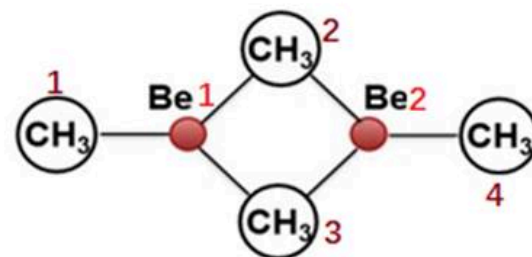
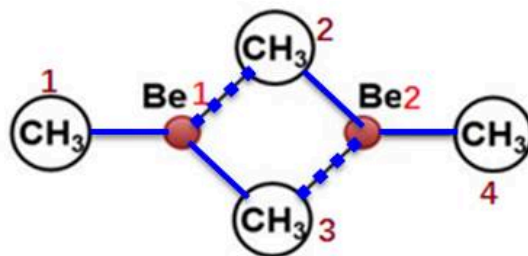


1. 分子 $\text{Be}_4(\text{CH}_3)_4$ 的结构如下图所示。试分析该分子中各个化学键的特征，指出Be原子的杂化类型，并用虚、实线表示出各个Be原子成键时提供的虚轨道及实轨道。

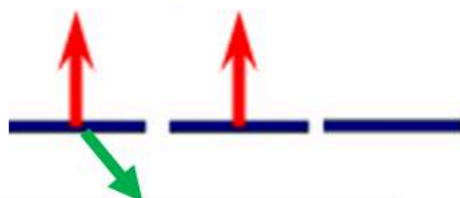


答：该分子中Be1-C2-Be2、Be1-C3-Be2 为三中心双电子 σ 键（**桥位甲基**）
Be1-C1和Be2-C4为正常的双电子双中心 σ 键（**端位甲基**）；
甲基CH₃中的C-H均为正常的双电子双中心 σ 键。



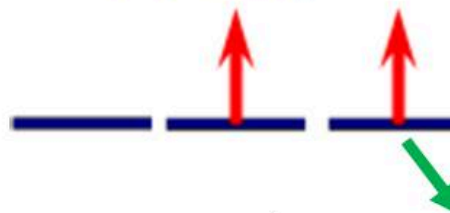


Be1, sp^2 杂化



与甲基1成正常 σ 键

Be2, sp^2 杂化



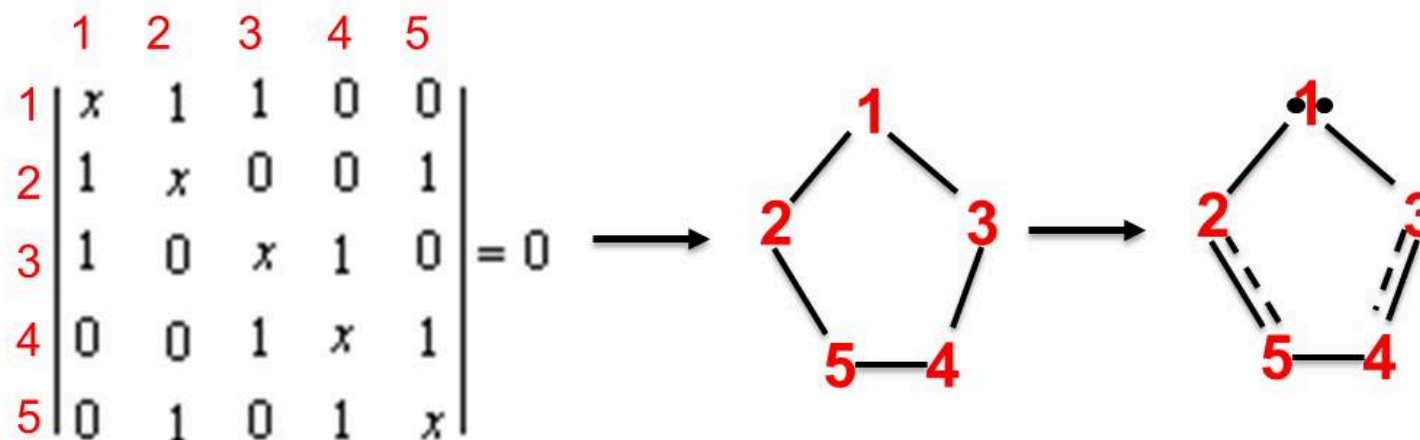
与甲基4成正常 σ 键

Be为缺电子原子，采取 sp^2 杂化。成键时提供的 sp^2 虚轨道（没有电子的空轨道）及 sp^2 实轨道（有电子填充的轨道）如图所示。

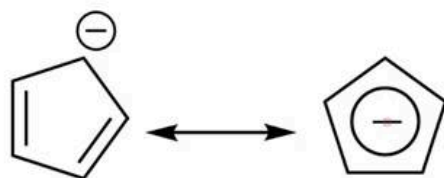
2. 已知某共轭体系含6个 π 电子，用HMO法处理，其Hückel行列式如右所示，其解为 $x=-2$ ， -0.618 ， -0.618 ， 1.618 ， 1.618 。

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

(1) 给出该共轭体系的结构；(2) 计算 π 电子能量；(3) 计算离域能。



答：（1）根据Hückel行列式可以推断该共轭体系为环戊二烯负离子，结构为：



（2）根据题意可知，环戊二烯负离子的5个 π 分子轨道能级分别为：

$$E_1 = \alpha + 2\beta; \quad E_2 = \alpha + 0.618\beta; \quad E_3 = \alpha + 0.618\beta; \quad E_4 = \alpha - 1.618\beta; \quad E_5 = \alpha - 1.618\beta$$

体系中含6个 π 电子，应依次排在 E_1 ， E_2 ， E_3 三个能级轨道上
则 π 电子的总能量为：

$$E_{D\pi} = 2E_1 + 2E_2 + 2E_3 = 6\alpha + 6.472\beta$$

(3) 环戊二烯负离子定域 π 电子能量为:

$$E_{L\pi} = 2(2\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 6\alpha + 4\beta$$

则环戊二烯负离子的离域能为:

$$DE_{\pi} = E_{D\pi} - E_{L\pi} = 2.472\beta$$

3. 由HMO法求得丁二烯四个 π 轨道波函数如下，求算并画出第一激发态的分子图，并与基态丁二烯进行对比，预测其键长将发生怎样的变化。

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

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

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

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



解：基态 $(\Psi_1)^2(\Psi_2)^2$

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

第一激发态各原子上的总 π 电荷密度：

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

$$q_2 = 2 \times 0.602^2 + 1 \times 0.372^2 + 1 \times (-0.372)^2 = 1.000$$

同理可得： $q_3 = q_4 = 1.000$

第一激发态上相邻C原子间的总键级：

$$\begin{aligned} P_{12}^{\pi} &= 2 \times 0.372 \times 0.602 + 1 \times 0.602 \times 0.372 - 1 \times 0.602 \times 0.372 \\ &= 0.447 \end{aligned}$$

$$P_{12} = P_{12}^{\pi} + P_{12}^{\sigma} = 1.447$$

$$P_{23}^{\pi} = 2 \times 0.602^2 - 1 \times 0.372^2 + 1 \times 0.372^2 = 0.724$$

$$P_{23} = P_{23}^{\pi} + P_{23}^{\sigma} = 1.724$$

同理可得： $P_{34} = P_{12} = 1.447$

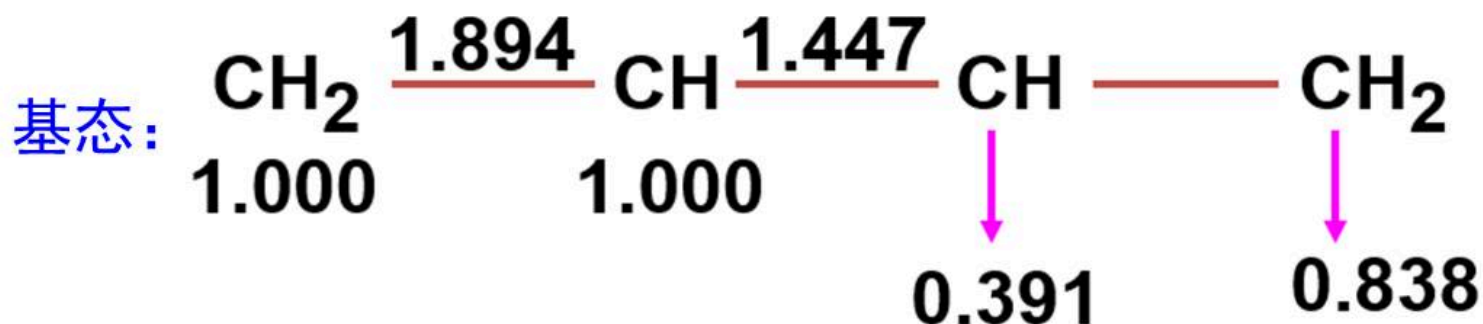
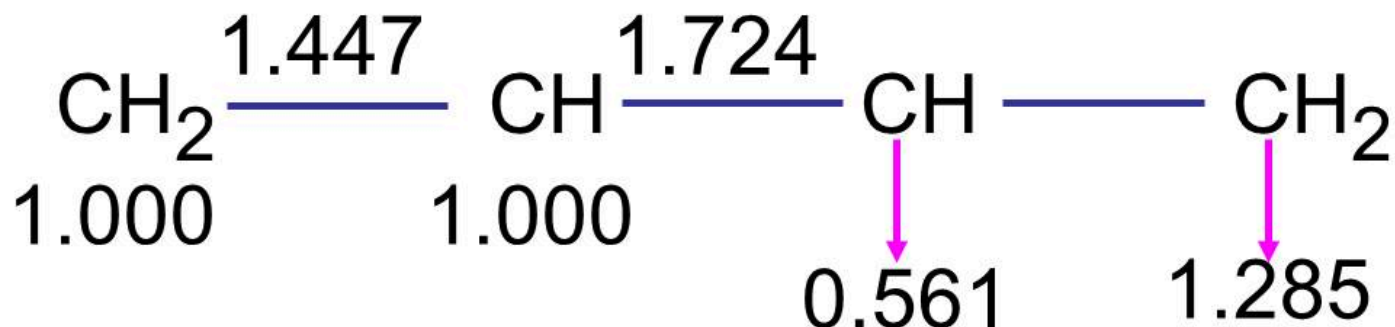
每个C原子的自由价：

$$F_1 = 4.732 - 2 - 1.447 = 1.285$$

$$F_2 = 4.732 - 1 - 1.447 - 1.724 = 0.561$$

同理可得： $F_3 = F_2, \quad F_4 = F_1$

丁二烯第一激发态的分子图：



键级对比：第一激发态中两端的键级小于中间的键级，对应的键长将变为两端长中间短。这与基态丁二烯相反（两端短中间长）。

自由价对比：第一激发态中C的自由价均大于基态，说明第一激发态中C更活泼。