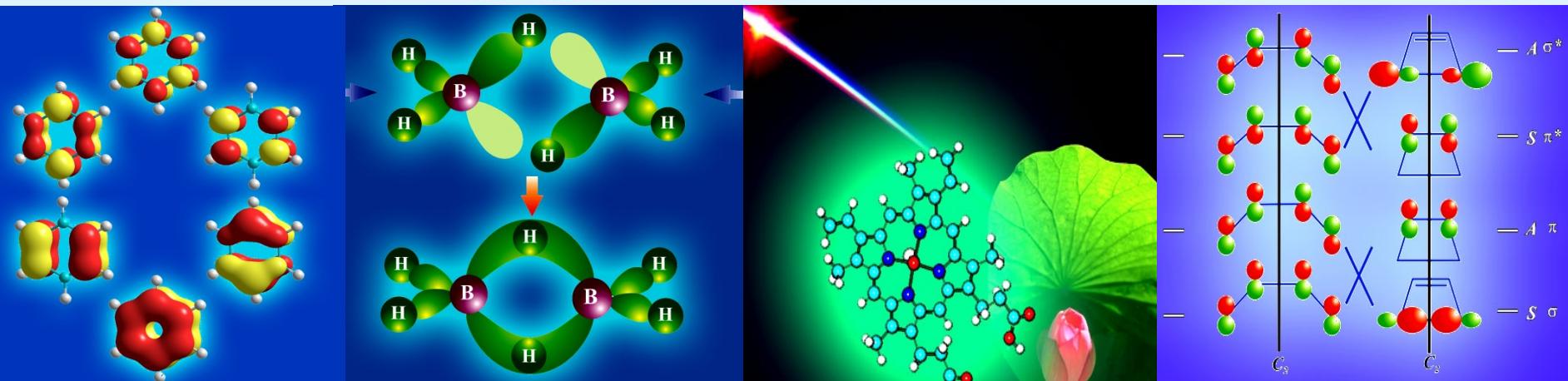


第五章

多原子分子的结构和性质



-  价电子对互斥理论(VSEPR)
-  杂化轨道理论
-  离域分子轨道路论
-  休克尔分子轨道法(HMO法)
-  离域 π 键和共轭效应
-  分子轨道对称性和反应机理
-  缺电子多中心键和硼烷结构

多原子分子的结构包括两方面内容：

- (1) 组成分子的原子在三维空间的排布次序、相对位置，通常由键长、键角、扭角等参数描述构型和构象。分子的几何结构可用衍射方法（包括 X 射线衍射、电子衍射和中子衍射）测定。
- (2) 分子的电子结构、化学键型式和相关的能量参数，通常由分子轨道的组成、性质、能级高低和电子排布描述。分子的电子结构可用谱学方法（包括分子光谱、电子能谱和磁共振谱等）测定。

5.1 价层电子对互斥理论（VSEPR）

VSEPR：1940年英国化学家西奇威克（Sidgwick）和鲍威尔(Powell)提出价层电子对互斥理论（Valence Shell Electron Pair Repulsion）简称VSEPR理论。后经吉莱斯(Gillespie)和尼霍姆(Nyholm)于1957年发展为较简单的又能比较准确地判断多原子分子几何构型的近代学说。

一. 价层电子对互斥理论 (VSEPR)

是一个用来预测单个共价分子形态的化学模型。理论通过计算中心原子的价层电子数和配位数来预测分子的几何构型，并构建一个合理的路易斯结构式来表示分子中所有键和孤对电子的位置。

VSEPR理论基础

分子或离子的几何构型主要决定于与中心原子相关的电子对之间的排斥作用。该电子对既可以是成键的，也可以是没有成键的（叫做孤对电子）。只有中心原子的价层电子才能够对分子的形状产生有意义的影响。

在 AB_n 型分子或基团中（几个B可以是不同的原子），若中心原子A的价层不含d电子或d电子分布为球对称的d⁵或d¹⁰，则几何构型主要由价电子对——σ电子对和孤电子对——的数目决定。价电子对要尽量远离，所以，2、3、4、5、6个价电子对的空间分布分别为直线形、平面三角形、正四面体形、三角双锥形和正八面体形。

分子中电子对间的排斥的三种情况为：

孤对电子间的排斥（孤-孤排斥）；

孤对电子和成键电子对之间的排斥（孤-成排斥）；

成键电子对之间的排斥（成-成排斥）。

★ 价电子对间排斥力大小顺序：

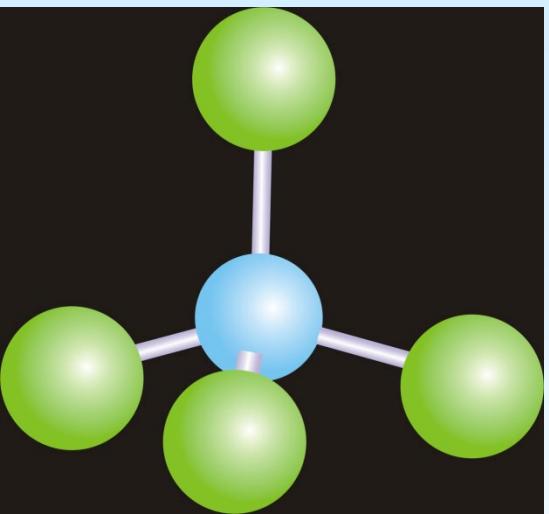
$$\text{lp} - \text{lp} >> \text{lp} - \text{bp} > \text{bp} - \text{bp}$$

★ 孤电子对间排斥力随角度的减小迅速增大：

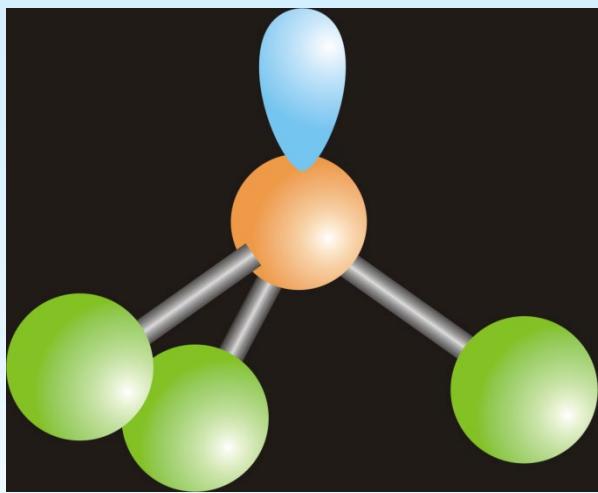
- 夹角 $\leq 90^\circ$ 的构型， $\text{lp}-\text{lp}$ 斥力很大，构型不稳定
- $\text{lp} - \text{lp}$ 必须排列在夹角 $> 90^\circ$ 的构型中，斥力小，稳定。

分子会尽力避免这些排斥来保持稳定。当排斥不能避免时，整个分子倾向于形成排斥最弱的结构（与理想形状有最小差异的方式）。

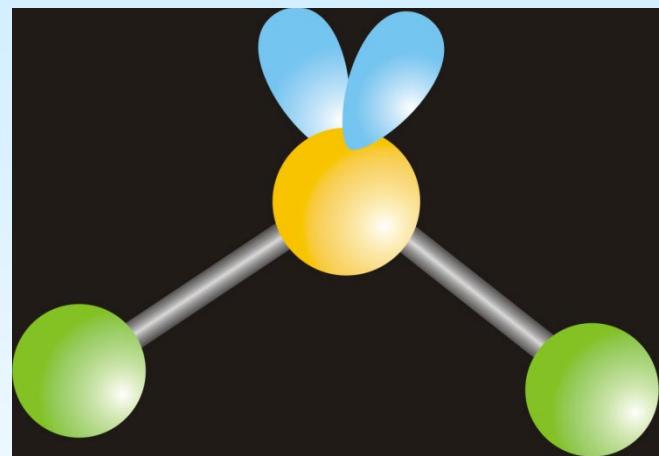
孤对电子间的排斥被认为大于孤对电子和成键电子对之间的排斥，后者又大于成键电子对之间的排斥。因此，分子更倾向于最弱的成-成排斥。



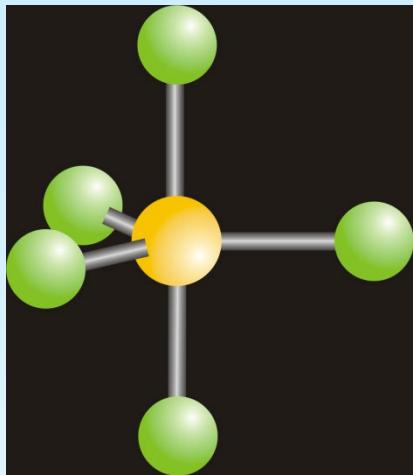
CH_4 (4BP)
正四面体形



NH_3 (3BP+LP)
三角锥形

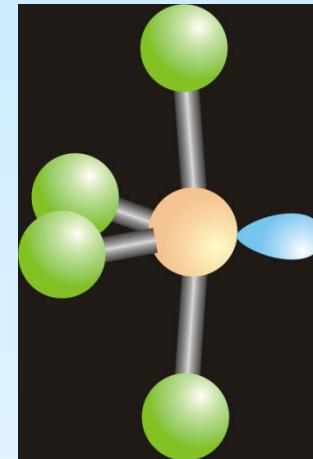
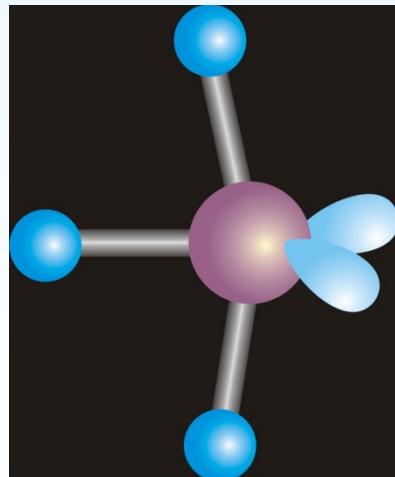


H_2O (2BP+2LP)
V形



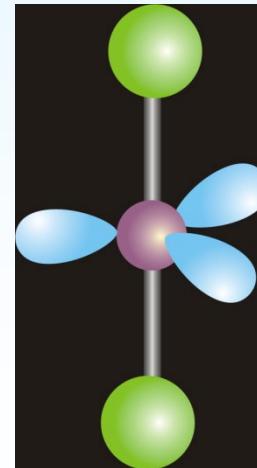
PCl_5 (5BP) 三角双锥形

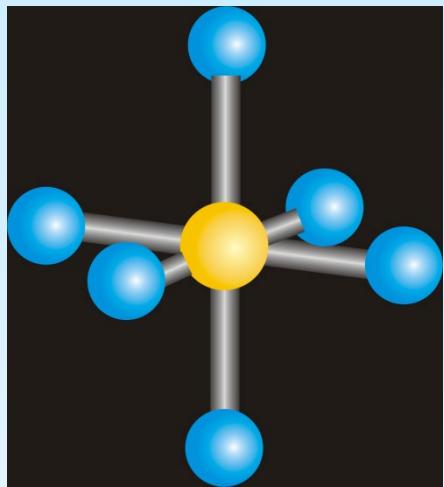
BrF_3 (3BP+2LP) T形



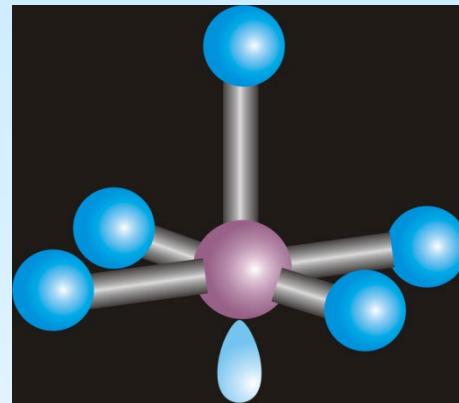
SCl_4^- (4BP+LP) 翘翘板形

ICl_2^- (2BP+3LP) 直线形



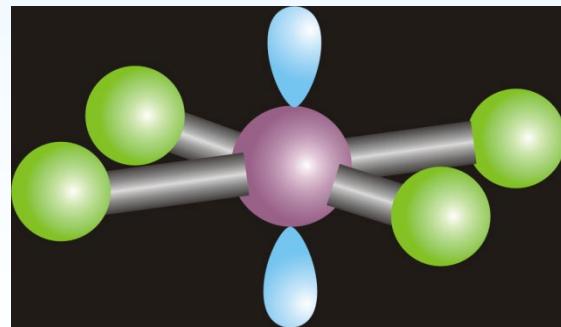


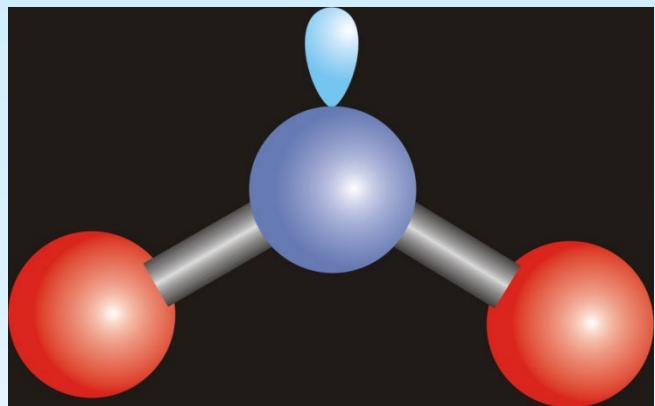
PF_6^- (6BP) 正八面体形



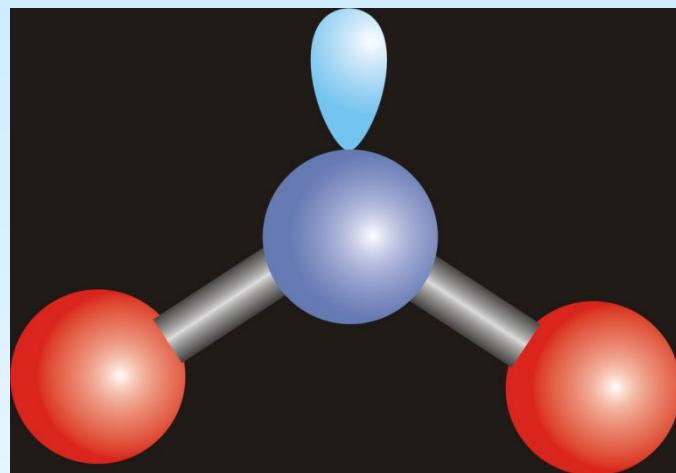
IF_5 (5BP+LP) 四棱锥形

ICl_4^- (4BP+2LP) 平面正方形

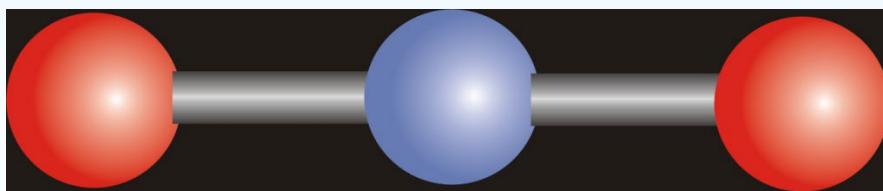




$\text{NO}_2(132^\circ)$



$\text{NO}_2^- (115^\circ)$



$\text{NO}_2^+(180^\circ)$

二、推断分子或离子的空间构型的具体步骤：

1. 确定价层电子对数。它可由下式计算得到：价层电子对数 $VP = (\text{中心原子A价电子数} + \text{配位原子L提供电子数} \pm \text{离子代数值}) / 2$

原则：

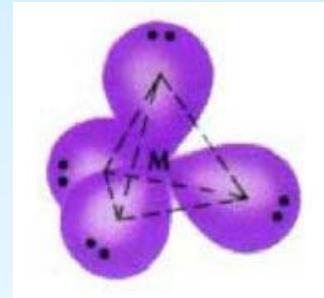
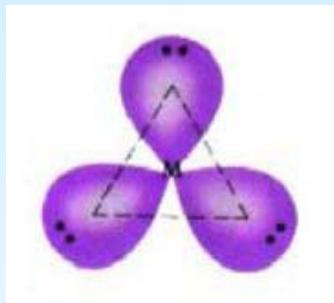
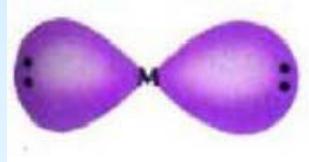
A的价电子数=主族序数。

配体L：H和卤素每个原子各提供一个价电子，氧与硫不提供价电子。

正离子应减去电荷数,负离子应加上电荷数。

例： $VP(SO_4^{2-}) = 1/2(6 + 4 \times 0 + 2) = 4$

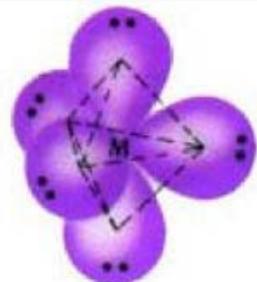
2. 确定电子对的空间构型：



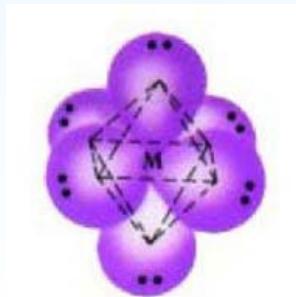
VP=2

VP=3

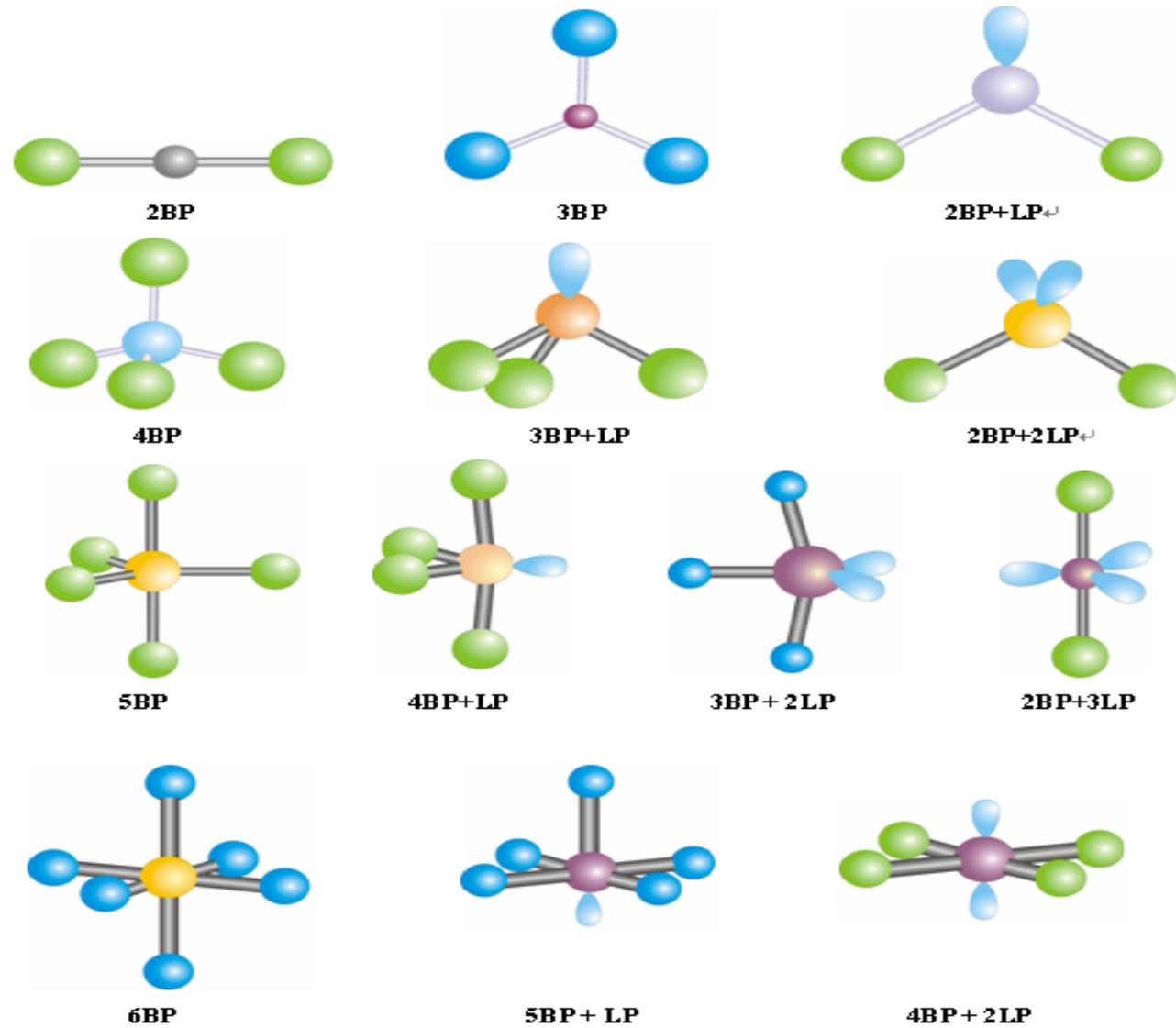
VP=4



VP=5

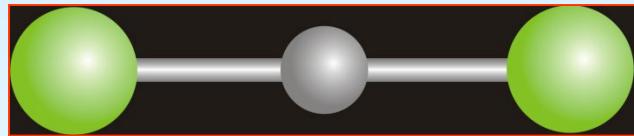


VP=6

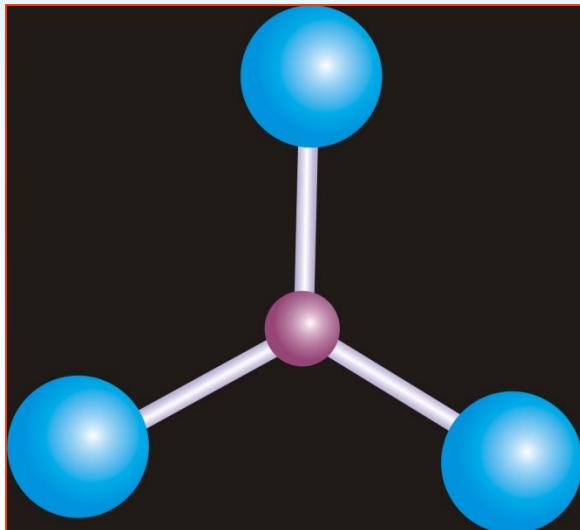


3. 确定分子的空间构型：

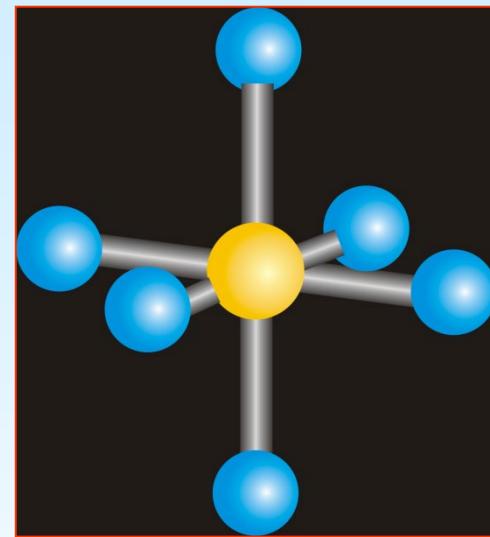
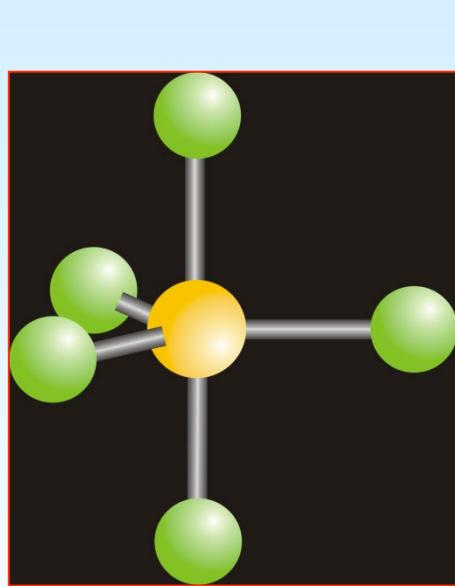
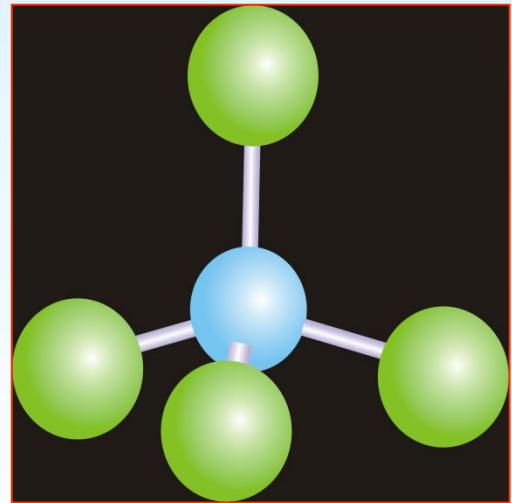
➤ $LP = 0$ ：分子的空间构型同于电子对的空间构型。



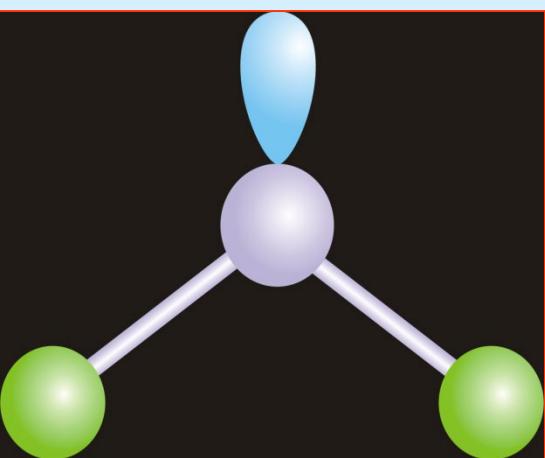
BeCl_2 (2BP), 直线形



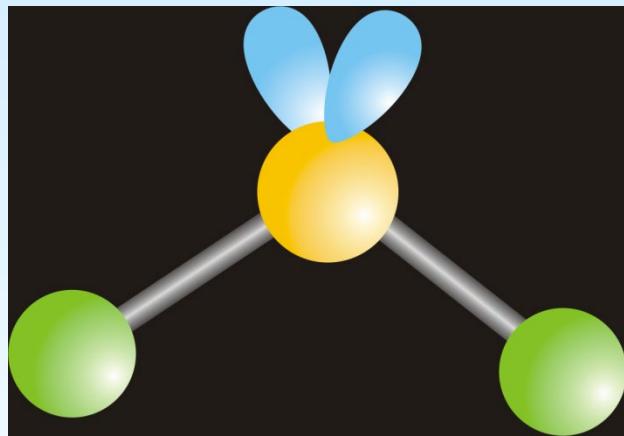
BF_3 (3BP) 平面三角形



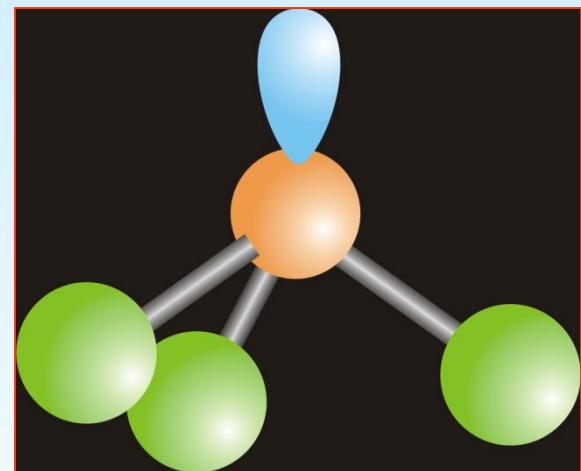
➤ **LP≠0**：分子的空间构型不同于电子对的空间构型



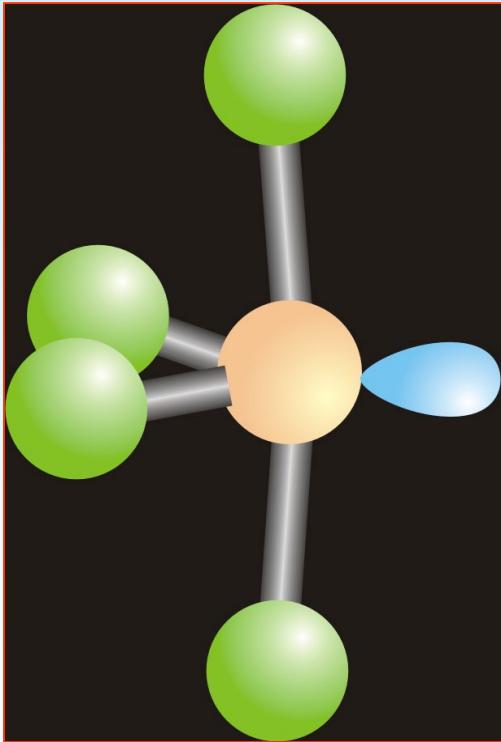
SnCl_2 (2BP+LP)
V形



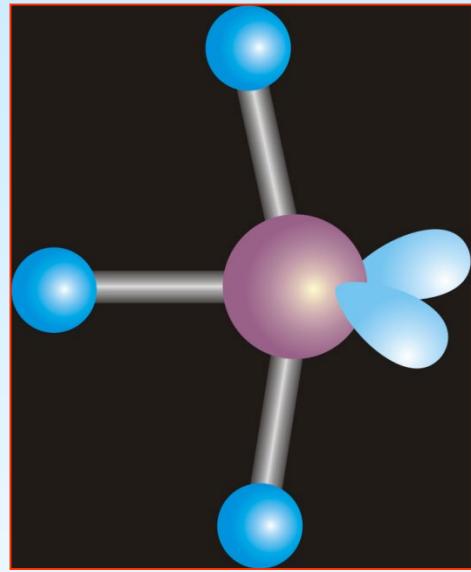
SCl_2 (2BP+2LP)
V形



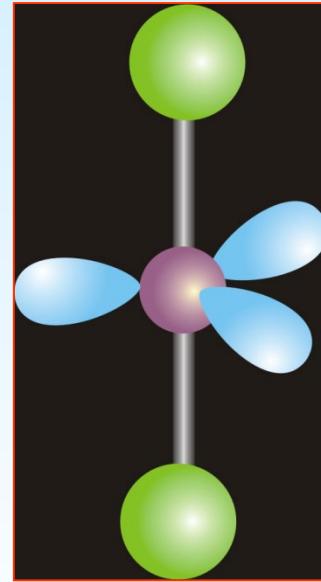
PCl_3 (3BP+LP)
三角锥形



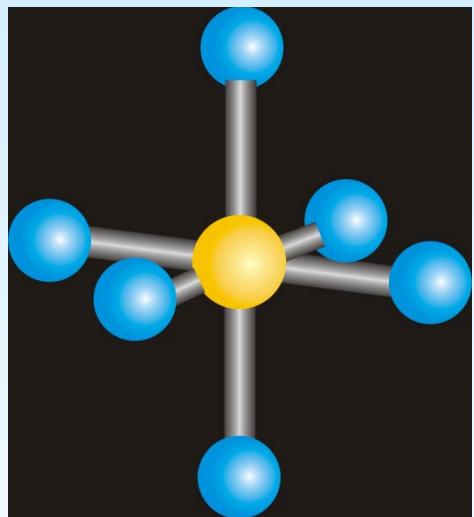
TeCl_4 (4BP+LP) 翘翘板形



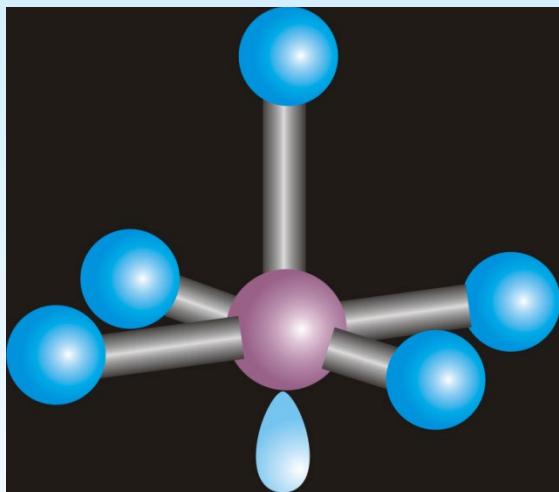
ClF_3 (3BP+2LP) T形



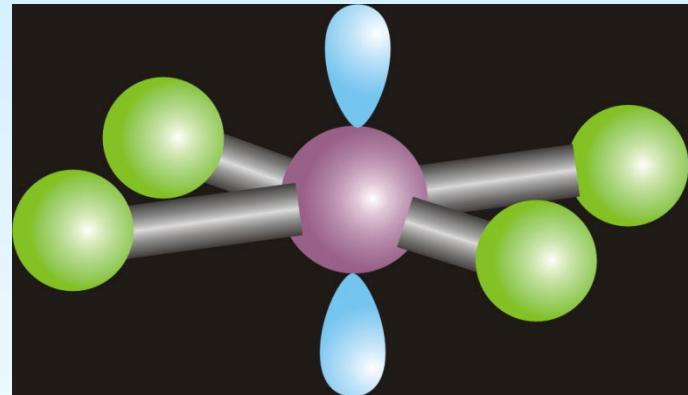
ICl_2^- (2BP+3LP) 直线形



PF_6^- (6BP)
正八面体形



IF_5 (5BP+LP)
四棱锥形

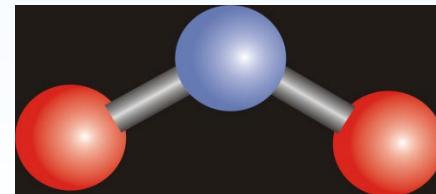
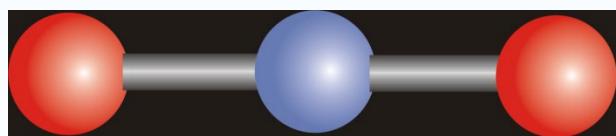


ICl_4^- (4BP+2LP)
平面正方形

三、等电子原理

- 等电子原理是指两个或两个以上的分子，它们的原子数相同（有时不算H原子），分子中电子数也相同，这些分子常具有相似的电子结构，相似的几何构型，物理性质也相近。
- CO_2 ; N_2O ; NO_2^+

想一想， CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2 是什么构型：



- 价电子对互斥理论对少数化合物的构型判断不准。
例如 CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 是弯曲型的结构，而不是直线型。
- 价电子对互斥理论不能应用的化合物：过渡金属化合物（具有全充满、半充满或全空的 d 轨道的化合物除外）

AB_n 型分子的几何构型

x	m	n	分子构型	分子实例
2	2	0	直线型	CO_2 HgX_2 (X为卤素)
3	3	0	平面三角形	BF_3 BCl_3 SO_3
	2	1	V形	SnCl_2 SO_2 O_3
4	4	0	四面体形	CH_4 TiCl_4 SO_4^{2-}
	3	1	三角锥形	NH_3 PCl_3 ClO_3^-
	2	2	V形	H_2O ClO_2^-

中心原子 A 周围存在 m 个配体和 n 对故对电子

AB_n 型分子的几何构型

x	m	n	分子构型	分子实例
5	5	0	三角双锥	PCl_5 NbCl_5
	4	1	不规则四面体形	SF_4 TeCl_4
	3	2	T形	BrF_3
	2	3	直线形	ICl_2^- I_3^-
6	6	0	八面体形	SF_6 FeF_6^{3-} Sb(OH)_6^-
	5	1	四角锥形	IF_6 XeOF_4
	4	2	四边形	ICl_4^- XeF_4

中心原子 A 周围存在 m 个配体和 n 对故对电子

1. 根据价层电子对互斥理论(VSEPR), SCl_2 、 ClF_3 、 NO_2^+ 的几何构型分别为 []

- A. V形、T形、直线形
- B. 直线形、平面正三角形、V形
- C. V形、平面正三角形、直线形
- D. 直线形、T形、V形

2.根据价层电子对互斥理论（VSEPR）， PCl_3 、 SCl_2 、 IF_7 的几何构型分别为[]

- A.三角锥形，V形，五角双锥形
- B.平面三角，直线，五角双锥形
- C.平面三角，V形，正七边形
- D.三角锥形，直线，正七边形

5.2 杂化轨道理论

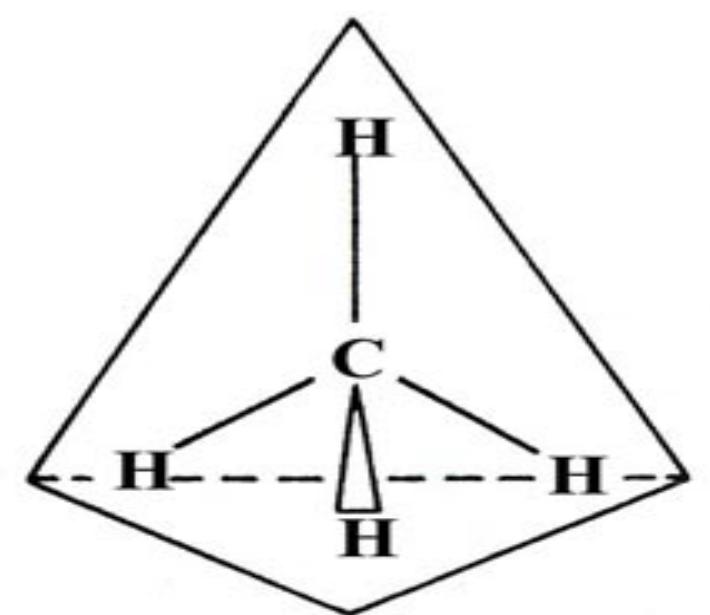
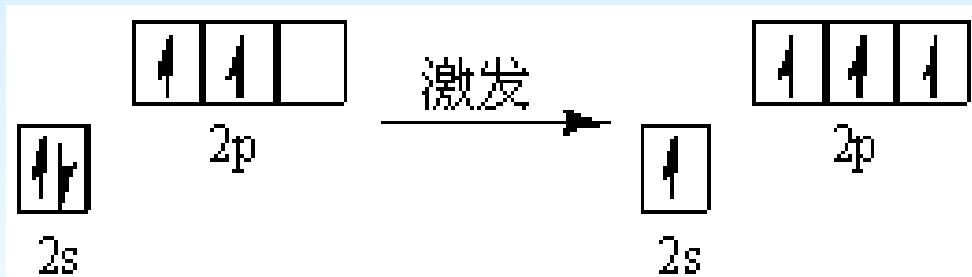
杂化轨道（Hybrid orbital）

杂化概念是莱纳斯·鲍林于1931年提出，原本是为了了解释简单的化学系统而开发的，但这种方法后来被广泛应用，至今天它仍然是一种解释有机化合物结构的有效理论。与价层电子对互斥理论可共同用来解释分子轨道的形状。

一. 杂化轨道 (Hybrid orbital)

轨道是描述电子在分子中的行为的一个模型。对于较简单的原子，如氢原子，薛定谔方程可以被精确求解。在较重的原子（如碳、氮、氧）中，原子使用了 2s 和 2p 轨道，类似氢原子的激发态轨道，杂化轨道被认为是这些原子轨道以不同的比例互相叠加而成的混合。杂化轨道理论给出了路易斯结构的量子力学解释，因而在有机化学里得到了广泛应用。

一. 杂化轨道 (Hybrid orbital)



一. 杂化轨道 (Hybrid orbital)

1. 定义

同一原子中能量相近的各个原子轨道线性组合，形成成键能力更强的新的原子轨道的过程叫**杂化 (hybridization)**，这种新的原子轨道叫**杂化(原子)轨道 (hybrid atomic orbital)**。

一. 杂化轨道 (Hybrid orbital)

杂化的目的：有利于成键。重新组合的原子轨道（杂化轨道）成键时可以更有效地重叠，就是说杂化轨道比原来的原子轨道成键能力更强。

杂化的动力：周围原子的影响。

杂化的规律：轨道的数目不变，空间取向改变；杂化轨道能与周围原子形成更强的 σ 键，或安排孤对电子，而不会以空的杂化轨道存在。

$$\psi_k = \sum_{i=1}^n c_{ki} \phi_i = c_{k1} \phi_1 + c_{k2} \phi_2 + \cdots + c_{kn} \phi_n, \quad \begin{cases} i = 1, 2, 3, \dots, n \\ k = 1, 2, 3, \dots, n \end{cases}$$

旧轨道

第*k*个杂化轨道中第*i*个参加杂化的旧轨道组合系数

要说明的是这个表达式与MO-LCAO完全一致，但代表的意义不同，这里 Φ_i 是指同一原子的不同态(不同原子轨道)。杂化原子轨道仍是原子轨道。分子轨道为实轨道，而杂化轨道为虚轨道。

杂化轨道满足正交归一化要求

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{归一} \\ \text{正交} \end{matrix}$$

$$\int |\psi_k|^2 d\tau = \int (\sum_{k=1}^n c_{ki} \phi_k)^2 d\tau$$

$$= \sum_{i=1}^n c_{ki}^2 = c_{k1}^2 + c_{k2}^2 + \dots + c_{kn}^2 = 1$$

同理，也存在列归一和列正交性质。

令 $c_{k_1}^2 = \alpha, c_{k_2}^2 + c_{k_3}^2 + \dots + c_{k_n}^2 = \beta$

(α, β 分别为 $s-p$ 型杂化中所含 s, p 原子轨道的成分)

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \boldsymbol{c}_{11}\varphi_s + \boldsymbol{c}_{12}\varphi_{px} + \boldsymbol{c}_{13}\varphi_{py} + \boldsymbol{c}_{14}\varphi_{pz} \\ \Psi_2 &= \boldsymbol{c}_{21}\varphi_s + \boldsymbol{c}_{22}\varphi_{px} + \boldsymbol{c}_{23}\varphi_{py} + \boldsymbol{c}_{24}\varphi_{pz} \\ \Psi_3 &= \boldsymbol{c}_{31}\varphi_s + \boldsymbol{c}_{32}\varphi_{px} + \boldsymbol{c}_{33}\varphi_{py} + \boldsymbol{c}_{34}\varphi_{pz} \\ \Psi_4 &= \boldsymbol{c}_{41}\varphi_s + \boldsymbol{c}_{42}\varphi_{px} + \boldsymbol{c}_{43}\varphi_{py} + \boldsymbol{c}_{44}\varphi_{pz}\end{aligned}$$

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{c}_{11} & \boldsymbol{c}_{12} & \boldsymbol{c}_{13} & \boldsymbol{c}_{14} \\ \boldsymbol{c}_{21} & \boldsymbol{c}_{22} & \boldsymbol{c}_{23} & \boldsymbol{c}_{24} \\ \boldsymbol{c}_{31} & \boldsymbol{c}_{32} & \boldsymbol{c}_{33} & \boldsymbol{c}_{34} \\ \boldsymbol{c}_{41} & \boldsymbol{c}_{42} & \boldsymbol{c}_{43} & \boldsymbol{c}_{44} \end{bmatrix}$$

$$\sum_{i=1}^n c_{ki}^2 = 1 \quad k=1,2,\cdots n \quad \sum_{i=1}^n c_{ik}^2 = 1 \quad k=1,2,\cdots n$$

$$\sum_{i=1}^n c_{ki} c_{ji} = 0 \quad k \neq j \quad \sum_{i=1}^n c_{ik} c_{ij} = 0 \quad k \neq j$$

50年代，唐敖庆提出构成杂化轨道的矩阵变换法

二、杂化轨道分类

等性杂化轨道：在某个原子的几个杂化轨道中，参与杂化的s、p、d等成分相等（每个杂化后的轨道中含有原轨道的比例相等），称为等性杂化轨道；

不等性杂化轨道：如果不相等，称为不等性杂化轨道。

- 对 sp^md^n 等性杂化，等性杂化轨道中s,p,d轨道所占几率为：

s轨道占：
$$\frac{1}{1+m+n}$$

p轨道占：
$$\frac{m}{1+m+n}$$

d轨道占：
$$\frac{n}{1+m+n}$$

例： sp^3d^2 杂化轨道中，

$$c_s^2 = \frac{1}{1+3+2} = \frac{1}{6}$$

$$c_{p_x}^2 + c_{p_y}^2 + c_{p_z}^2 = \frac{3}{1+3+2} = \frac{1}{2}$$

$$c_d^2 + c_d'^2 = \frac{2}{1+3+2} = \frac{1}{3}$$

三、杂化轨道间夹角

依杂化轨道的正交性，可推出两个杂化轨道之间的夹角公式：

$$\sqrt{\alpha_k \alpha_l} + \sqrt{\beta_k \beta_l} \cos \theta + \sqrt{\gamma_k \gamma_l} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{kl} - \frac{1}{2} \right) + \sqrt{\delta_k \delta_l} \left(\frac{5}{2} \cos^3 \theta_{kl} - \frac{3}{2} \cos \theta_{kl} \right) = 0$$

式中 α 、 β 、 γ 、 δ 分别为在第 k 个和第 l 个杂化轨道中
 s 、 p 、 d 、 f 原子轨道所占的成分

当 $\alpha_k = \alpha_l, \beta_k = \beta_l, \gamma_k = \gamma_l, \delta_k = \delta_l$ ，即等性杂化，上式为：

$$\alpha + \beta \cos \theta + \gamma \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) + \delta \left(\frac{5}{2} \cos^3 \theta - \frac{3}{2} \cos \theta \right) = 0$$

三、杂化轨道间夹角

等性spⁿ 杂化轨道 ψ_k , ψ_l 间的夹角 θ_{kl} 为

$$\alpha + \beta \cos \theta_{kl} = 0 \quad \cos \theta_{kl} = -\frac{\alpha}{\beta}$$

$$\alpha + \beta = 1 \quad \cos \theta = \frac{\alpha}{\alpha - 1}$$

s-p杂化	sp	sp ²	sp ³
θ (°)	180	120	109.5
构型	直线	正三角形	正四面体

表1 一些常见的杂化轨道构型

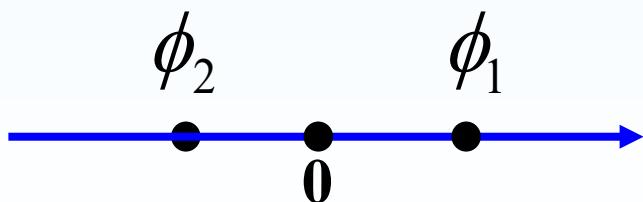
杂化轨道	参加杂化的原子轨道	构型	对称性	实例
sp	s , p _x	直线型	$D_{\infty h}$	CO ₂ , N ₃ ⁻
sp ²	s , p _x , p _y	平面三角形	D_{3h}	BF ₃ , SO ₃
sp ³	s , p _x , p _y , p _z	四面体形	T_d	CH ₄
dsp ²	d _{x²-y²} , s , p _x , p _y	平面四方形	D_{4h}	Ni(CN) ₄ ²⁻
dsp ³	d _{z²} , s , p _x , p _y , p _z	三方双锥形	D_{3h}	PF ₅
dsp ³	d _{x²-y²} , s , p _x , p _y , p _z	四方锥形	C_{4v}	IF ₅
d ² sp ³	d _{z²} , d _{x²-y²} , s , p _x , p _y , p _z	正八面体形	O_h	SF ₆

四、杂化轨道理论的应用（求解杂化轨道波函数）

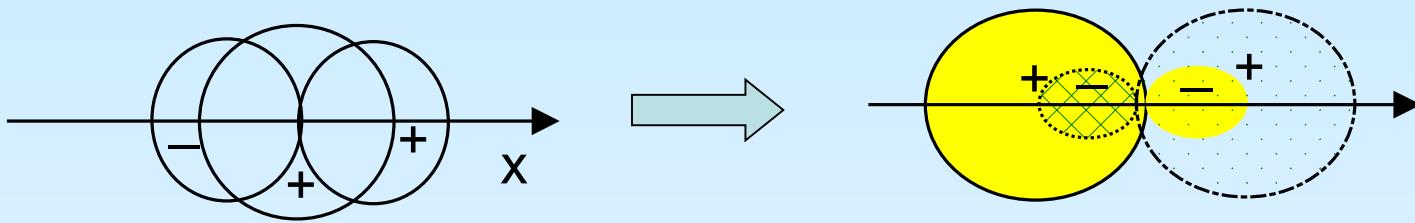
1. 等性sp 杂化—C₂H₂为例

$$\alpha = \frac{1}{2}, \beta = \frac{1}{2}, \theta = 180^\circ,$$

坐标轴的选取



两个杂化轨道在 $\pm z$ 方向。

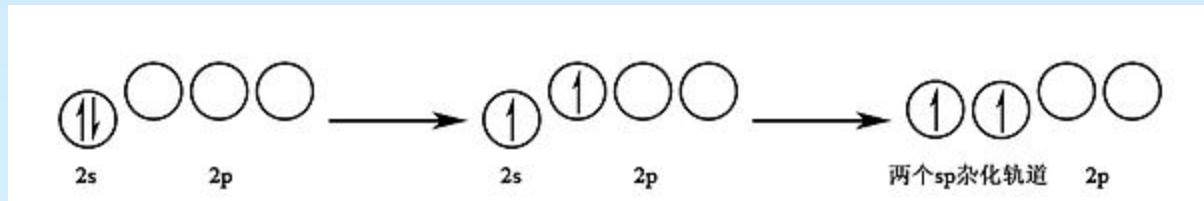


$\psi_{sp} = \sqrt{\alpha} s + \sqrt{\beta} p_1$ ϕ_{p1} 为 $\phi_{p_x}, \phi_{p_y}, \phi_{p_z}$ 的线性组合

$$\phi_{p1} = \phi_{p_x} \cos 90^\circ + \phi_{p_y} \cos 90^\circ + \phi_{p_z} \cos 0^\circ$$

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}} s + \sqrt{\frac{1}{2}} p_x \quad \psi_2 = \sqrt{\frac{1}{2}} s - \sqrt{\frac{1}{2}} p_x$$

可以验证 ψ_1, ψ_2 满足正交、归一性



凡是用sp杂化的碳原子一定以三重键或聚集双键与其它原子相结合。

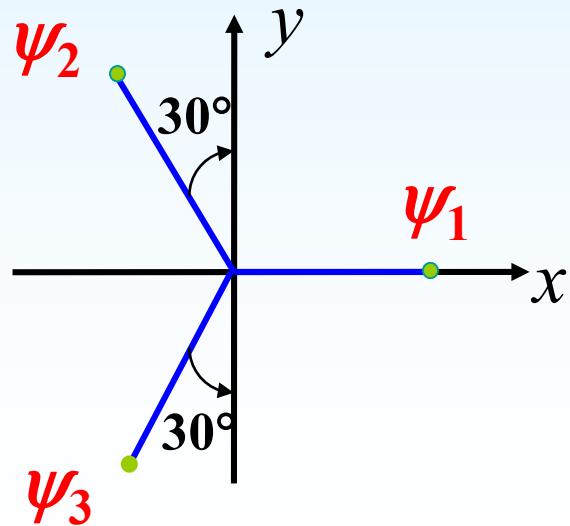


在有机化学中，碳原子与其他原子以三键连接时（如炔烃中的碳碳三键、腈中的碳氮三键），碳原子均采用sp杂化形式。因为sp杂化产生的键角为180°，在分子中形成了直线型的区域，使炔烃分子能排列得更加整齐、紧密，这是炔烃熔点较烯烃、烷烃高的原因之一。

2. 等性sp² 杂化—BF₃为例

$$\alpha = \frac{1}{3}, \beta = \frac{2}{3}, \theta = 120^\circ,$$

坐标轴的选取



$$\phi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{P1}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}(\phi_{Px} \cos 0^\circ + \phi_{Py} \cos 90^\circ)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{Px}$$

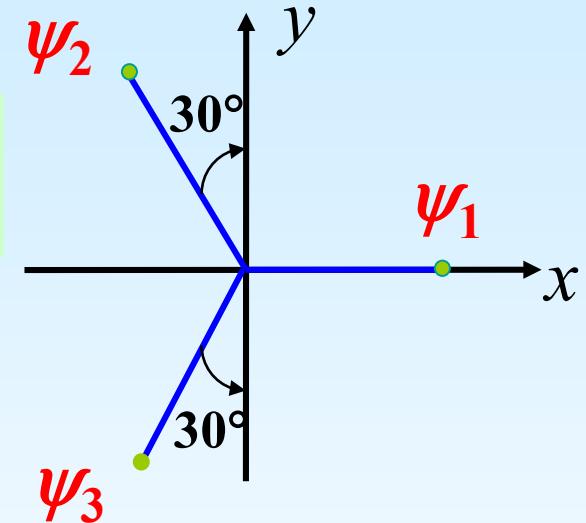
$$\phi_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{P_2}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}(-\phi_{Px}Cos60^\circ + \phi_{Py}Cos30^\circ)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{Px} + \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{Py}$$

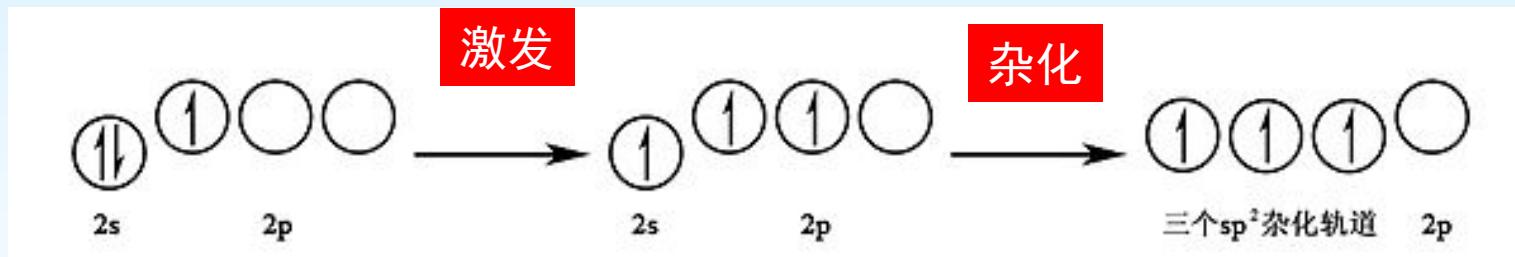
ϕ_3 与 ϕ_2 的区别是 ϕ_{py} 投影为负值。

$$\phi_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{Px} - \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{Py}$$

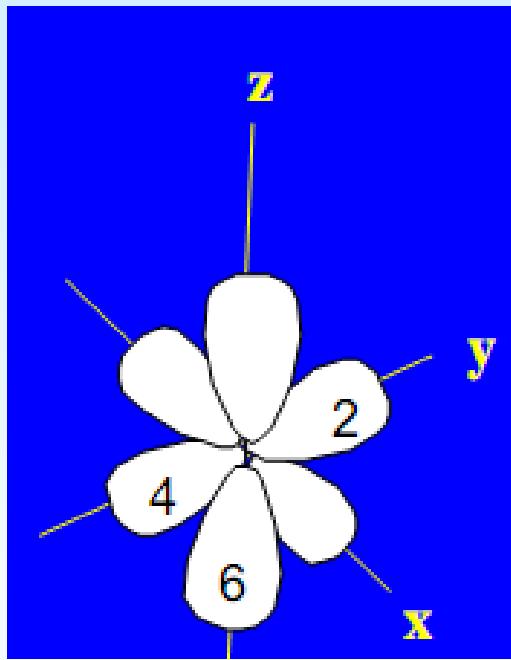


1. 具有电子组态 s^2p^1 的原子(如： B, Al)与其它原子形成共价键时常采用 sp^2 杂化。如 BF_3

2. 有机分子中以一个双键、两个单键与其它原子结合的碳原子常采用 sp^2 杂化。如**羰基**。



d^2sp^3 (sp^3d^2) hybridization (Octahedral)



$$oc_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}s + \sqrt{\frac{1}{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}$$

$$oc_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}s + \sqrt{\frac{1}{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}$$

$$oc_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}s - \sqrt{\frac{1}{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}$$

$$oc_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}s - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}$$

$$oc_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}s + \sqrt{\frac{1}{2}}p_z + \sqrt{\frac{1}{3}}d_{z^2}$$

$$oc_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}s - \sqrt{\frac{1}{2}}p_z + \sqrt{\frac{1}{3}}d_{z^2}$$

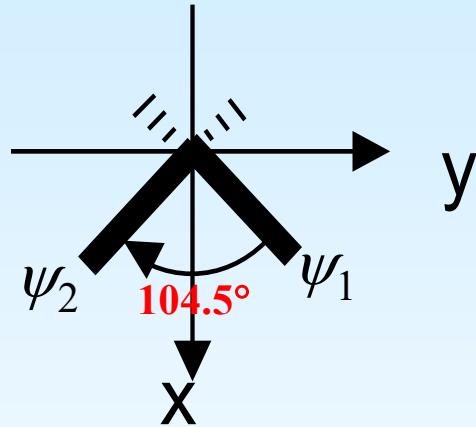
$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y, p_z$

不等性杂化的提出

- NH_4^+ , CH_4 均为正四面体结构, N和C采用sp₃杂化, 而在 H_2O , NH_3 中, 键角的实验值为 104.5° , 107.3° , 虽然它们与 NH_4^+ , CH_4 是等电子分子, 但键角小于 $109^\circ 28'$, 也比采用纯p轨道成键的键角要大, 为此提出 H_2O , NH_3 采用不等性sp₃杂化的概念。
- 不等性杂化是指在各个杂化轨道中, s成分或p成分不相等。

2、不等性杂化

例1 H_2O 分子键角为 104.5° ，可用 sp^3 不等性杂化解释



轨道 ψ_1 和 ψ_2 是等性杂化的

$$\cos \theta_{12} = -\frac{\alpha}{1-\alpha} = \cos 104.5^\circ = -0.2504$$

$$\alpha = 0.206, \quad \beta = 0.794$$

相当于 $s^{0.206}p^{0.794}$ 杂化,即 $sp^{3.85}$ 杂化

$$\psi_1 = \sqrt{0.2}s + \sqrt{0.8}p$$

$$p = \cos(104.5/2)p_x + \sin(104.5/2)p_y = 0.61p_x + 0.79p_y$$

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \sqrt{0.2}s + \sqrt{0.8}p = 0.45s + 0.89(0.61p_x + 0.79p_y) \\ &= 0.45s + 0.54p_x + 0.70p_y\end{aligned}$$

$$\psi_2 = 0.45s + 0.54p_x - 0.70p_y$$

孤对电子轨道

$$\psi_3 = \sqrt{0.3}s + \sqrt{0.7}p$$

$$\cos \theta_{34} = -\frac{\alpha}{1-\alpha} = -\frac{0.3}{1-0.3} = -0.429, \quad \theta_{34} = 115.4^\circ$$

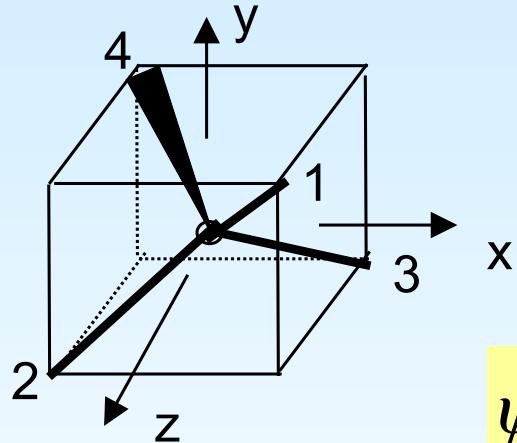
$$p = \cos(115.4/2)p_x + \sin(115.4/2)p_y$$

相当于 $s^{0.3}p^{0.7}$ 杂化, 即 $sp^{2.33}$ 杂化



- 成键轨道中的s成分为 $\alpha=0.20$
- p 成分为 $\beta =0.8$
- 孤对电子占据轨道中的s成分为 $\alpha=0.30$
- p 成分为 $\beta =0.7$

例2 NH_3 分子为三角锥型结构,键角分别为 107° 和 110° ,可用 sp^3 不等性杂化解释:



$$\cos \theta = \cos 107^\circ = -\frac{\alpha}{1-\alpha} = -0.29$$

$$\alpha = 0.23, \beta = (1-0.23) = 0.77$$

$$\psi_{\text{键}} = \sqrt{0.23}s + \sqrt{0.77}p = 0.48s + 0.88p$$

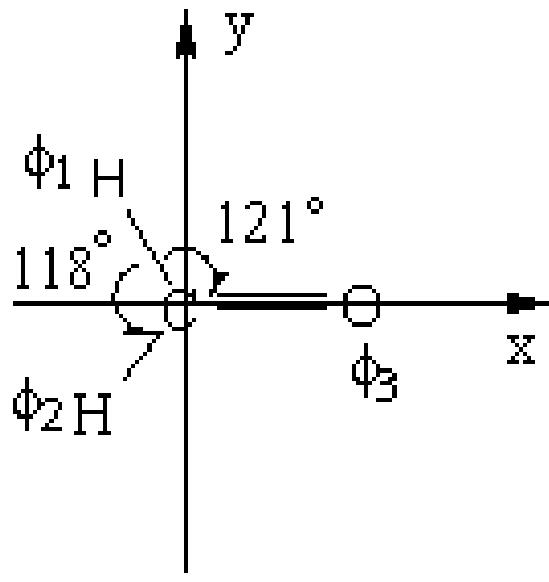
$$\textcolor{red}{S^{0.23}P^{0.77} \text{ 即 } SP^{3.35}}$$

另一个孤对电子轨道: $\alpha=0.31; \beta=0.69$

$$\psi_{\text{孤}} = \sqrt{0.31}s + \sqrt{0.69}p = 0.56s + 0.83p$$

$$\textcolor{red}{S^{0.31}P^{0.69} \text{ 即 } SP^{2.23}}$$

习题1：不等性sp² 杂化— 甲醛CH₂O 为例



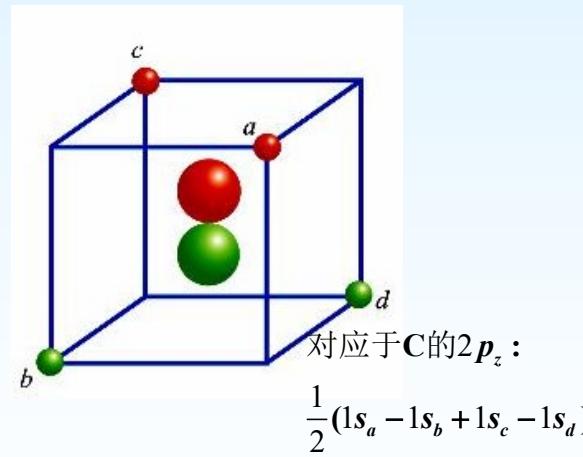
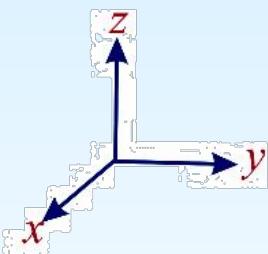
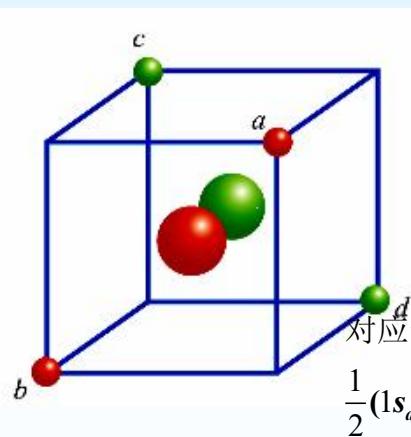
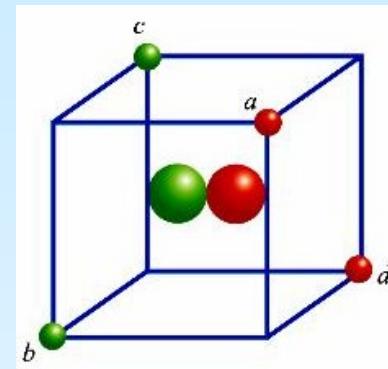
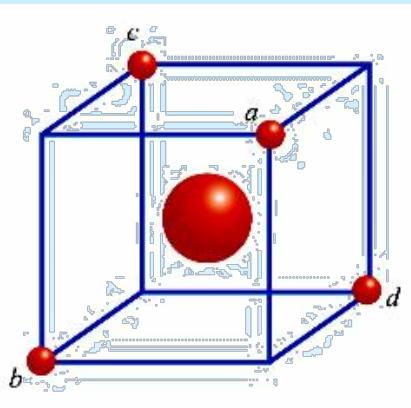
$$\phi_1 = 0.5652\phi_s - 0.4248\phi_{px} + 0.7071\phi_{py}$$

$$\phi_2 = 0.5652\phi_s - 0.4248\phi_{px} - 0.7071\phi_{py}$$

$$\phi_3 = 0.6008\phi_s + 0.7994\phi_{px}$$

5.3 离域分子轨道理论

非杂化的原子轨道进行线性组合，它们是离域化的，即：电子不是定域在两个原子之间，而是在整个分子内运动，这种离域分子轨道在讨论分子的激发态，电离能及分子光谱性质时有很大的作用。



群轨道与C的AO同相、反相组合，产生成键、反键离域分子轨道，即正则分子轨道(CMO)：

成键离域分子轨道 (正则分子轨道CMO)

$$a_1 : \psi_s = s + \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d)$$

$$t_1 : \psi_x = p_x + \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d)$$

$$t_1 : \psi_y = p_y + \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d)$$

$$t_1 : \psi_z = p_z + \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d)$$

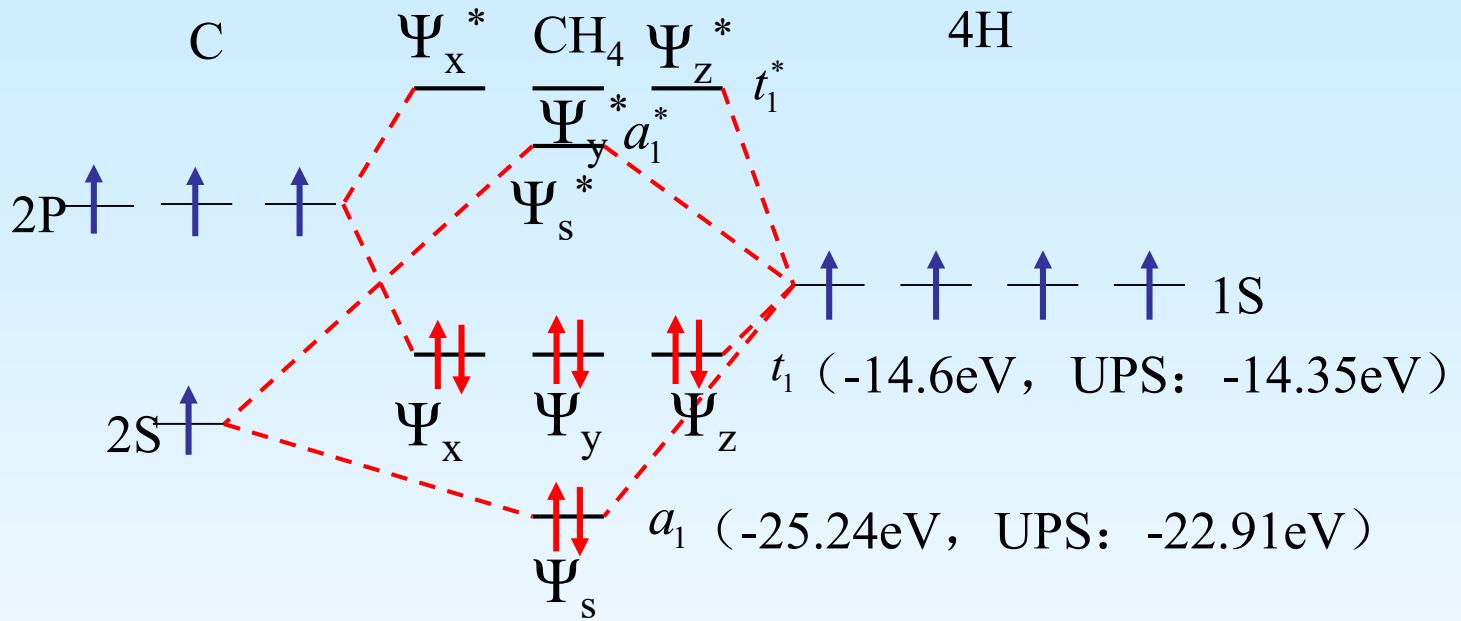
反键离域分子轨道 (正则分子轨道CMO)

$$a_1^* : \psi_s^* = s - \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d)$$

$$t_1^* : \psi_x^* = p_x - \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d)$$

$$t_1^* : \psi_y^* = p_y - \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d)$$

$$t_1^* : \psi_z^* = p_z - \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d)$$



8个价电子填充在4个成键分子轨道上。

由光电子能谱测出a₁轨道的电离能为22.9eV，

其余三个轨道t₁的电离能为14.4eV。

CH_4 有四个等同的键，这与 CMO 描述的两种能级不矛盾.因为 CMO 中的成键轨道与VB中的化学键不是简单的对应关系. 任一成键轨道都遍及每个化学键，成键电子对每个化学键都有贡献.两种 CMO的不同并不妨碍4个化学键等同.

实验证明

- 离域分子轨道对解释由单个电子行为所确定的分子性质，如电子光谱、电离能等很适用。
- 定域轨道模型很直观，易于和分子几何构型相联系。
- 凡是与整个分子所有电子运动有关的分子性质，如偶极矩、电荷密度、键能等，离域和定域两种分子轨道模型的结果是一样的。

离域轨道与定域轨道的适用范围

离域轨道CMO

电子光谱、电子能谱(光致电离)

电子亲合能

氧化还原电位

分子几何的Walsh描述

磁性

定域轨道LMO

键长、键能

力常数

电荷密度、偶极矩

分子几何的VSEPR描述

布劳斯特酸性

对双原子分子，无论是 MO 法还是用 VB 法处理，都是双中心的，在多数情况下，可以得到一致的结论。

当然也有例外，例如：对 O_2 的顺磁性，VB 法就无法解释，而 MO 法却可以。

对于多原子分子，用**MO**法和**VB**法处理，则模式图像完全不一样。**VB**法是双中心的，而**MO**法则是多中心的。即分子轨道（分子中单个电子的波函数）原则上是遍及分子中所有原子的，这就是通常所说的正则分子轨道或离域分子轨道。

5.4 休克尔分子轨道法（HMO法）

休克尔分子轨道法是用简化的近似分子轨道模型处理共轭分子中的 π 电子的方法，1931年由E.休克尔（E. Hückel）提出，简称HMO。

这是一种最简单的分子轨道路理论，在有机化学中应用得相当广泛，用以解决共轭分子的结构，探讨分子的性质和反应性能的半经验方法。

- HMO法作为一种简单分子轨道理论，是极其粗略的，但是很简单，因此在发展过程中，应用它来定性和半定量地解释共轭分子的结构和性质取得了巨大的成功，得到了大量的有意义的知识和成果。
- 由HMO所引出的一些分子参量（如电荷密度、键级、自由价等）在化学理论研究与应用中都很有价值。

休克尔分子轨道法

- 经验性的近似方法，用以预测同系物的性质、分子稳定性和化学性能，解释电子光谱等一系列问题。
- 优点：具有高度概括能力，应用广泛。
- 缺点：定量结果的精确度不高。

一、共轭分子的特性：

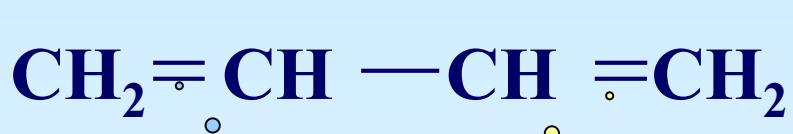
1. 不存在明显的单双键之分，而是键长趋于平均化
2. 共轭分子中存在的化学键并不是只在两个原子之间，而是遍及整个分子。
3. 取代反应比加成反应更容易进行。

一、共轭分子的特性：

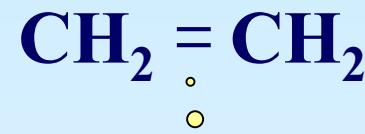
- 共轭分子以其中有离域的 π 键为特征，它有若干特殊的物理化学性质：
 1. 分子多呈平面构型；
 2. 有特殊的紫外吸收光谱；
 3. 具有特定的化学性能；
 4. 键长均匀化。

二、实验事实

事实1



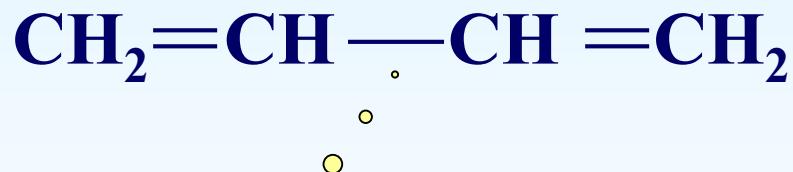
碳碳键的键长=1.35 \AA



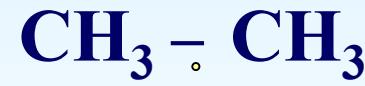
碳 碳 键 的 键 长 $\overset{0}{\text{\AA}}$
=1.33

>

事实2



碳碳键的键长=1.46 $\overset{0}{\text{\AA}}$



碳 碳 键 的 键 长 $\overset{0}{\text{\AA}}$
=1.54

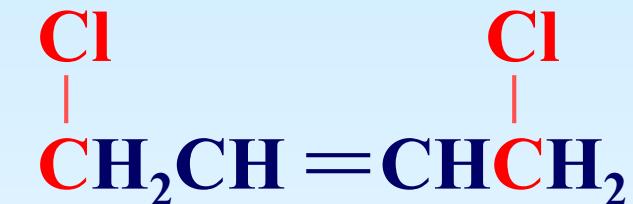
<

说明：

在丁二烯分子中不明显地存在单双键之分，键趋向平均化



事实3



1、2加成为
次要产物

1、4加成为
主要产物

说明：旧键的破坏或新键的生成不局限在所在的两个原子之间

从上三个实验事实说明： 在共轭分子中,存在着遍及整个分子的化学键,即离域键。由于成键电子系由构成分子的各原子提供 $2p$ 电子-- π 电子,故称之为离域 π 键

三、 HMO的基本内容

1. 承认分子轨道理论的全部内容

- (1) 将分子中每一个电子的运动，看作是在各原子核和其余电子的平均势场中运动（即单电子近似），其单电子的空间波函数为分子轨道；
- (2) 分子轨道采用原子轨道的线性组合，用变分法得到分子轨道和能级；
- (3) 分子轨道内电子排布符合能量最低原理、保里原理和洪特规则；组成分子轨道的原子轨道必须符合能量相近、最大重叠和对称性匹配这三个条件。

三、 HMO的基本内容

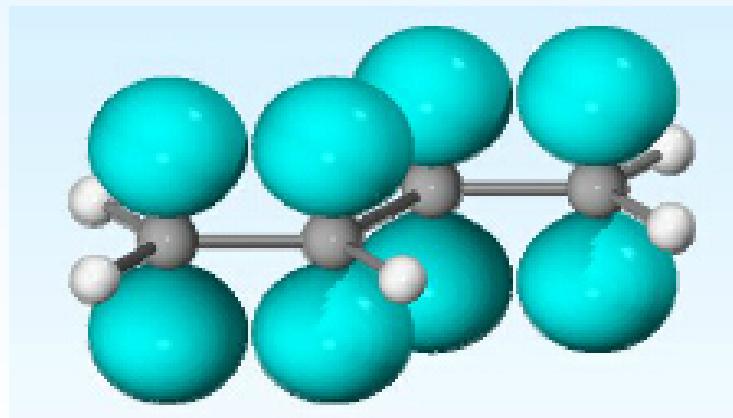
Hückel基本假定

1. σ - π 分离;
2. π 电子近似;
3. LCAO—MO近似;
4. Huckel近似;

三、 HMO的基本内容

σ - π 分离

- 认为分子中 σ 轨道和 π 轨道由于对称性不同，在成键时可以分开来处理。



三、 HMO的基本内容

π电子近似

离域的 π 电子具有较大的极化率，它在化学反应中更容易受到干扰，这是共轭分子中许多重要性质的来源，所以在共轭体系中的量子化学处理中，可以只针对 π 电子。

对每个 π 电子 k 的运动状态用 Ψ_k 描述，*Schrödinger* 方程为

$$\hat{H}_\pi \psi_k = E_k \psi_k$$

四、HMO法处理分子结构时的具体步骤：

- ① 设共轭分子有**n**个**C**原子，每个**C**原子提供一个**p**轨道 ϕ_i ，线性组合成分子轨道 ψ ；

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i$$

- ② 应用线性变分法，导出久期方程；

能量表达式：

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int (\sum_i c_i \phi_i)^* \hat{H} (\sum_j c_j \phi_j) d\tau}{\int (\sum_i c_i \phi_i)^* (\sum_j c_j \phi_j) d\tau}$$

$$\text{令: } \frac{\partial E}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0, \quad \text{即: } \frac{\partial E}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

可得久期方程:

$$\begin{aligned}
 & c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) + \dots + c_n(H_{1n} - ES_{1n}) = 0 \\
 & c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) + \dots + c_n(H_{2n} - ES_{2n}) = 0 \\
 & \dots \qquad \dots \qquad \dots \qquad \dots \\
 & c_1(H_{n1} - ES_{n1}) + c_2(H_{n2} - ES_{n2}) + \dots + c_n(H_{nn} - ES_{nn}) = 0
 \end{aligned}$$

$$\text{其中: } H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H}_\pi \phi_j d\tau, \quad S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$$

用矩阵表示久期方程：

$$\begin{bmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = 0$$

久期方程有非零解的条件：

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

(3) Hückel近似:

(i) 所有的库仑积分等于一个常数 α : $H_{ii} = \alpha$

此积分表示在分子势场中第*i*个碳原子的 $2p_z$ 电子的平均能量,不考虑 C 原子位置的差别。

(3) Hückel近似:

(ii) 非相邻的交换积分等于0, 相邻的交换积分等于一个常数 β : $H_{ij}=0(i \neq j \pm 1)$, $H_{ij}=\beta(i=j \pm 1)$

$$H_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{非键连} \\ \beta & \text{键连} \end{cases}$$

它决定着相邻原子间 π 键的主要性质,称为成键参数

(iii) 同一原子轨道重叠积分为1，而不同原子轨道的重叠积分为0。

$$S_{ij} \begin{cases} = 1, & \text{当 } i=j \\ = 0, & \text{当 } i \neq j \end{cases}$$

忽略了原子间的相互重叠

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

在休克尔近似下，久期行列式可化简为：

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

应用 $\chi = \frac{\alpha - E}{\beta}$, 则得:

休克尔行列式

$$D_n(\chi) = \begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & \chi & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0$$

以丁二烯为例：

简化后的久期方程

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

$$C_1x + C_2 = 0$$

$$C_1 + C_2x + C_3 = 0$$

$$C_2 + C_3x + C_4 = 0$$

$$C_3 + C_4x = 0$$

以丁二烯为例：

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

展开得：

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

或 $(x^2 + x - 1)(x^2 - x - 1) = 0$

解得：

$$x = \pm 1.618, \pm 0.618$$

根据 $\chi = \frac{\alpha - E}{\beta}$ 得到四个轨道能量

$$x_1 = -1.618$$

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

$$x_2 = -0.618$$

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

$$x_3 = 0.618$$

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

$$x_4 = 1.618$$

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

β 为负值， 所以 $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$

将 $x_1 = -1.618$ 代入简化后的久期方程

$$C_1x + C_2 = 0$$

$$C_1 + C_2x + C_3 = 0$$

$$C_2 + C_3x + C_4 = 0$$

$$C_3 + C_4x = 0$$

得：

$$C_2 = 1.618C_1$$

$$C_3 = 1.618C_1$$

$$C_4 = C_1$$

利用 $\int \varphi_k^* \varphi_k d\tau = \sum_{i=1}^4 c_i^2 = 1$

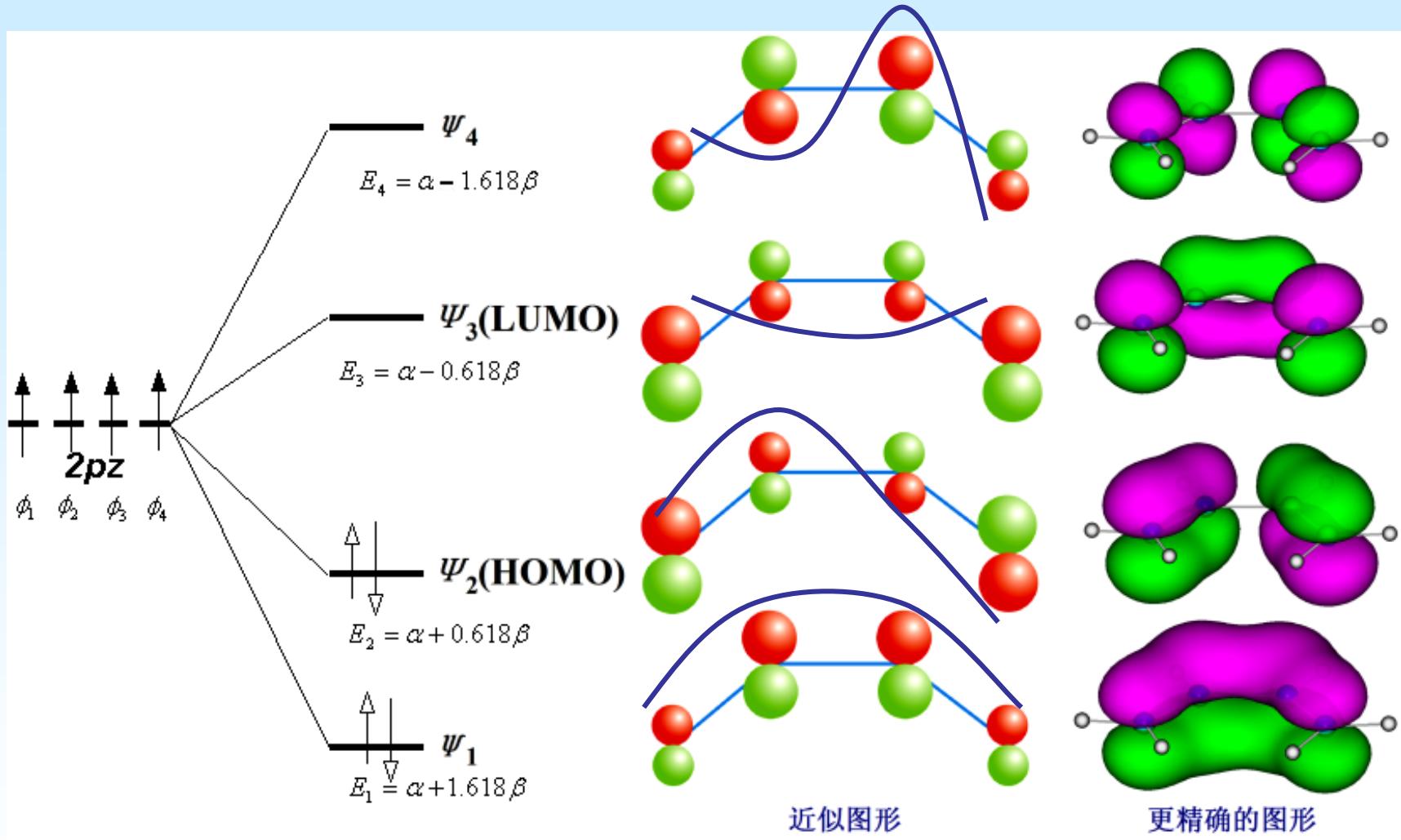
$$\int \varphi_k^* \varphi_k d\tau = \int (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + c_4 \phi_4)^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$$

$$c_1^2 + (1.618c_1)^2 + (1.618c_1)^2 + c_1^2 = 1$$

所以 $\begin{cases} c_1 = 0.372 \\ c_2 = 0.602 \\ c_3 = 0.602 \\ c_4 = 0.372 \end{cases}$

同理，将 x_2, x_3, x_4 ，分别代回久期方程，可得到 ψ_2, ψ_3, ψ_4 。

分子轨道能级	分子轨道波函数
$E_1 = \alpha + 1.62\beta$	$\psi_1 = 0.372\varphi_1 + 0.602\varphi_2 + 0.602\varphi_3 + 0.372\varphi_4$
$E_2 = \alpha + 0.62\beta$	$\psi_2 = 0.602\varphi_1 + 0.372\varphi_2 - 0.372\varphi_3 - 0.602\varphi_4$
$E_3 = \alpha - 0.62\beta$	$\psi_3 = 0.602\varphi_1 - 0.372\varphi_2 - 0.372\varphi_3 + 0.602\varphi_4$
$E_4 = \alpha - 1.62\beta$	$\psi_4 = 0.372\varphi_1 - 0.602\varphi_2 + 0.602\varphi_3 - 0.372\varphi_4$



④布居分析：

电荷密度 ρ_i

$$\rho_i = \sum_{k=1}^{\text{占}} n_k c_{ki}^2$$

$n_k - \psi_k$ 上占有的电子数；

c_{ki}^2 – 第*i*个原子的组合系数

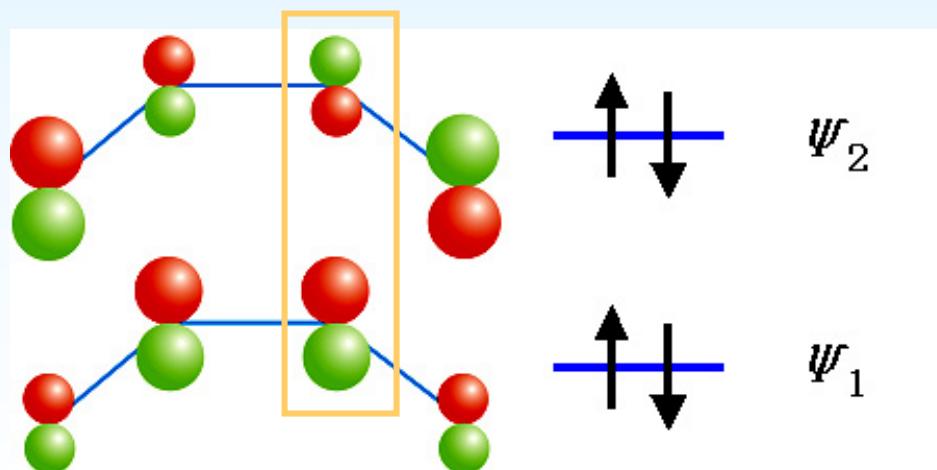
④ 布居分析：

电荷密度 ρ_i

例如： $\rho_3 = 2 \times (0.6015)^2 + 2 \times (-0.3717)^2 = 1.0000$

$$\psi_2 = 0.6015\varphi_1 + 0.3717\varphi_2 - 0.3717\varphi_3 + 0.6015\varphi_4$$

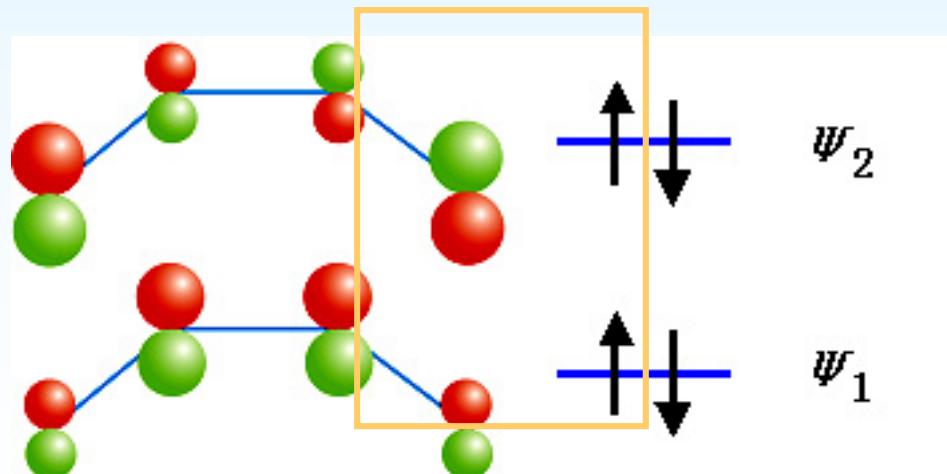
$$\psi_1 = 0.3717\varphi_1 + 0.6015\varphi_2 + 0.6015\varphi_3 + 0.3717\varphi_4$$



④布居分析：键级
 P_{ij}

$$P_{ij} = \sum_{k=1}^{\text{占}} n_k c_{ki} c_{kj}$$

$$\begin{aligned}\psi_2 &= 0.6015\varphi_1 + 0.3717\varphi_2 - 0.3717\varphi_3 - 0.6015\varphi_4 \\ \psi_1 &= 0.3717\varphi_1 + 0.6015\varphi_2 + 0.6015\varphi_3 + 0.3717\varphi_4\end{aligned}$$



④布居分析：

$$\text{自由价 } F_i \quad F_i = N_{\max} - \sum_j P_{ij} \quad N_{\max} = \sqrt{3}$$

$\sum_i P_{ij}$ 为原子i与其邻接的原子间 π 键键级之和。

自由价反映了原子的剩余成键能力，自由价越大，成键能力越强

④布居分析：

$$\text{自由价 } F_i \quad F_i = N_{\max} - \sum_j P_{ij} \quad N_{\max} = \sqrt{3}$$

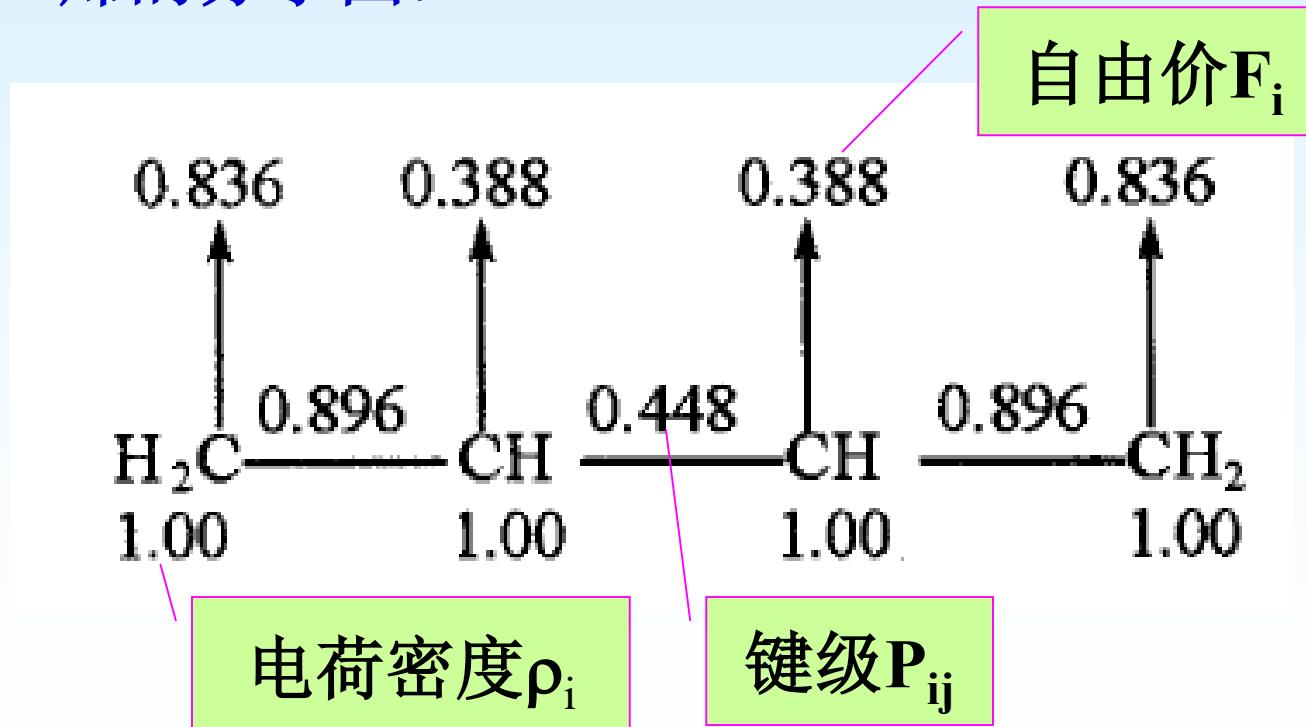
对于丁二烯

$$F_1 = F_4 = 1.732 - 0.896 = 0.836$$

$$F_2 = F_3 = 1.732 - 0.896 - 0.448 = 0.388$$

⑤分子图:把共轭分子由HMO法求得的电荷密度 ρ_i , 键级 P_{ij} , 自由价 F_i 都标在一张分子结构图上。

如丁二烯的分子图:



分子图是一种较理想的分子结构式图，它更本质的表达了分子的性质。通过分子图的分析和简单计算，可以了解到有关分子的稳定性、极性和静态活性。

(1) 由分子图可推断键性质及分子的稳定性。分子图中键级可以直接反映出各键的相对强弱和键长的相对大小以及 π 键成分的多少。

(2) 由分子图可以计算偶极矩

从图中各原子的电荷密度数值，且根据分子几何构型的对称性，可以估计出分子极性情况及计算出偶极矩。

(3) 由分子图判断分子化学活性。

例如：有机化合物各种取代反应，反应所发生的位置和分子静态性质有如下关系：

(a) 亲电基团易在电荷密度最大处起反应

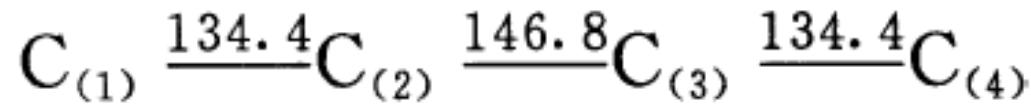
(b) 亲核基团易在电荷密度最小处起反应

(c) 中性自由基在自由价最大处起反应

(d) 若电荷密度相等，各种基团均优先在自由价最大处起反应

HMO法的处理结果，与实验结果比较符合，体现在以下方面：

- 丁二烯的键长实验值



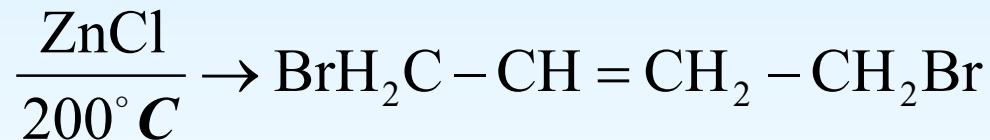
$$R(1,2)=R(3,4)=1.344 \text{ \AA} > 1.33 \text{ \AA}$$

$$R(2,3)=1.468 \text{ \AA} < 1.54 \text{ \AA}$$

键长平均化。

HMO法的处理结果，与实验结果比较符合，体现在以下方面：

- 丁二烯具有1,4加成的化学反应性能：



因为C₁和C₄的自由价为0.836，明显大于C₂和C₃的0.388，故为1,4加成。

共轭烯烃久期行列式的书写规律

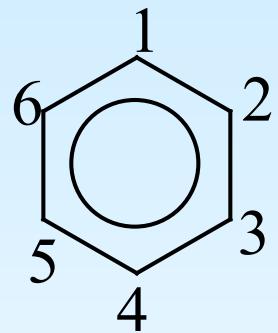
- 画出 σ 骨架，将参与共轭的原子编号；
- n 个原子参加的共轭体系对应着 n 阶久期行列式；
- n 阶久期行列式主对角元为 x , $\chi = \frac{\alpha - E}{\beta}$
- 与对角元素相邻的元素为1，其它为0；
- 久期行列式沿主对角线对称；
- 对同一分子，若编号不一，写出的久期行列式不同，但求解结果相同。

如果把丁二烯的 π 键看为只定位于1、2和3、4碳原子之间，而在2、3碳碳之间不存在 π 键 ($\beta_{23}=0$) 其休克尔行列式变为：

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

2, 4, 6-己三烯

	1	2	3	4	5	6	
1	x	1	0	0	0	0	
2	1	x	1	0	0	0	
3	0	1	x	1	0	0	
4	0	0	1	x	1	0	
5	0	0	0	1	x	1	
6	0	0	0	0	1	x	

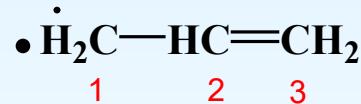


	1	2	3	4	5	6
1	x	1	0	0	0	1
2	1	x	1	0	0	0
3	0	1	x	1	0	0
4	0	0	1	x	1	0
5	0	0	0	1	x	1
6	1	0	0	0	1	x

例：采用休克尔分子轨道近似法处理烯丙基的结构。

- (1) 写出休克尔行列式；
- (2) 解行列式，求出轨道能；
- (3) 计算分子离域能。

解：



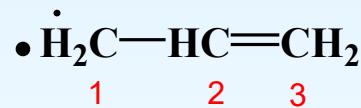
(1) 相应的休克尔行列式：

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

例：采用休克尔分子轨道近似法处理烯丙基的结构。

- (1) 写出休克尔行列式；
 - (2) 解行列式，求出轨道能；
 - (3) 计算分子离域能。

解：

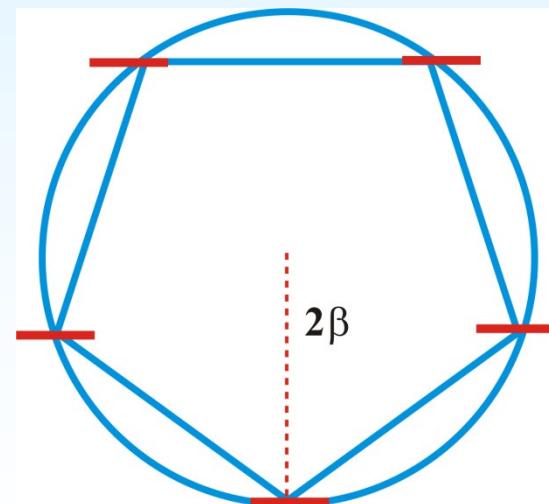


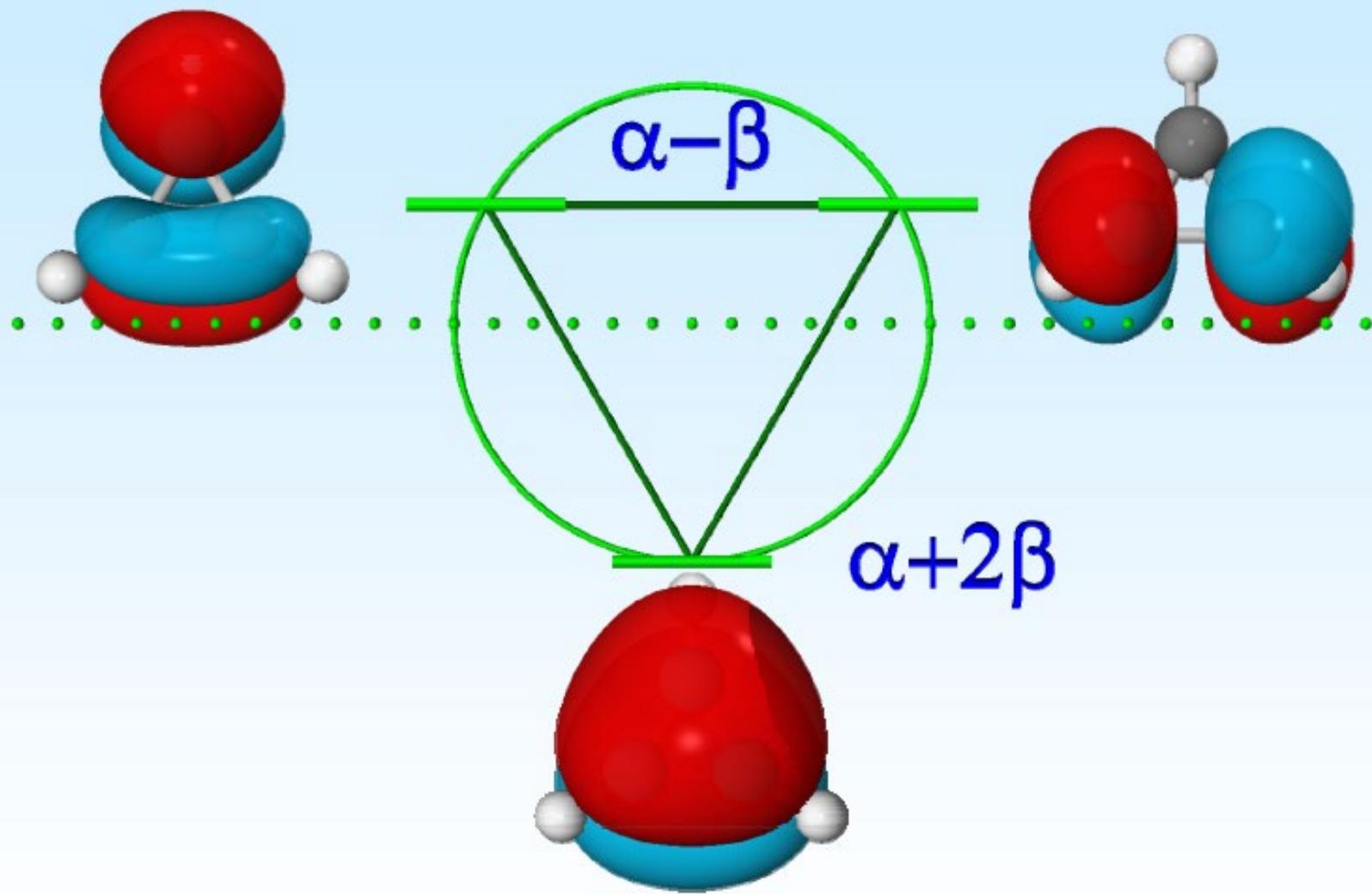
- (2) 将行列式展开, 得 $x^3 - 2x = 0$, 解得 $x = 0, x = \pm 2^{1/2}$

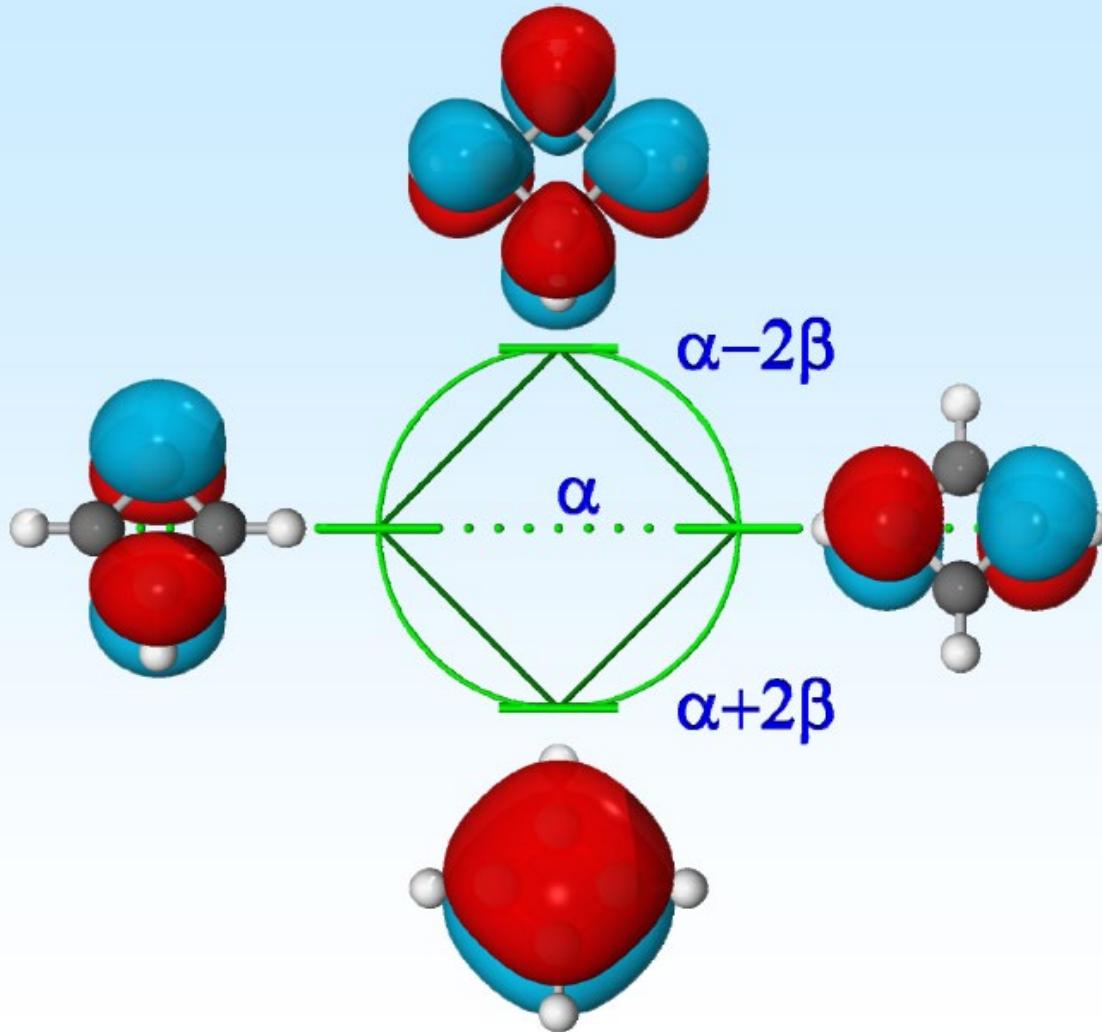
五、环状共轭多烯的 HMO 法处理

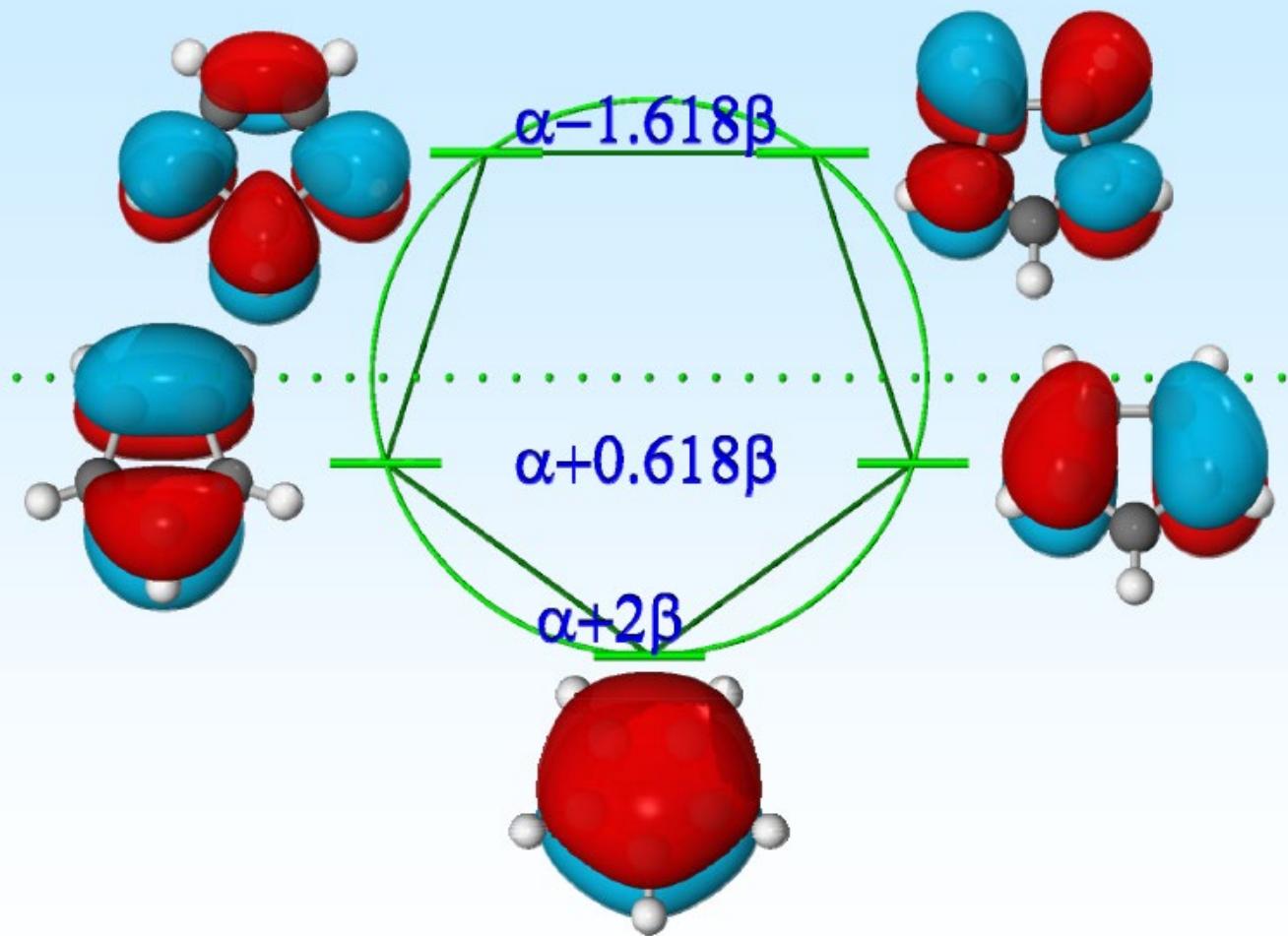
A. 弗罗斯特和B. 穆苏林于1953年提出以下图解法，在单环共轭烃中存在，其中，奇元环只有能量最低的大 π 轨道非简并，偶元环只有能量最低与最高的大 π 轨道非简并。

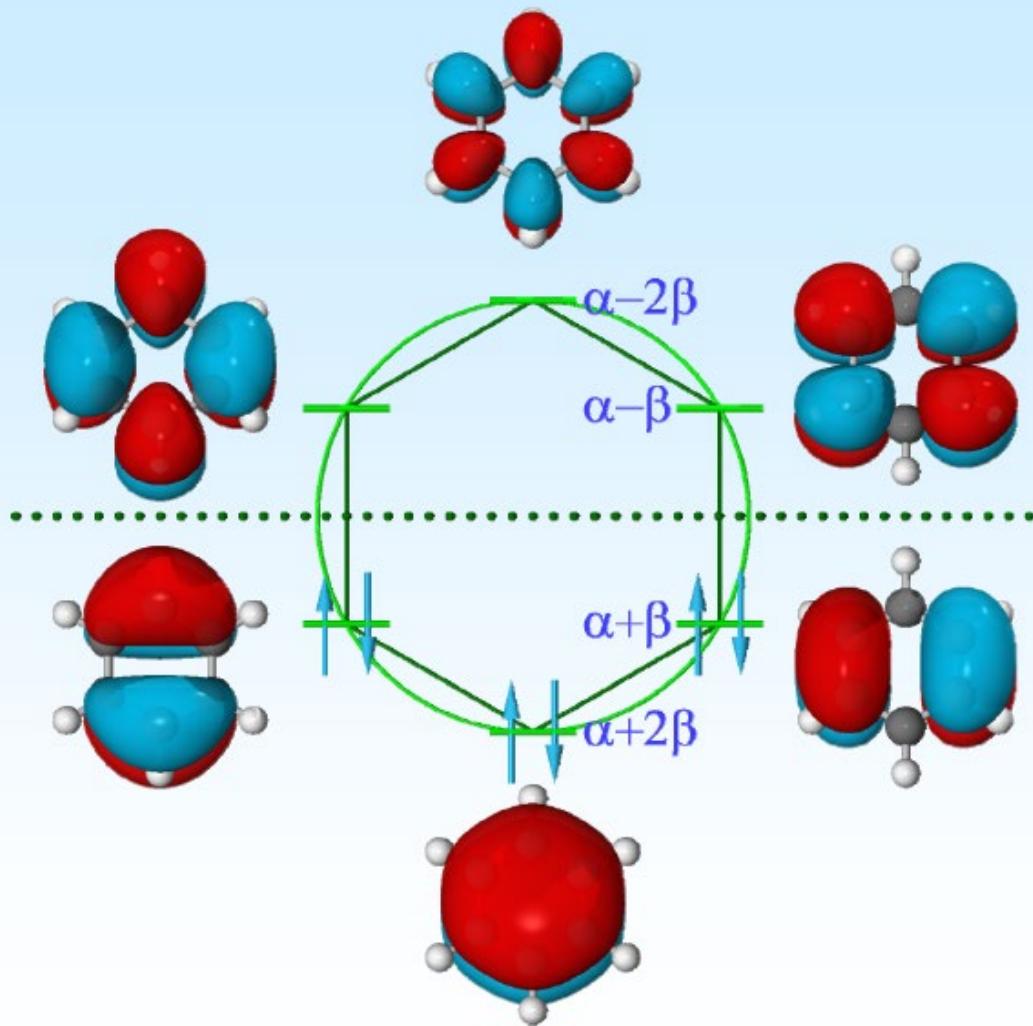
单环体系：取半径为 2β 的圆，将正多边形单环一个顶点向下放入环内。顶点与环相接之处即为大 π 轨道能级。











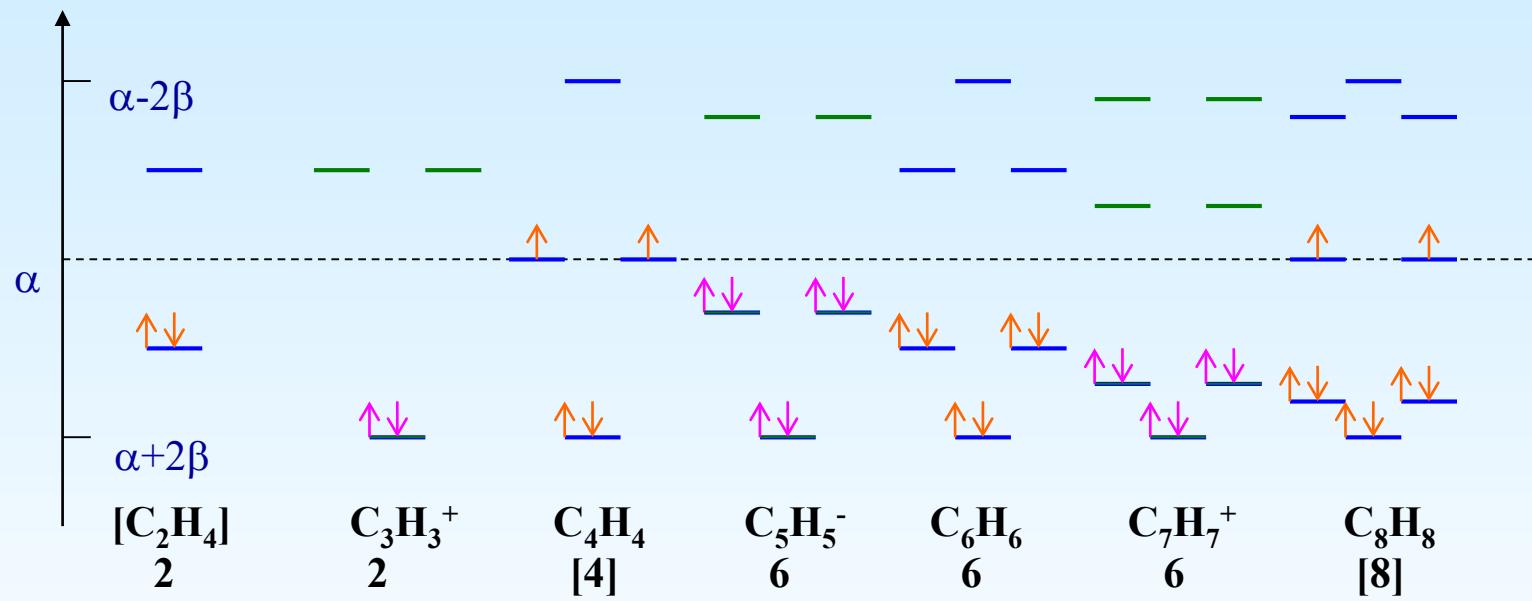
由上图可见，单环多烯 C_nH_n 的HMO能级的分布是：最低能级是非简并的，其余次高能级均为二重简并的。所以一个稳定的电子组态，其 π 电子总数应满足：

$$n_c = 4m+2 \quad m=0, 1, 2\dots \quad (\text{芳香性})$$

即休克尔规则。

含 $4m+1$ 或 $4m-1$ 个 π 电子的化合物为自由基；

含 $4m$ 个 π 电子者为三重态(双自由基)。



- 当 $n=4m+2$ 时，所有成键轨道中充满电子，反键轨道是空的，构成稳定的 π 键体系。具有 $4m+2$ 个 π 电子的单环共轭体系为芳香稳定性的结构。
- 当 $n=4m$ 时，除成键轨道充满电子外，它还有一对二重简并的非键轨道，在每一轨道中有一个 π 电子，从能量上看是不稳定的构型，不具有芳香性。

被分类为芳香性的化合物通常有以下的条件：

- (1) 有一些离域电子组成一些 π 键，并且令整个环系统可以当成单与双键的组合；
- (2) 给出离域电子形成 π 键的原子需处于同一个平面；
原子需组成一个环；
- (3) 组成 π 键的电子总数需为 $4n+2$ ，即不是4的倍数的双数
(休克尔规则)；
- (4) 可进行亲电芳香取代反应和亲核芳香取代反应。

5.5 离域 π 键和共轭效应

一、离域 π 键的形成和表示法

1. 离域 π 键

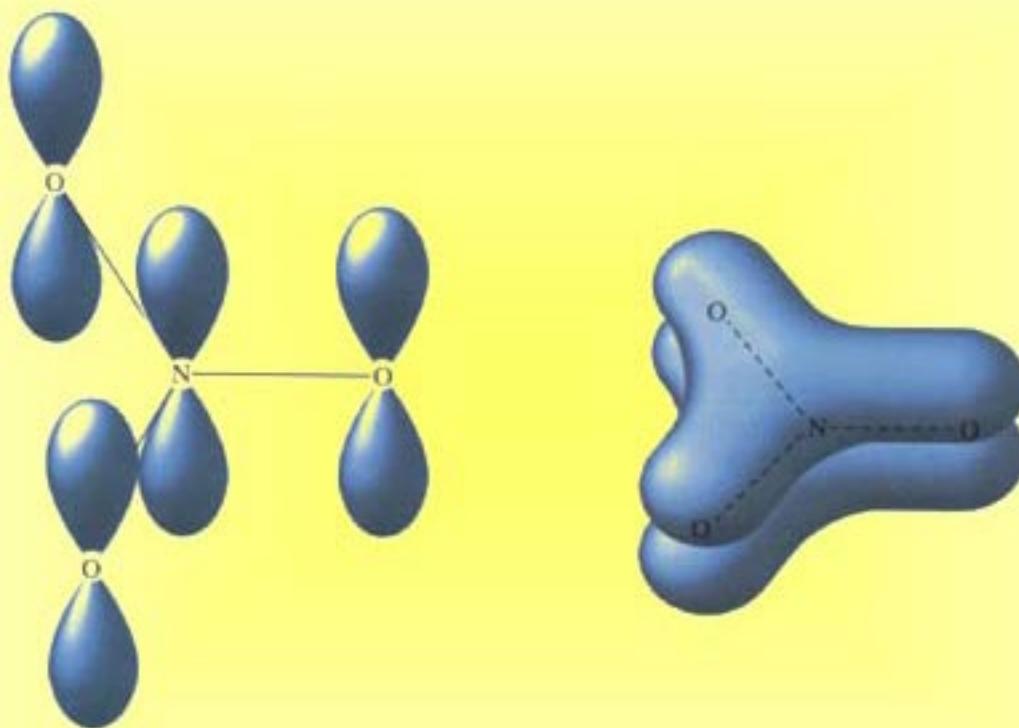
形成化学键的 π 电子不局限于两个原子的区域，而是在由多个原子形成的分子骨架中运动，这种由多个原子形成的 π 型化学键称为离域 π 键。

一、离域 π 键的形成和表示法

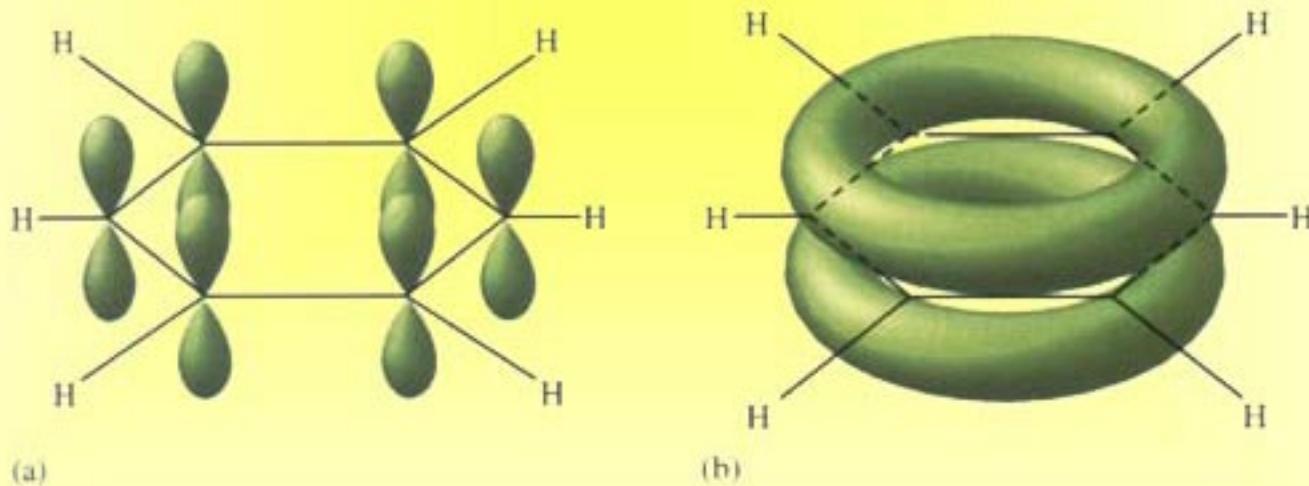
2. 离域 π 键的形成条件

- 共轭原子必须同在一个平面上，每个原子提供一个方向相同的 P 轨道；
- π 电子数小于参加成键的 P 轨道数的二倍。

一、离域 π 键的形成和表示法



一、离域 π 键的形成和表示法



一、离域 π 键的形成和表示法

3. 离域 π 键的表示方法及类型

$$\Pi_n^m$$

*n*中心原子数
*m*大 π 键电子数

称为*n*中心*m*电子大 π 键

一、离域π键的形成和表示法

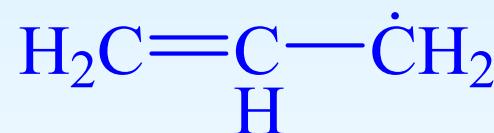
(i) 正常离域π键 ($m=n$): π电子数等于π轨道数，
又称等电子离域π键



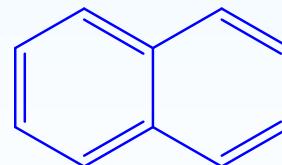
丁二烯分子: Π_4^4



苯分子: Π_6^6



丙烯基自由基: Π_3^3

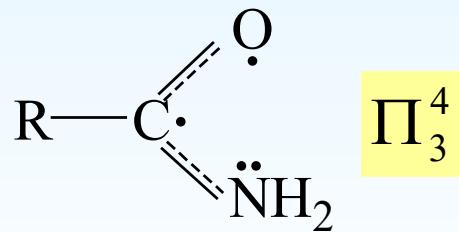


萘分子: Π_{10}^{10}

一、离域 π 键的形成和表示法

(ii) 多电子大 π 键 ($m>n$):

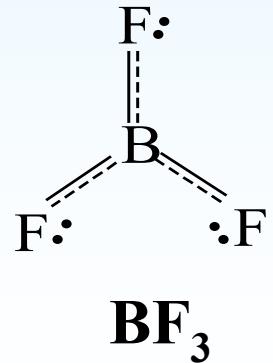
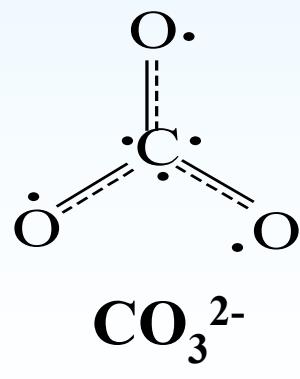
双键邻接带有孤对电子的O、N、Cl、S等原子。
孤对电子参与形成大 π 键，也称 π -p共轭。



一、离域 π 键的形成和表示法

(ii) 多电子大 π 键 ($m > n$):

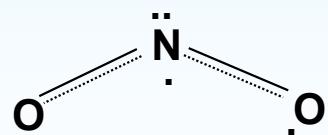
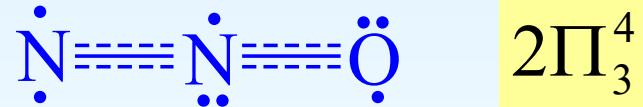
CO_3^{2-} , NO_3^- , BCl_3 , BF_3 为等电子体, 为 Π_4^6 电子结构



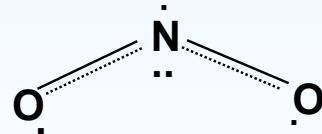
一、离域 π 键的形成和表示法

(ii) 多电子大 π 键 ($m > n$):

无机共轭CO₂, N₂O, NO₂分子:



$$\Pi_3^3$$



$$\Pi_3^4$$

一、离域 π 键的形成和表示法

(iii) 缺电子大 π 键 ($m < n$):



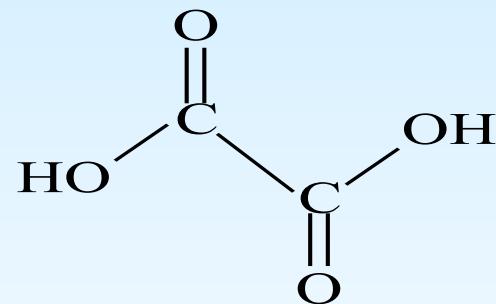
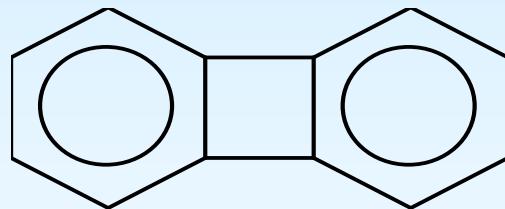
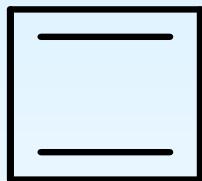
$$\Pi_3^2$$



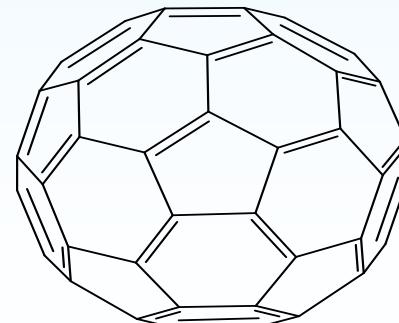
$$\Pi_{19}^{18}$$

● 形成离域 π 键的两个条件不是绝对的：

★有些化合物满足这两个条件不能形成离域 π 键，不出现共轭效应。



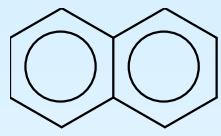
★在有些分子中，原子并不完全共平面，但有一定的共轭效应。



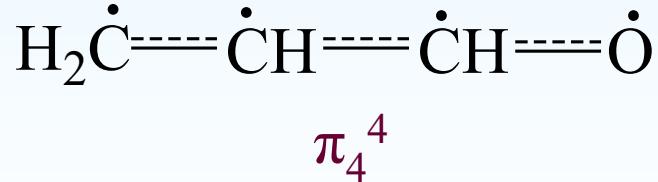
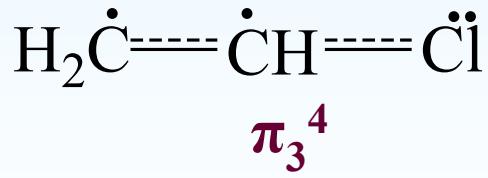
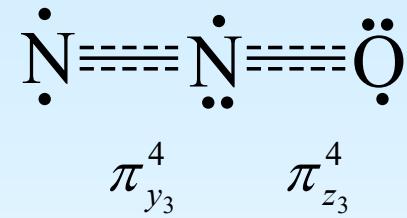
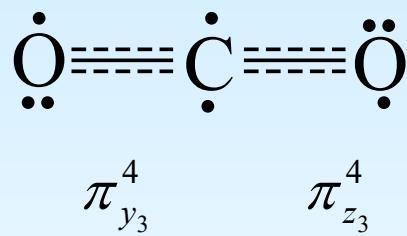
一些分子和离子形成离域π键的情况：



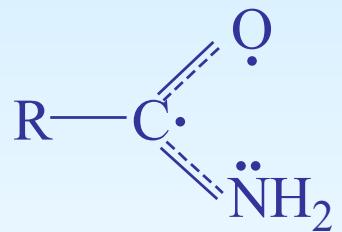
$$\pi_6^6$$



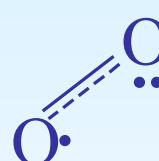
$$\pi_{10}^{10}$$



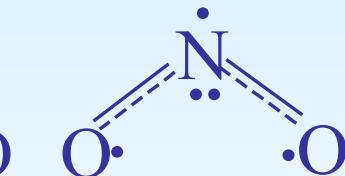
一些分子和离子形成离域 π 键的情况：



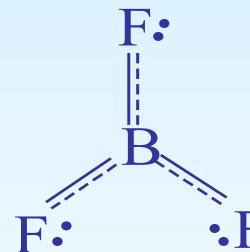
$$\pi_3^4$$



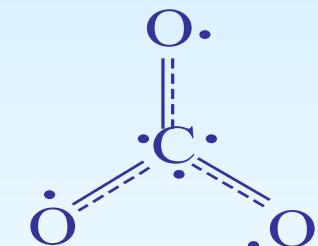
$$\pi_3^4$$



$$\pi_3^4$$



$$\pi_4^6$$



$$\pi_4^6$$



$$\pi_3^2$$

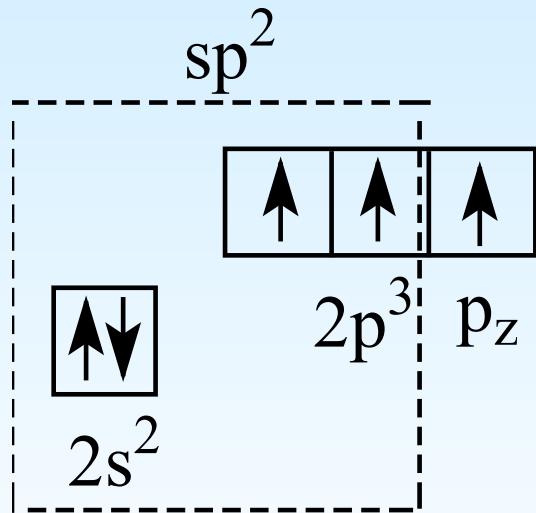


$$\pi_{19}^{18}$$

无机共轭分子

1. 二氧化氮 NO_2 :

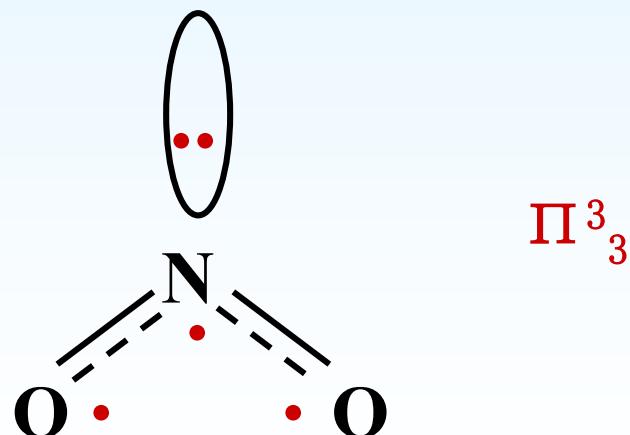
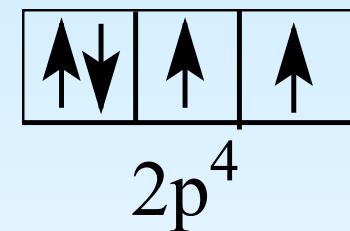
$\text{N}:$



$2\text{O}:$

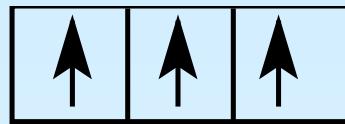


p_z

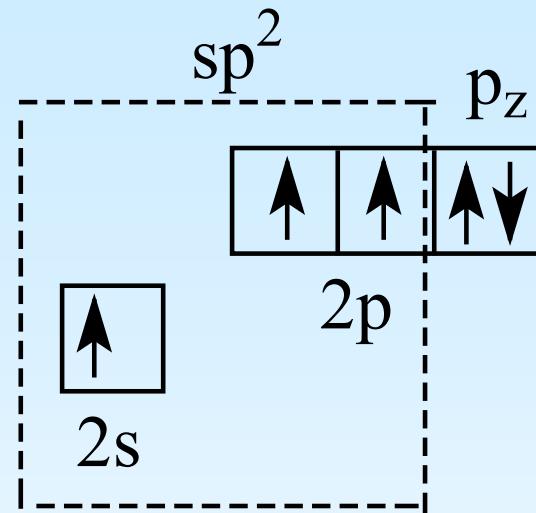


Π^3_3

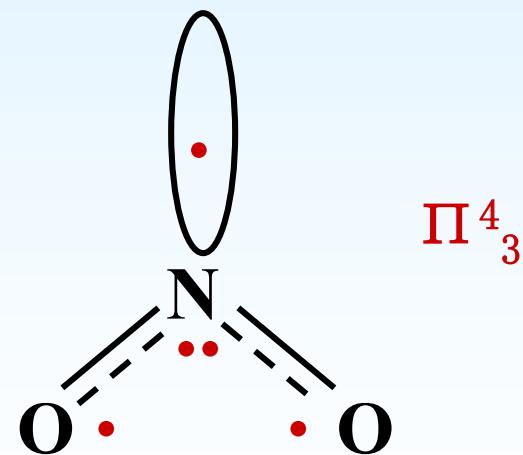
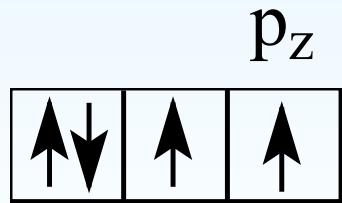
N:



激发 →

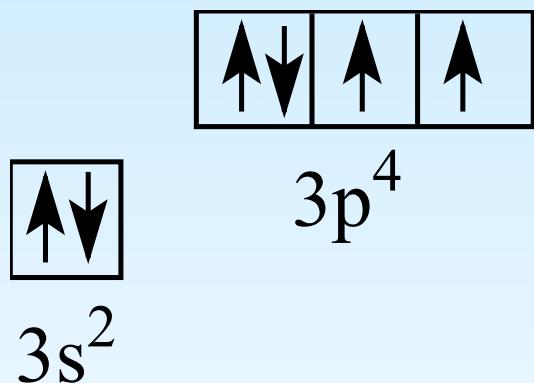


2O:

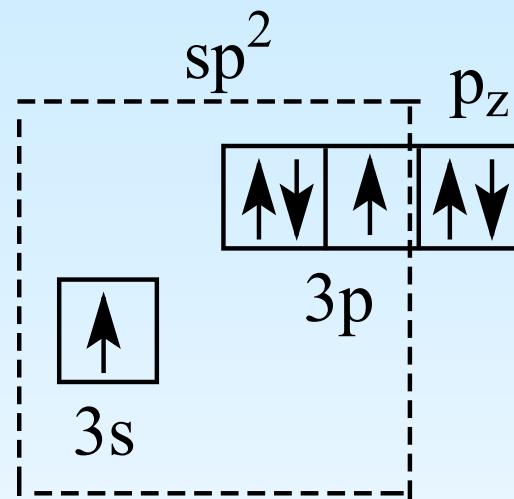


2. 二氧化硫 SO_2 :

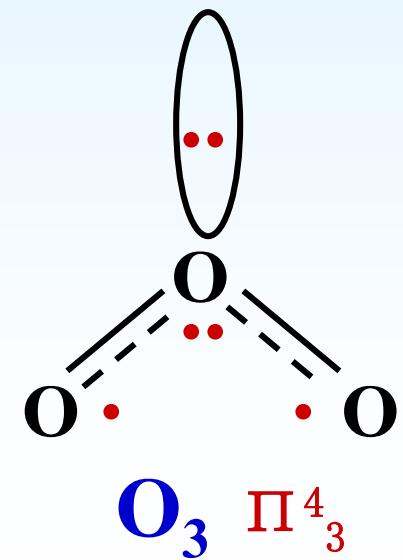
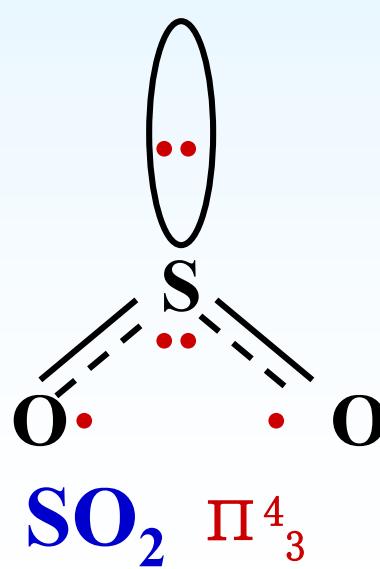
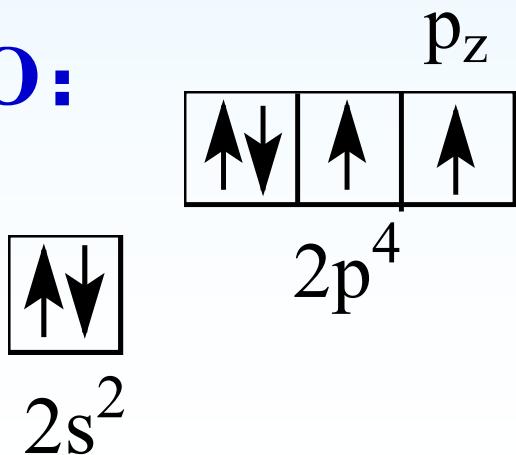
S:



激发

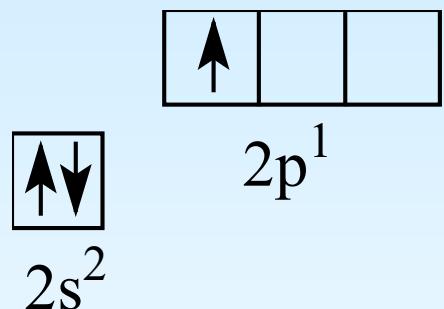


2O:

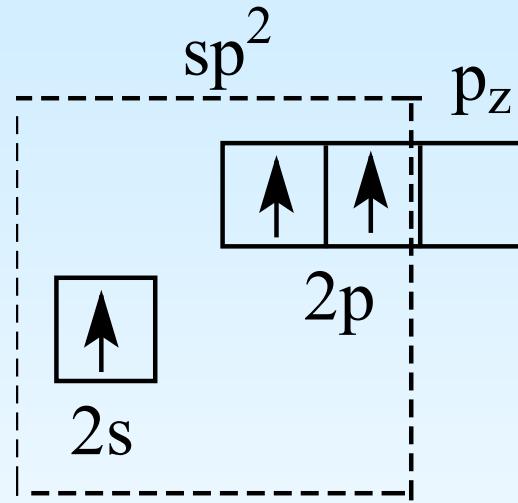


3. 三氟化硼 BF_3 :

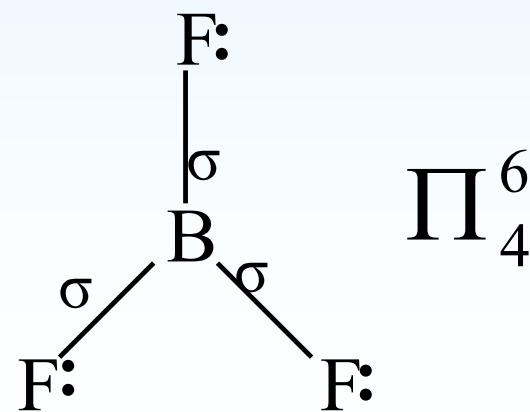
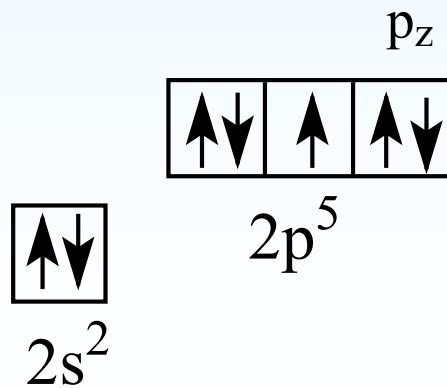
B



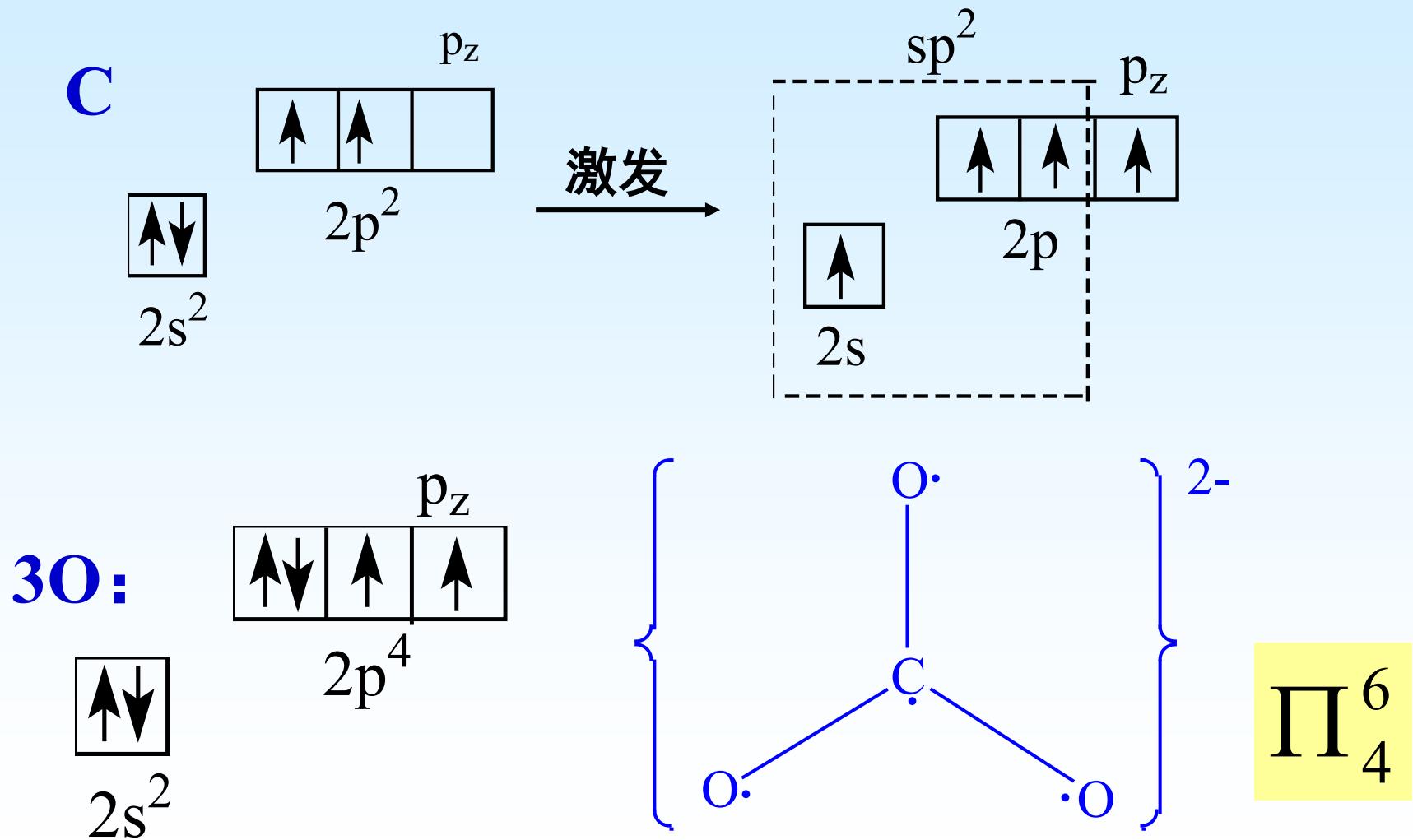
激发



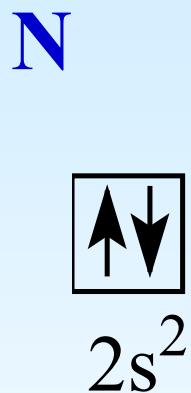
3F



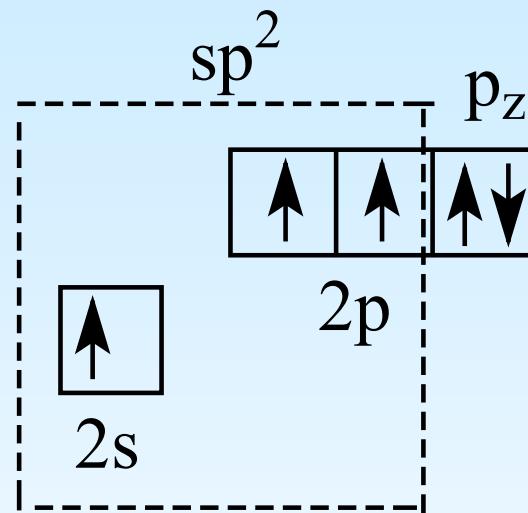
4. 碳酸根 CO_3^{2-} :



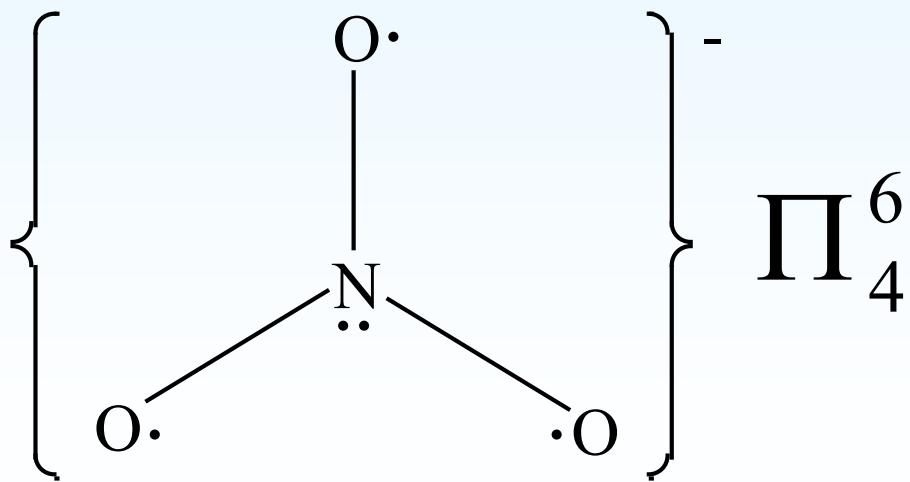
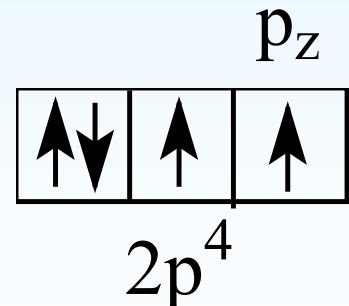
5. 硝酸根 NO_3^- :



激发



3O:



二、共轭效应

1. 共轭效应

形成离域 π 键的分子，其物理和化学性质会产生某些特殊的变化，称为**共轭效应或离域效应**。

2. 共轭效应对分子的影响

(1) 影响分子的构型和构象

单键缩短，双键增长，原子保持共面，单键不能自由旋转

二、共轭效应

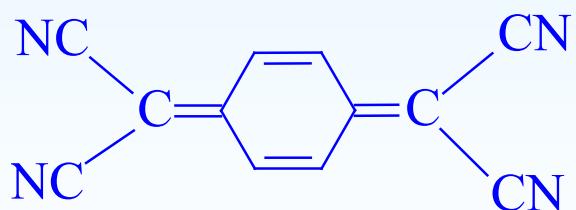
(2) 影响分子的性质

(i) 电性：大 π 键的形成使 π 电子在分子骨架上易于活动，增加物质的导电性。例如，石墨具有金属光泽，能导电。

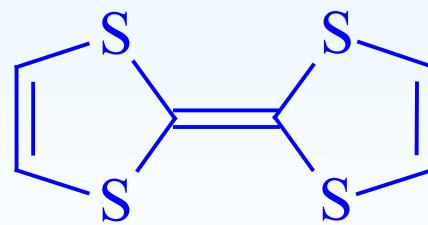
二、共轭效应

四氰基奎诺二甲烷TCNQ等类的分子能和合适的其他分子（如四硫代富瓦烯TTF分子等）组成有机半导体或导体。

TCNQ



TTF

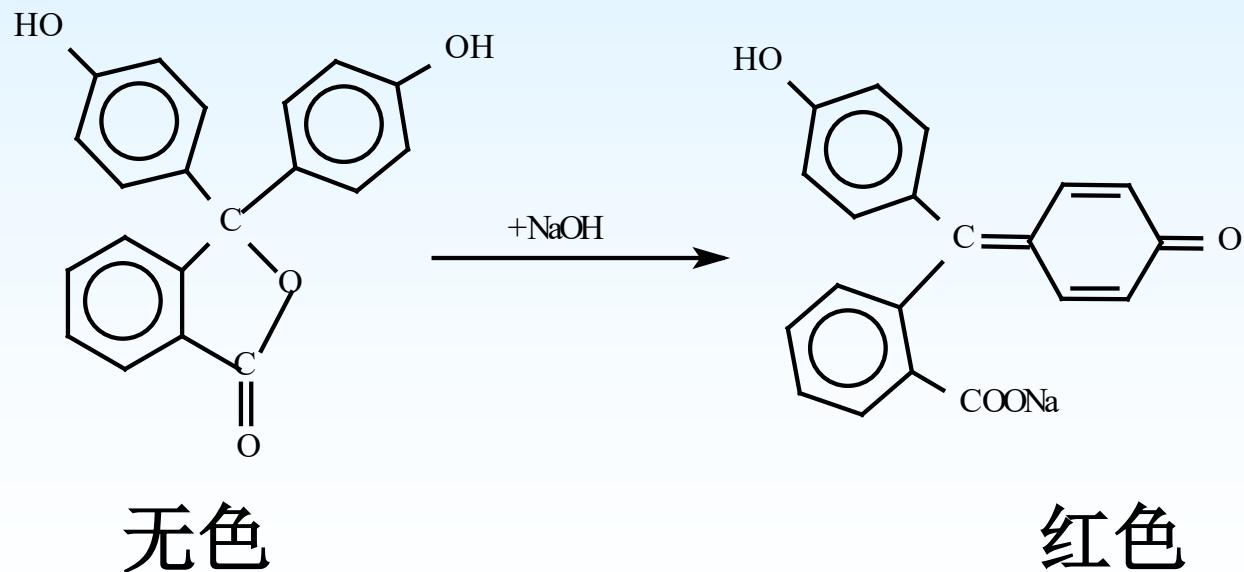


二、共轭效应

(ii)颜色: 离域 π 键的形成，增大 π 电子的活动范围，使体系能量降低，能级间隔变小，其光谱由 σ 键的紫外光区移至离域 π 键的可见光区

二、共轭效应

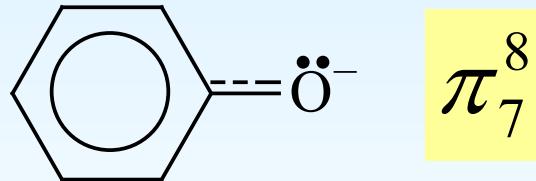
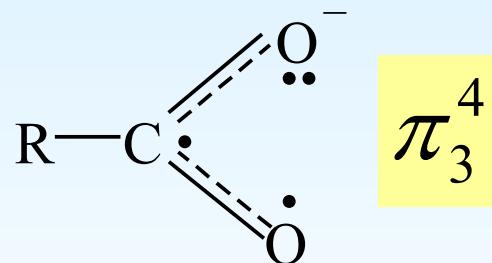
- 酚酞在碱液中变成红色是因为发生如下反应，扩大了离域范围：



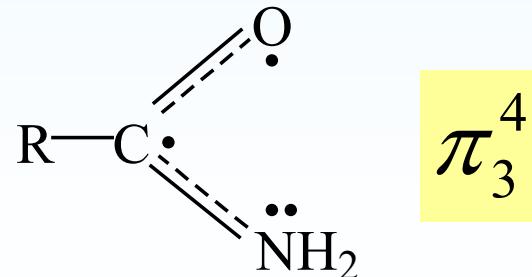
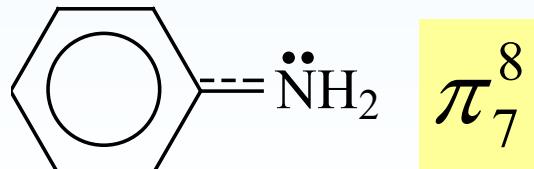
二、共轭效应

(iii) 酸碱性

苯酚和羧酸电离出H⁺后，酸根形成离域π键而稳定存在，显酸性。



苯胺、酰胺已形成离域π键不易电离，呈弱碱性。



二、共轭效应

(iv) 化学反应性：芳香性，游离基的稳定性，丁二烯类的1,4加成反应性等都和离域 π 键有关。



由于 π 键的形成，使C-Cl键变短，Cl的反应性下降。

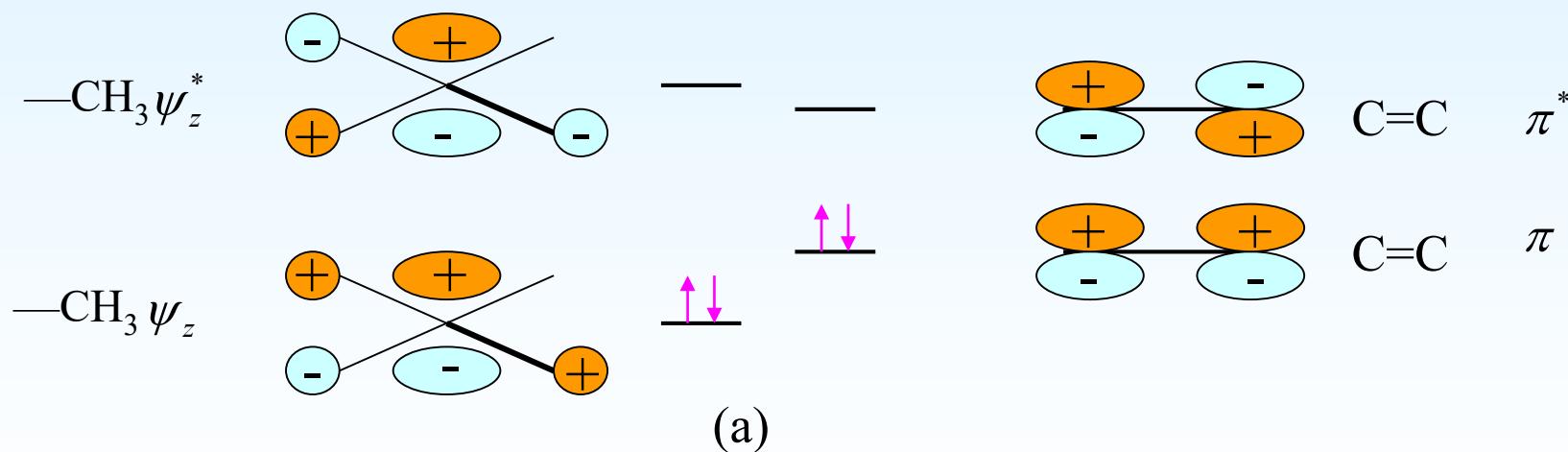
三、肽键

1. 肽键：一个氨基酸的氨基与另一个氨基酸的羧基缩合，失去一分子水而生成的酰胺键。



四、超共轭效应

超共轭效应：由 π 键轨道与相邻原子或基团的 σ 轨道互相叠加而形成离域轨道， π 键电子与 σ 键电子间相互作用产生的离域效应。如在 $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ 分子中：



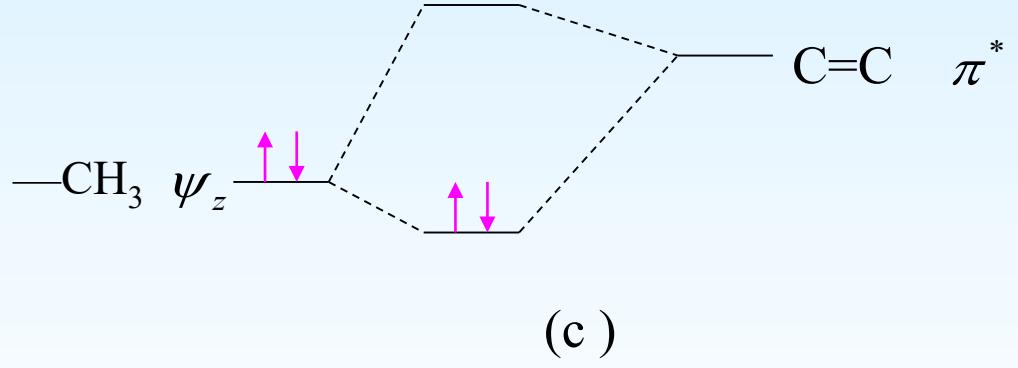
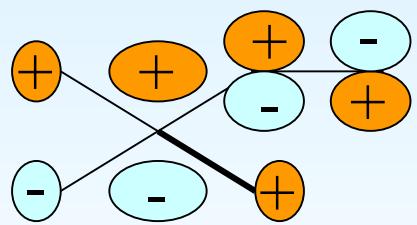
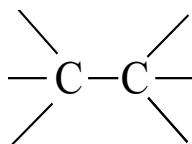
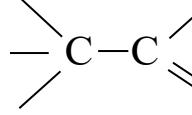
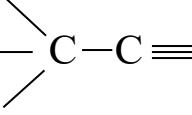
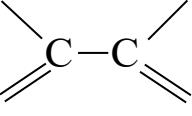
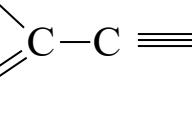
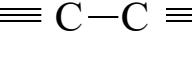


表 5.2 在不同碳氢化合物中，碳原子杂化形式
与C—C键长和键能

键型	C原子的杂化形式	C—C键长 (ppm)	C—C键能 (kJ·mol ⁻¹)
	sp ³ —sp ³	154	346.3
	sp ³ —sp ²	151	357.6
	sp ³ —sp	146	382.5
	sp ² —sp ²	146	383.2
	sp ² —sp	144	403.7
	sp—sp	137	433.5

5.6 分子轨道的对称性和反应机理

分子轨道对称守恒原理（伍德沃德-霍夫曼规则）
是凭借轨道对称性来判断周环反应产物立体化学性质的一套规则，由罗伯特·伯恩斯·伍德沃德和罗德·霍夫曼于1965年提出。它主要用于分析电环化反应、环加成反应和π迁移反应，运用前线轨道理论和能级相关理论来分析周环反应，总结出其立体选择性规则，并根据这些规则判断周环反应是否可以进行，以及反应的立体化学特征。

用分子轨道的对称性可探讨反应的机理：

1 前线轨道理论

Fukui, 1981

2 分子轨道对称守恒原理

Woodward 1965 Hoffmann 1981



Kenichi Fukui



Woodward



Hoffmann

一、化学反应的一些原理和概念

1、化学反应的实质：

- 分子轨道在化学反应过程中改组，改组时涉及分子轨道的对称性
- 电荷分布在化学反应过程中发生改变，电子发生转移
 - (1) 有利于旧键的断裂,新键的生成,使产物分子稳定。
 - (2) 电子的流向要合理(电负性低原子流向电负性高原子)。

一、化学反应的一些原理和概念

2、化学反应进行的方向和限度

化学反应总是向化学势降低的方向进行。

3、化学反应的速度：主要取决于活化能的高低

活化能高，反应不易进行，反应速度慢；活化能低，反应容易进行，反应速度快。

一、化学反应的一些原理和概念

- 4、**微观可逆性原理：**反应时，若正反应是基元反应，则逆反应也是基元反应，且经过同一活化体。
- 5、**化学反应的条件：**主要指影响化学反应的外界条件，如加热、光照、催化剂等。

一个化学反应能否进行，受两个方面因素制约，即热力学因素和动力学因素。

热力学因素

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G = -RT \ln K^\theta + RT \ln Q_p$$

只有 $\Delta G < 0$ 的反应才可自发进行。

动力学因素

对于热力学判定不能进行的反应，动力学的探索是徒劳的，只有那些热力学允许，但速度很低或根本无法观察到进行的反应，动力学的探索才是有意义的。本节讨论的内容就是热力学允许的那些反应的动力学因素，及这些反应的机理问题。

二、前线轨道理论

1、前线分子轨道： Frontier Molecular Orbital, FMO

通常包括：

最高占据轨道：已填电子的能量最高轨道

Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO

最低空轨道：能量最低的空轨道

Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO

或者很接近HOMO、LUMO的一些轨道。

2 基本要点：

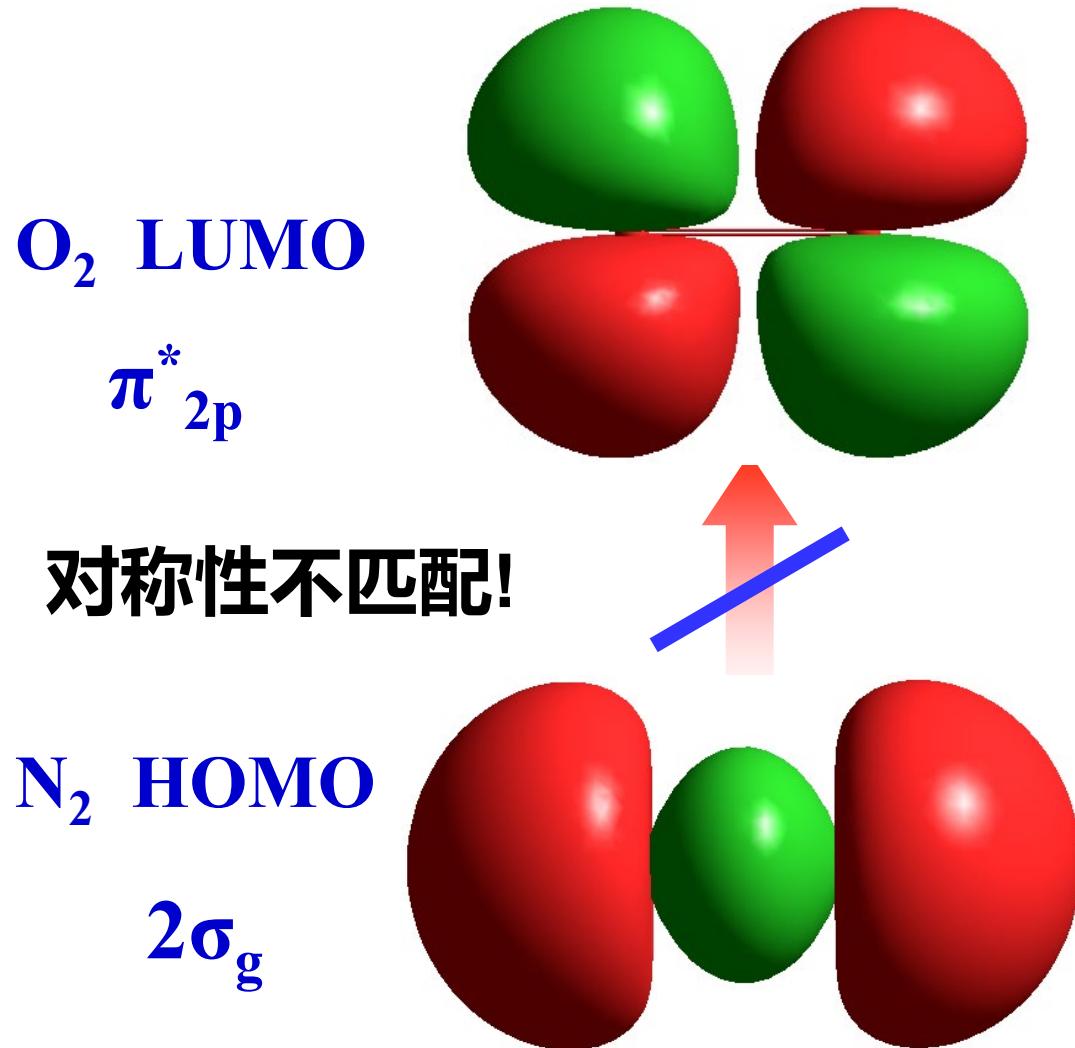
- (i) 在反应中,分子轨道要起变化,优先起作用的是**前线轨道(FMO)**: 最高占据轨道; 最低空轨道; 若最高占据轨道是半占据(SOMO),则既能充当HOMO,又能充当LUMO。
- (ii) 反应的条件和方式取决于FMO的对称性。**对单分子反应,只考虑HOMO对称性即可.**

2 基本要点：

- (iii) 互相起作用的HOMO和LUMO能级高低必须接近(约6eV以内)。
- (iv) 电子从一个分子的HOMO转移到另一个分子的LUMO，
电子转移方向从电负性判断应该合理，电子转移要与旧键的削弱相一致。

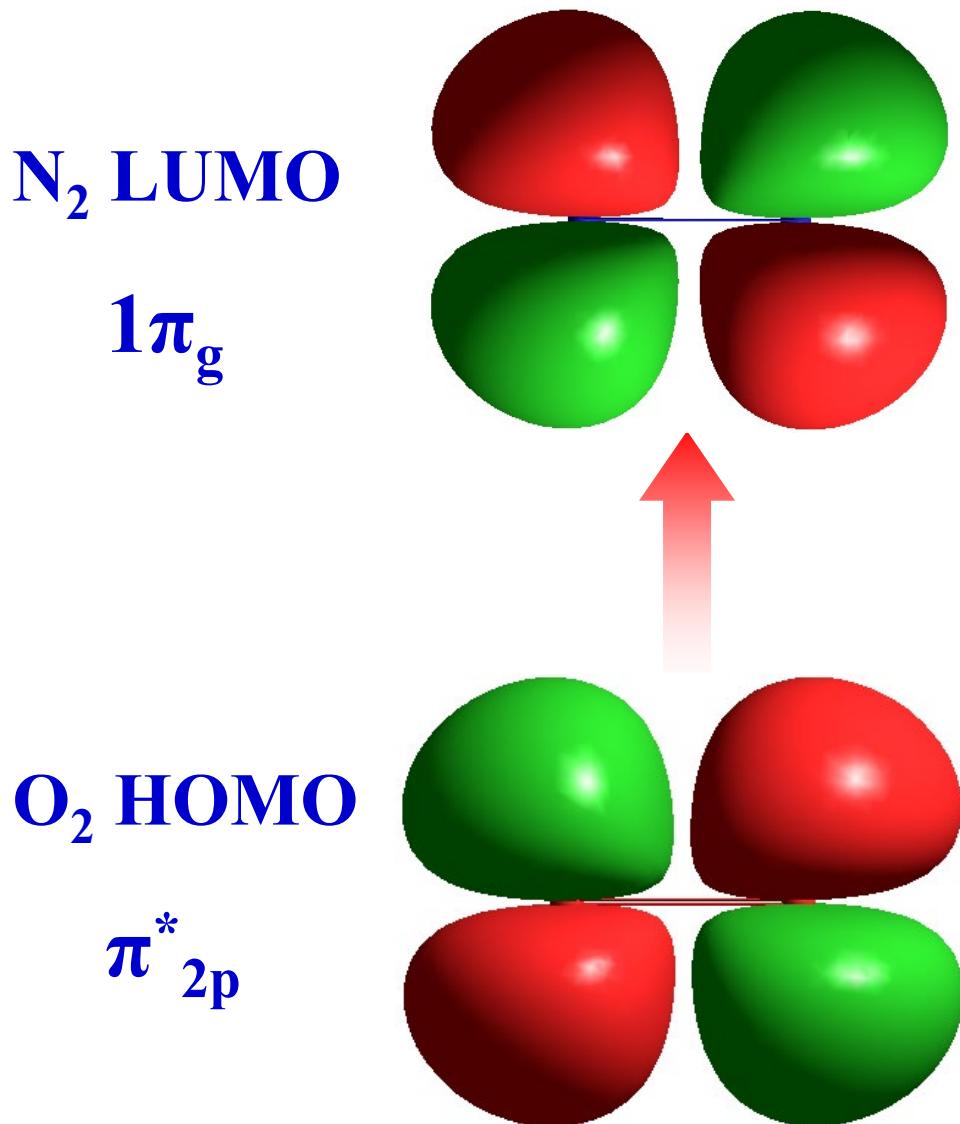
3. 双分子加成反应 $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$

(i) N_2 的 HOMO ($2\sigma_g$) 与 O_2 的 LUMO (π_{2p}^*) 作用

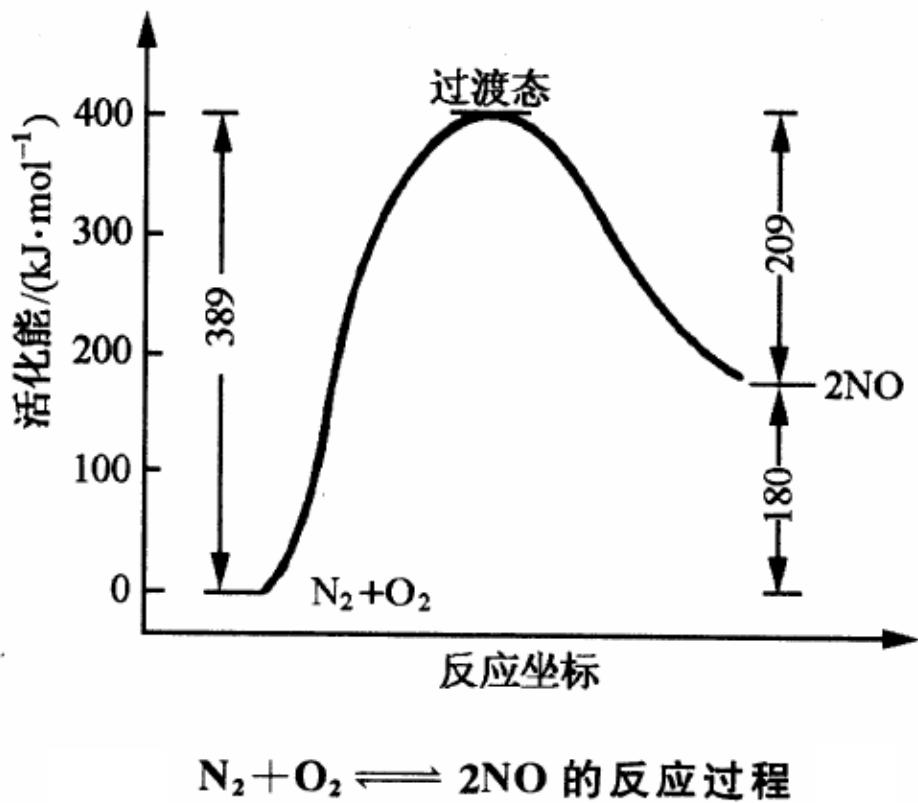


N_2 的 $2\sigma_g$ 和 O_2 的 π_{2p}^* 接近时，因对称性不匹配，不能产生净的有效重叠，形成的过渡状态活化能高，电子很难从 N_2 的 HOMO 转移至 O_2 的 LUMO, 反应不能进行。

(ii) O_2 的 HOMO($\pi_{2\text{p}}^*$)与 N_2 的 LUMO($1\pi_g$)作用



对称性匹配. 但
电子需从电负性较
高的 O_2 向电负性较
低的 N_2 转移, 而且,
 O_2 把反键电子转移
给 N_2 , O_2 的化学键
增强不符合反应要
求.



正反应:

$$\Delta E = 389 \text{ kJ/mol},$$

难于进行。

根据微观可逆性原理，逆反应也很难进行。

逆反应:

$$\Delta H = -180 \text{ kJ/mol},$$

热力学有利。

但逆反应的活化能达209 kJ/mol，实际上是难于进行的。

此反应在热力学上有强烈的反应趋势，但实际上是不可能自发进行的。这也是NO不能自发分解而造成酸雨的主要原因。

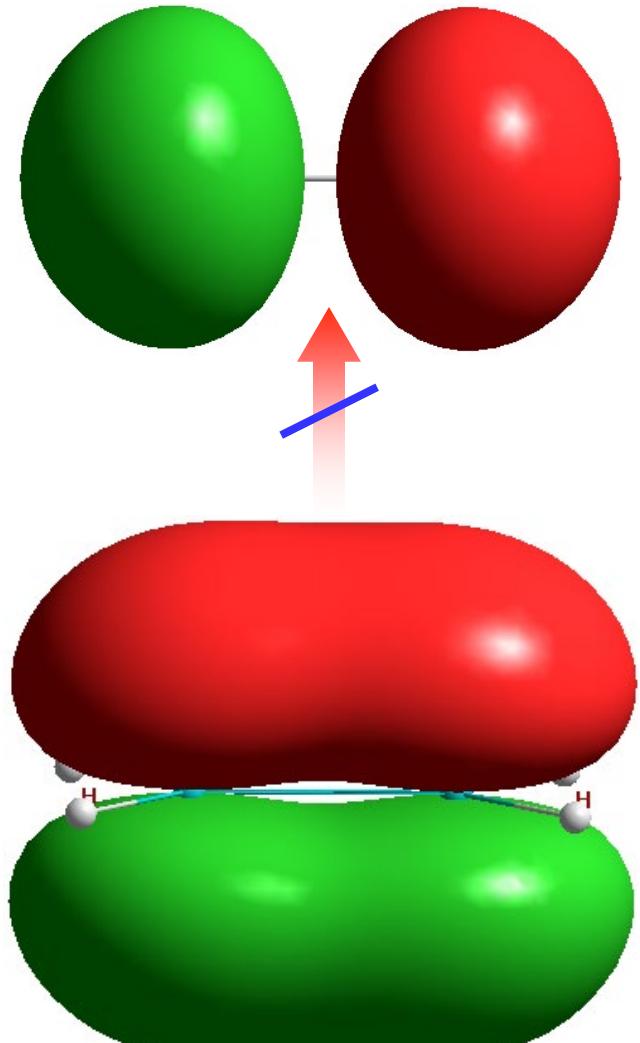
例2：乙烯加氢反应：



$$\Delta H = -137.3 \text{ } kJ \cdot mol^{-1}$$

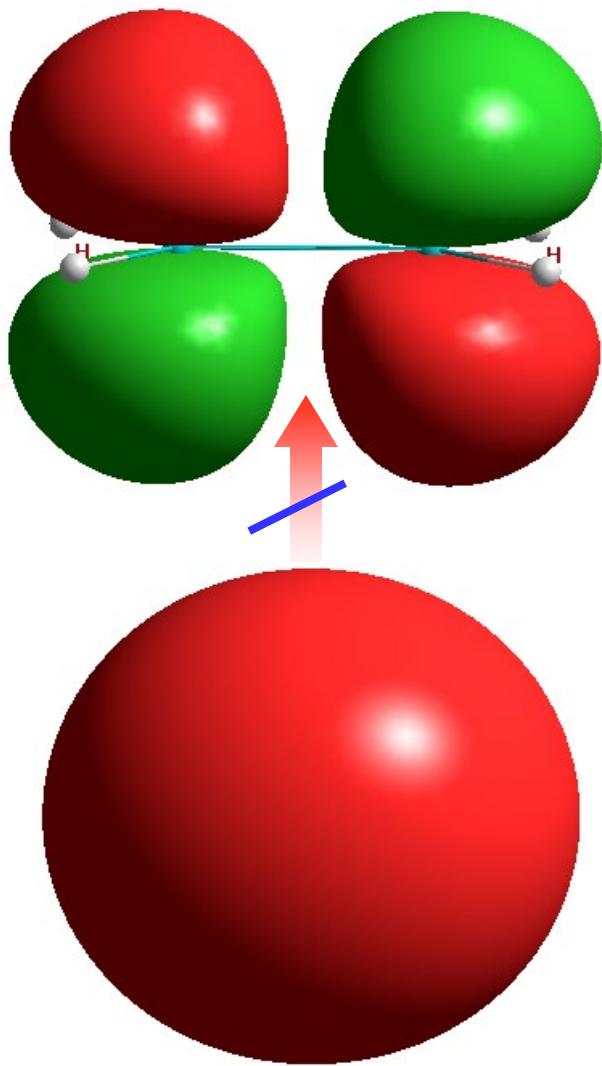
从热力学角度看，反应放热，理当容易进行，但实际上该反应需要催化剂。

H_2 LUMO σ^*



C_2H_4 HOMO π

C_2H_4 LUMO π^*

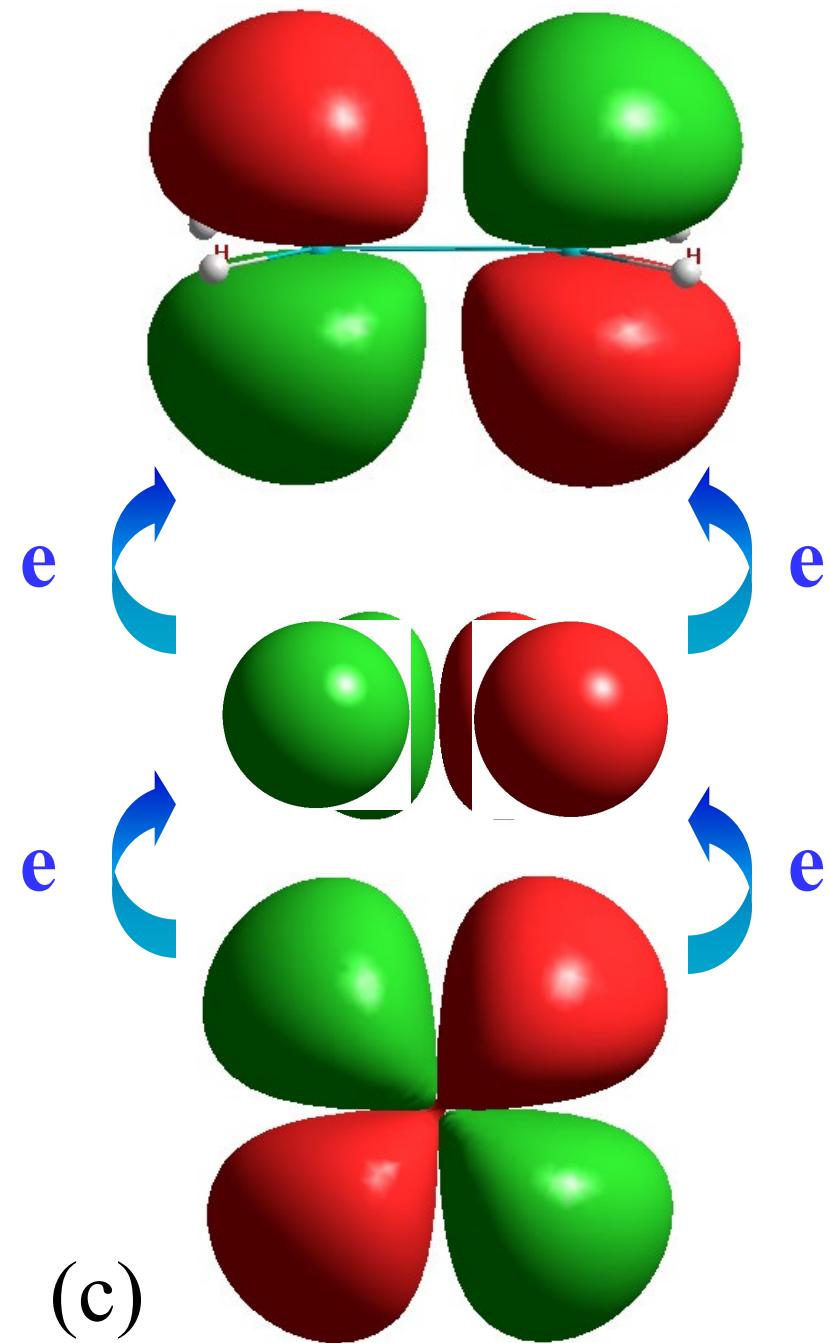


H_2 HOMO σ

(a) 两种方式均为对称禁阻! (b)

乙烯加氢催化反应

乙烯加氢反应需要催化剂，例如用Ni. H_2 的 σ^* 与 Ni的d轨道叠加并接受 d电子， H_2 打开再与 C_2H_4 的LUMO结合：



例3. 乙烯在基态下二聚化为环丁烷

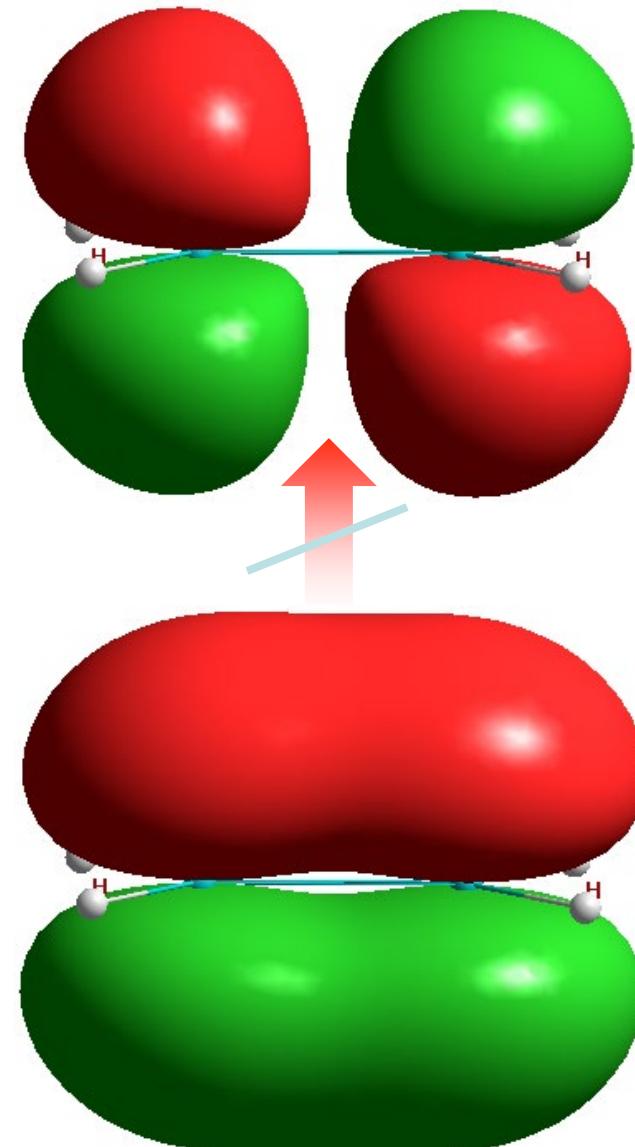
根据类似的分析，这一反应是轨道对称性禁阻的：

C_2H_4 LUMO

π^*

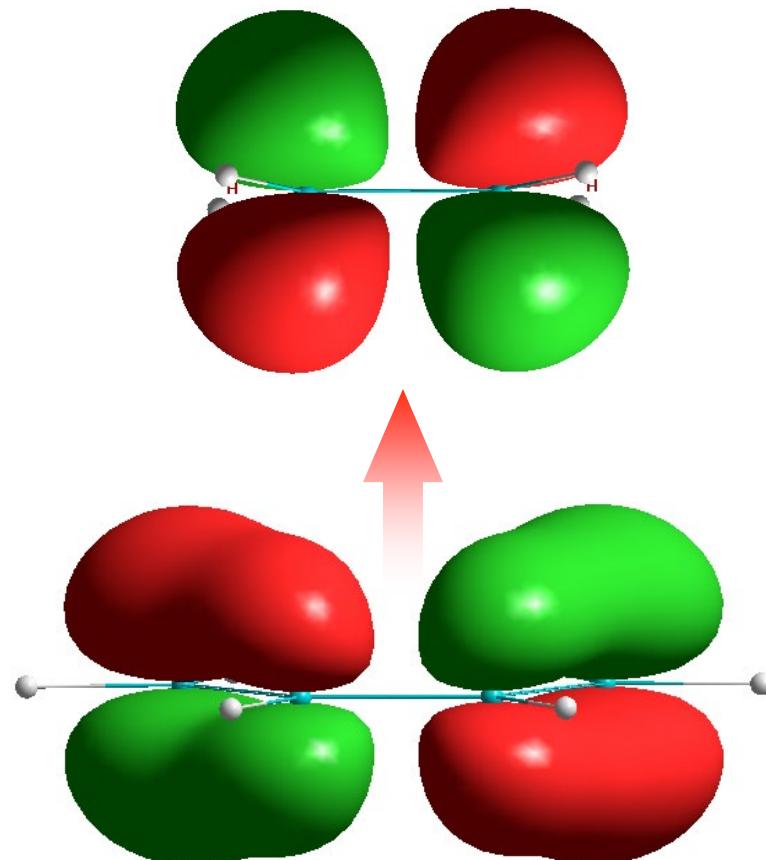
C_2H_4 HOMO

π

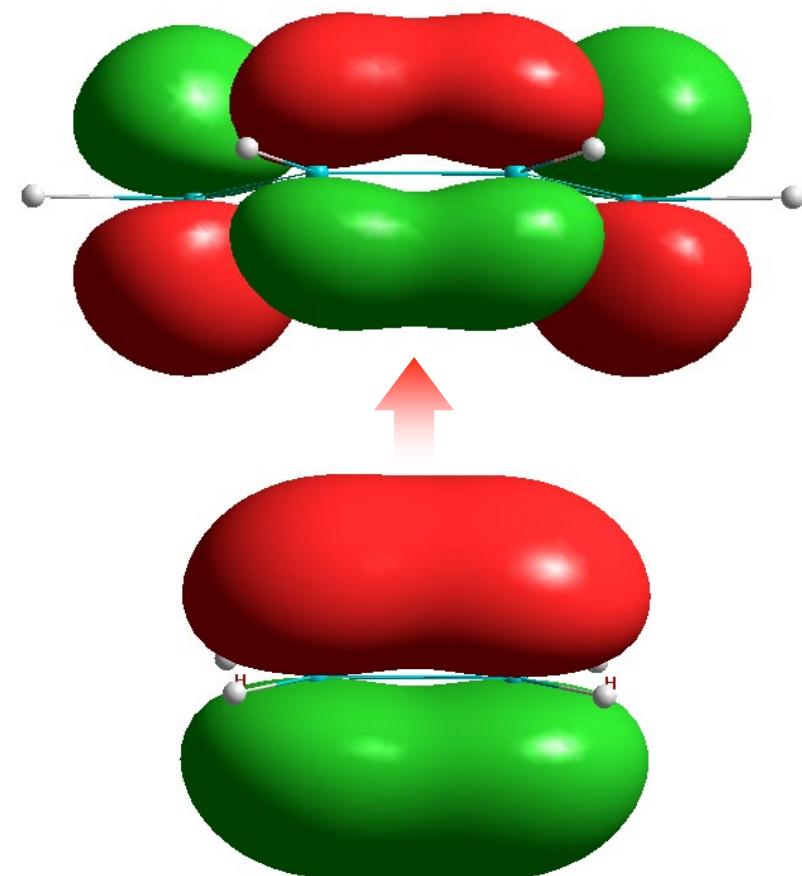


例4. 丁二烯与乙烯环加成生成环己烯

乙烯 LUMO π^*



丁二烯 LUMO ψ_3



丁二烯 HOMO ψ_2

乙烯 HOMO π

前线轨道对称性允许，加热即能进行。

三、分子轨道对称守恒原理

- 20世纪60年代，Woodward-Hoffmann基于前线轨道理论提出分子轨道对称守恒原理。该原理适合于协同反应。
- 在一步完成的化学反应中，若反应物分子和产物分子的分子轨道对称性一致（整个反应体系从反应物、中间态到产物，分子轨道始终保持某一点群对称性），则反应容易进行。
- 可以作出分子轨道相关图，用以判断反应所需条件。

为了使 π 电子环合成为 σ 键，烯烃末端碳原子的键必须旋转，而旋转的方向可以是两个键朝同一方向旋转，或两个键朝不同方向旋转，分别称为顺旋和对旋。

顺旋又可分为顺时针顺旋和反时针顺旋两种，对旋又可分为内向对旋和外向对旋两种，但这个因素一般很少考虑。

电环化反应

π 电子数目

$4n$ 加热 顺旋

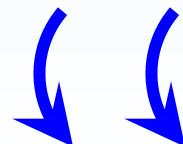
光照 对旋

$4n+2$ 加热 对旋

光照 顺旋

Rule of
Woodward-
Hofmann

顺旋

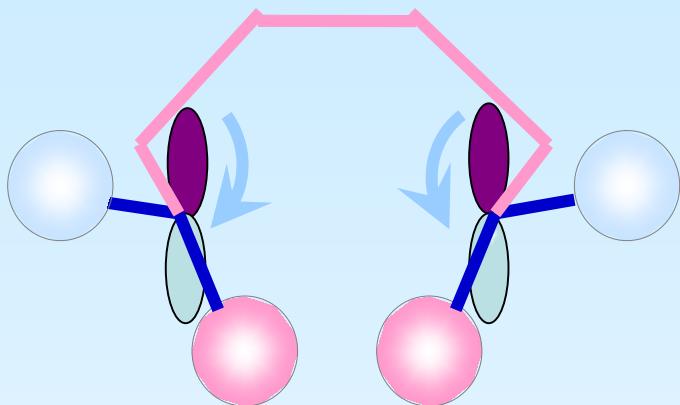


对旋

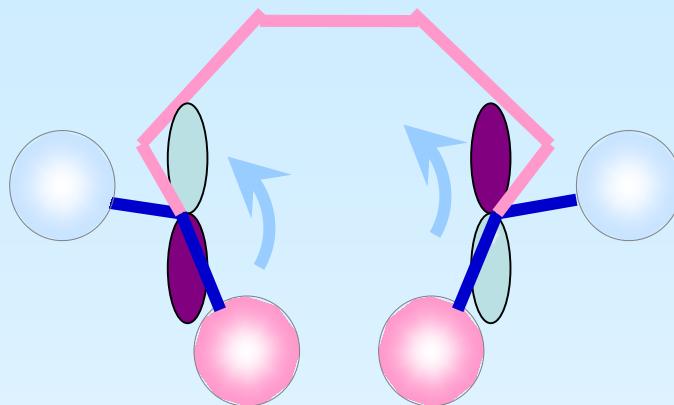


■ 电环化反应的立体选择性规律总结

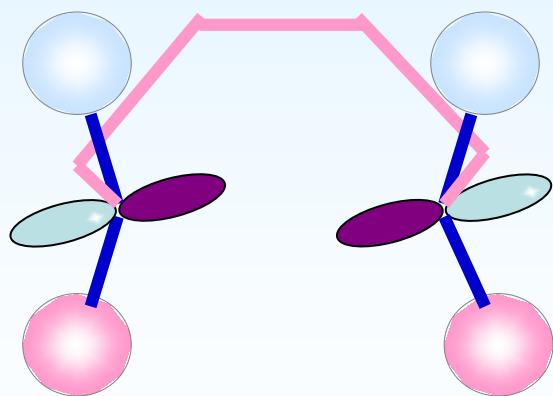
π 电子体系	反应条件	立体化学
$4n$	加热	顺旋成键
	光照	对旋成键
$4n+2$	加热	对旋成键
	光照	顺旋成键



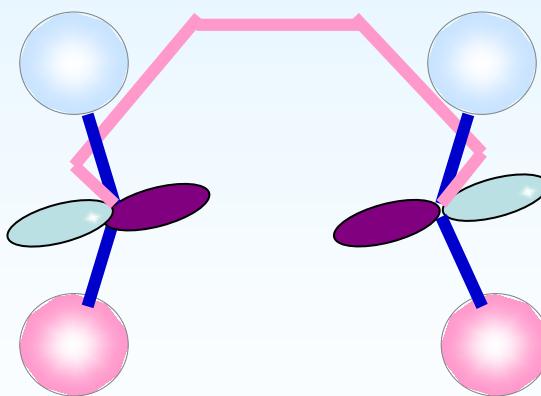
对旋



顺旋



基态
加热时



激发态
光照时

三、分子轨道对称守恒原理

- 20世纪60年代，Woodward-Hoffmann基于前线轨道理论提出分子轨道对称守恒原理。该原理适合于协同反应。
- 在一步完成的化学反应中，若反应物分子和产物分子的分子轨道对称性一致（整个反应体系从反应物、中间态到产物，分子轨道始终保持某一点群对称性），则反应容易进行。
- 可以作出分子轨道相关图，用以判断反应所需条件。

1. 分子轨道对称守恒原理的要点：

- 反应物的分子轨道与产物的分子轨道一一对应；
- 相关轨道的对称性相同；
- 相关轨道的能量应相近；
- 对称性相同的相关线不相交。

2. 反应条件的确定

① 在能量相关图中，如果产物的每个成键轨道都只和反应物的成键轨道相关，则反应的活化能低，易于反应，称作对称允许，一般加热可实现反应；

②如果双方有成键轨道和反键轨道相关联，则反应活化能高，难于反应，称作对称禁阻，需要把反应物的基态电子激发到激发态。所以分子轨道的对称性控制着基元反应进行的条件和方式。

基元反应

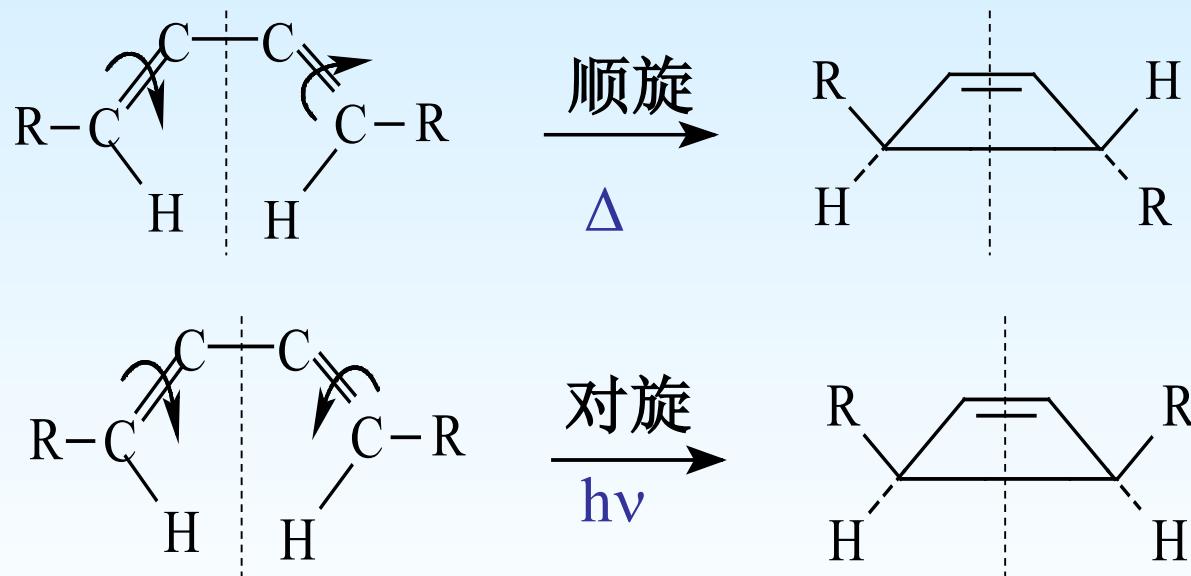
由反应物分子直接作用而生成产物的反应

协同反应

旧键断裂与新键生成同时进行的反应

3. 丁二烯的电环化过程

用前线轨道理论研究电环化反应的顺旋或对旋方式，只需考察HOMO对称性。



在考虑分子轨道对称性时，只需考虑参与旧键断裂新键形成的那些分子轨道。

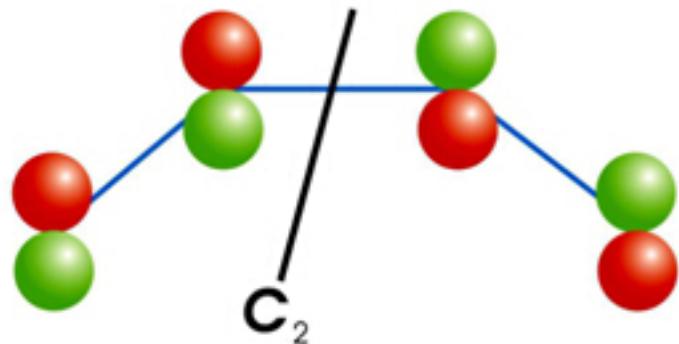
轨道相关图理论

以丁二烯电环化反应为例，介绍其主要步骤：

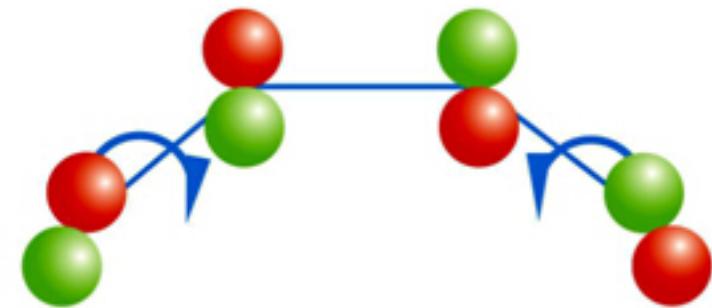
(1) 分别考虑顺旋和对旋过程中始终不消失的对称元素——顺旋为 C_2 ，对旋为 m ——对反应物和产物的MO作对称性分类和标记，对称记作S、反对称记作A.

强调“始终不消失的对称元素”是因为有些对称元素在反应过程中会消失，导致MO失去对称性分类依据。例如：

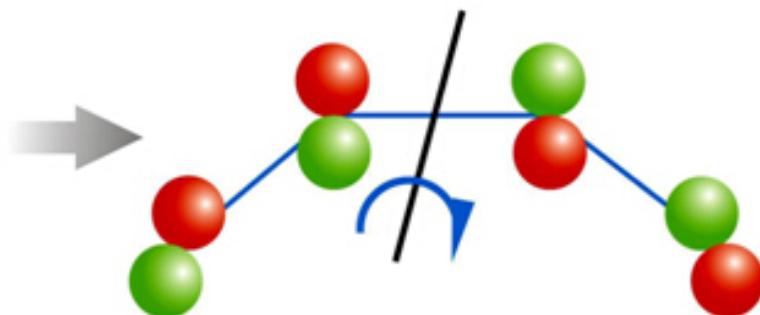
C_2 轴在对旋过程中会消失



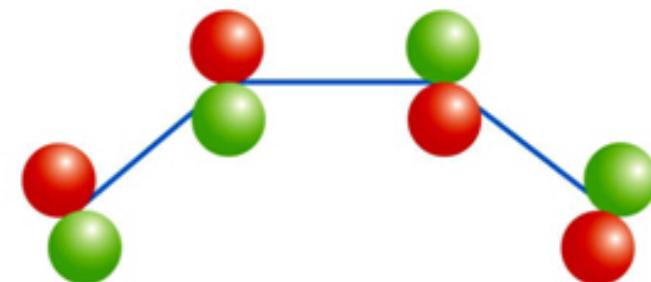
对旋之前,丁二烯基态HOMO ψ_2
对于 C_2 为对称. 现在开始对旋



对旋到某一瞬间变为这样

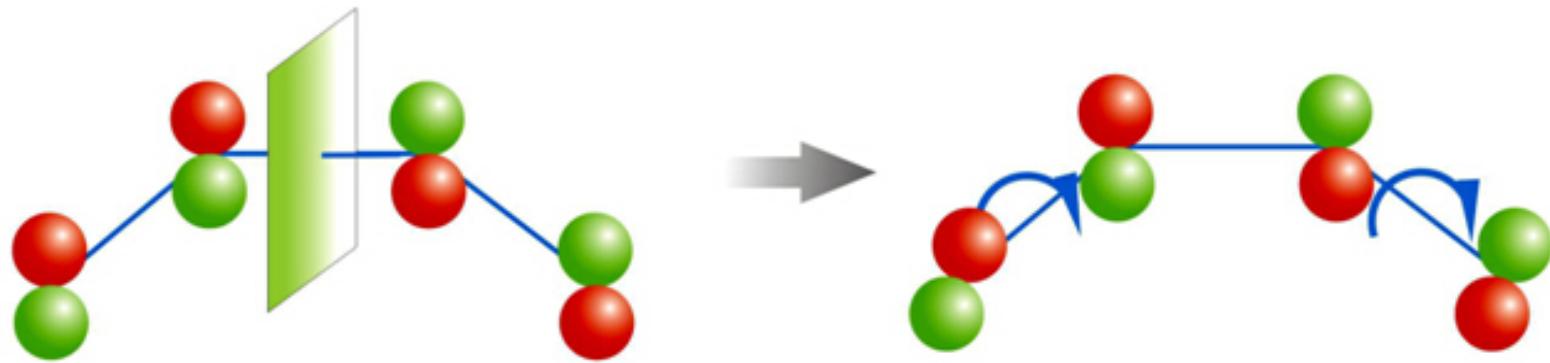


此刻再对它施加 C_2 操作



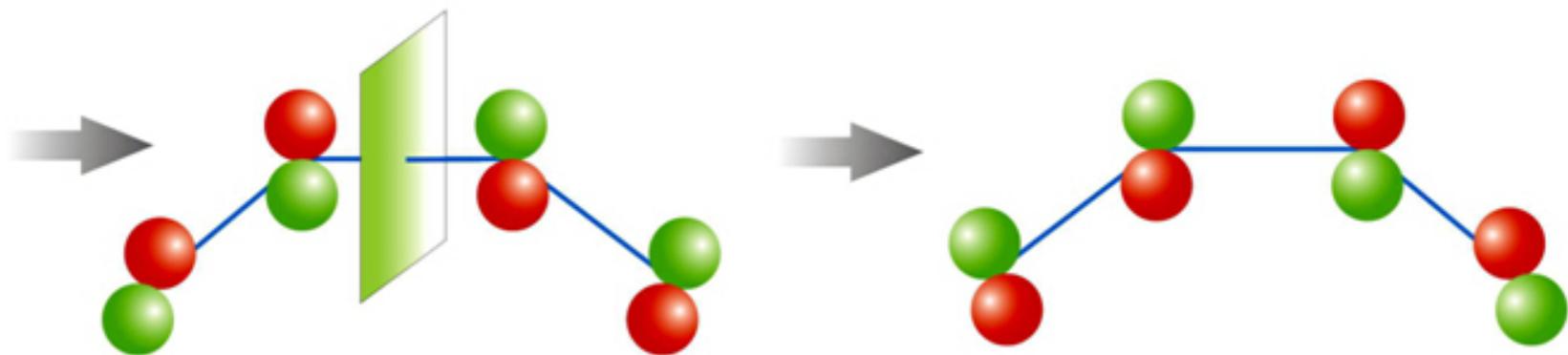
可知它对于 C_2 已变为非对称

镜面在顺旋过程中会消失



顺旋之前,丁二烯基态HOMO ψ_2
对于镜面反映为反对称. 现在开始顺旋

顺旋到某一瞬间变为这样



此刻再对它施加反映操作

可知它对于镜面反映已变为非对称

5.7 缺电子多中心键和硼烷的结构

一、缺电子分子

1、**缺电子原子**：凡是在价电子层中含有空轨道的原子，也即价轨道数超过价电子数的原子称为缺电子原子，如：Li、Be、B、Al；

2、缺电子原子的特点

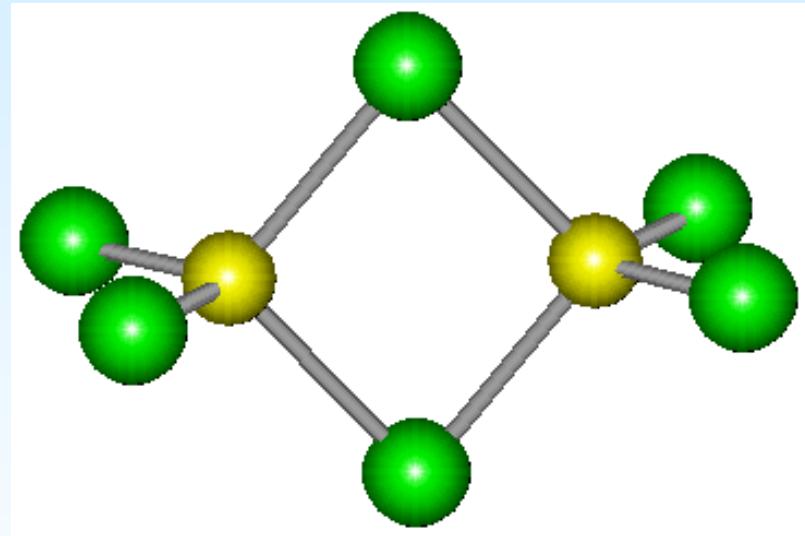
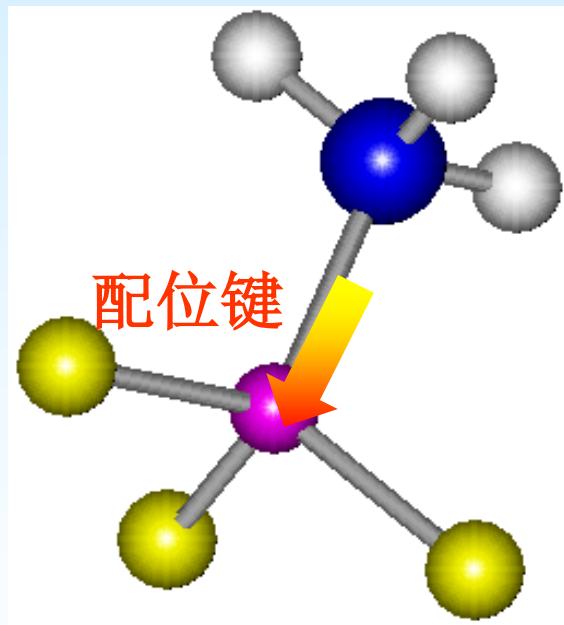
- (1) 原子价层的原子轨道数多于价电子
- (2) 倾向于接受电子，形成四面体构型
- (3) 没有合适的外来原子，化合物自身通过聚合，相互提供具有孤对电子的原子，形成四配位的化合物。

3、缺电子分子

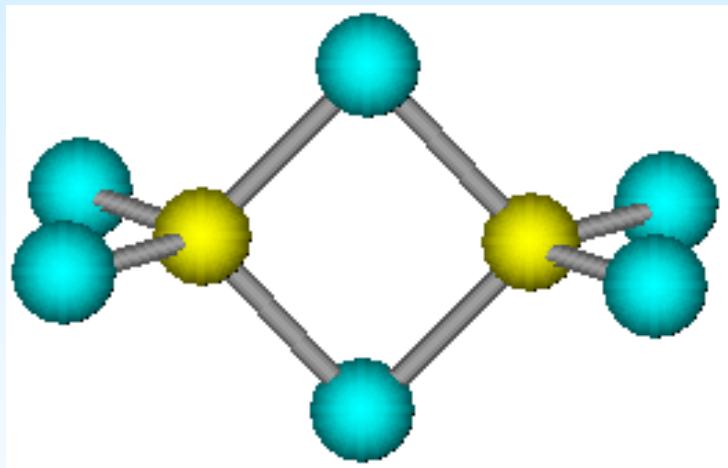
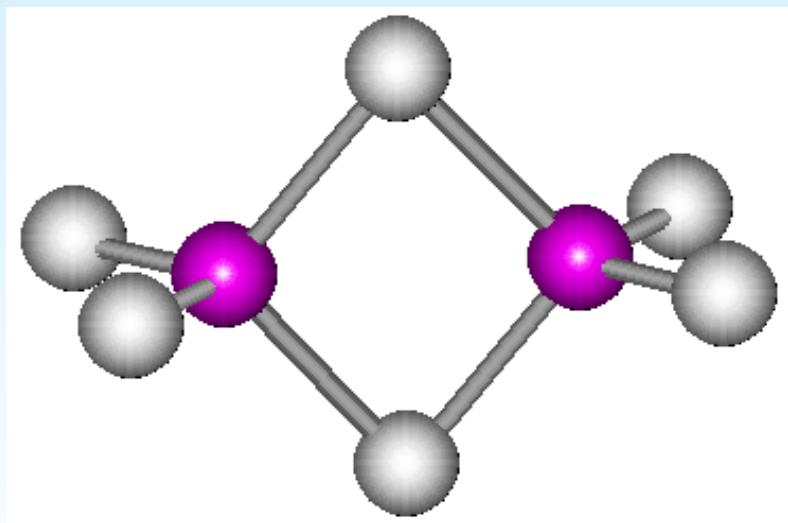
当缺电子原子与等电子原子互相化合时，所得到的分子中价电子数必少于轨道数目，若用经典结构式描述，电子不符经典价键数的要求，这样的分子叫做缺电子分子。

4、缺电子原子化合物的三种类型

(1) 缺电子原子与多电子原子化合, 若分别属于不同化合物, 可通过配键形成分子加合物; 若属于相同化合物, 则可生成多聚分子. 前者如 $\text{H}_3\text{N}\rightarrow\text{BF}_3$, 后者如 $(\text{AlCl}_3)_2$:



(2) 缺电子原子与等电子原子化合，生成缺电子分子：

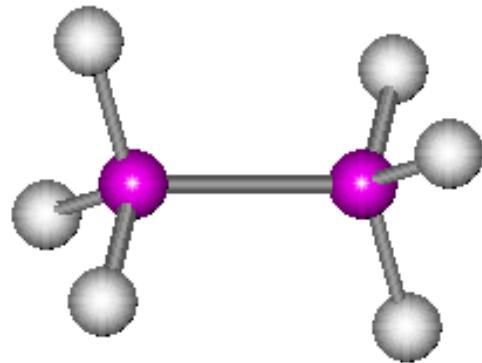


(3) 缺电子原子与缺电子原子形成的化合物，性质逐渐向金属键过渡。

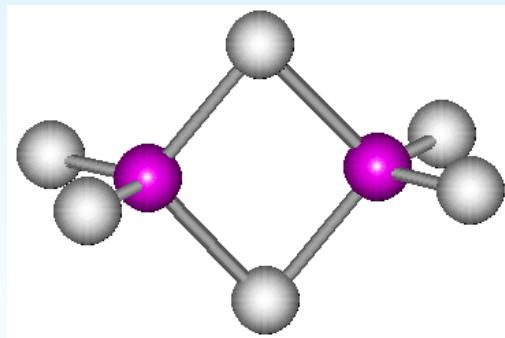
二、硼烷中的缺电子多中心键

已知的硼氢化合物都是缺电子分子，乙硼烷是有代表性的分子。对其结构曾有过长期争论：

(1) 乙烷式还是桥式？



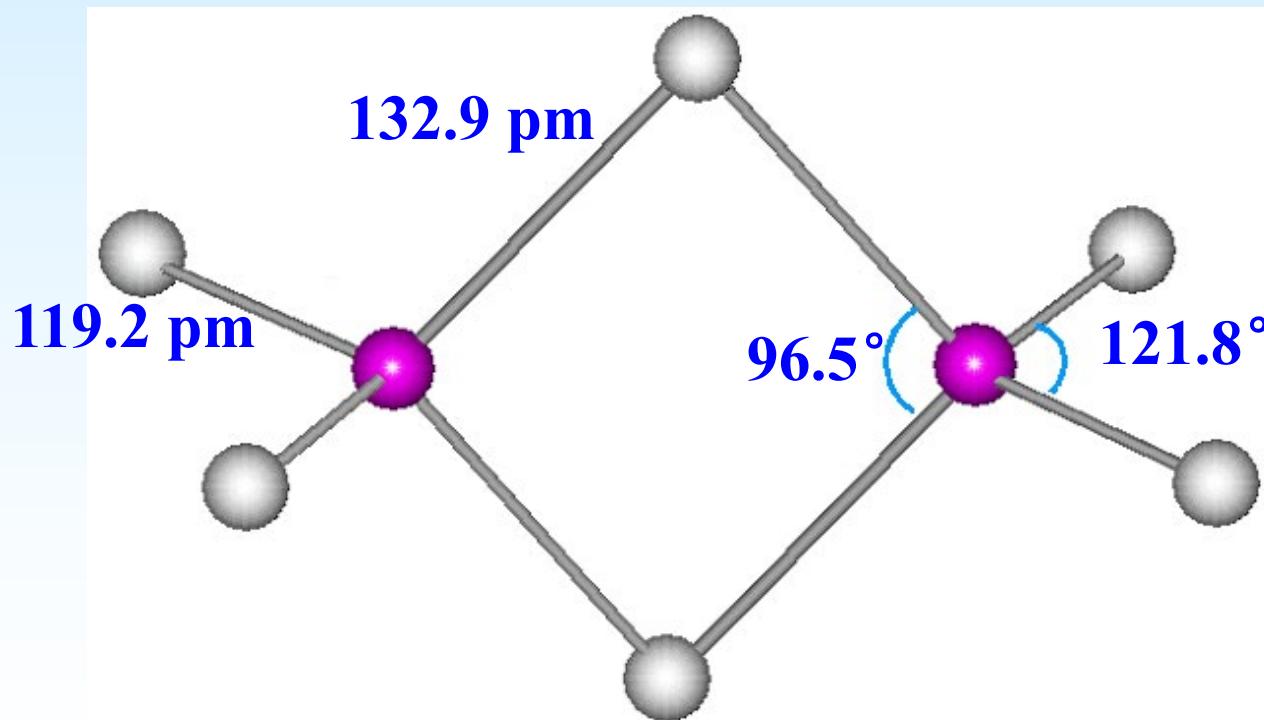
乙烷式结构



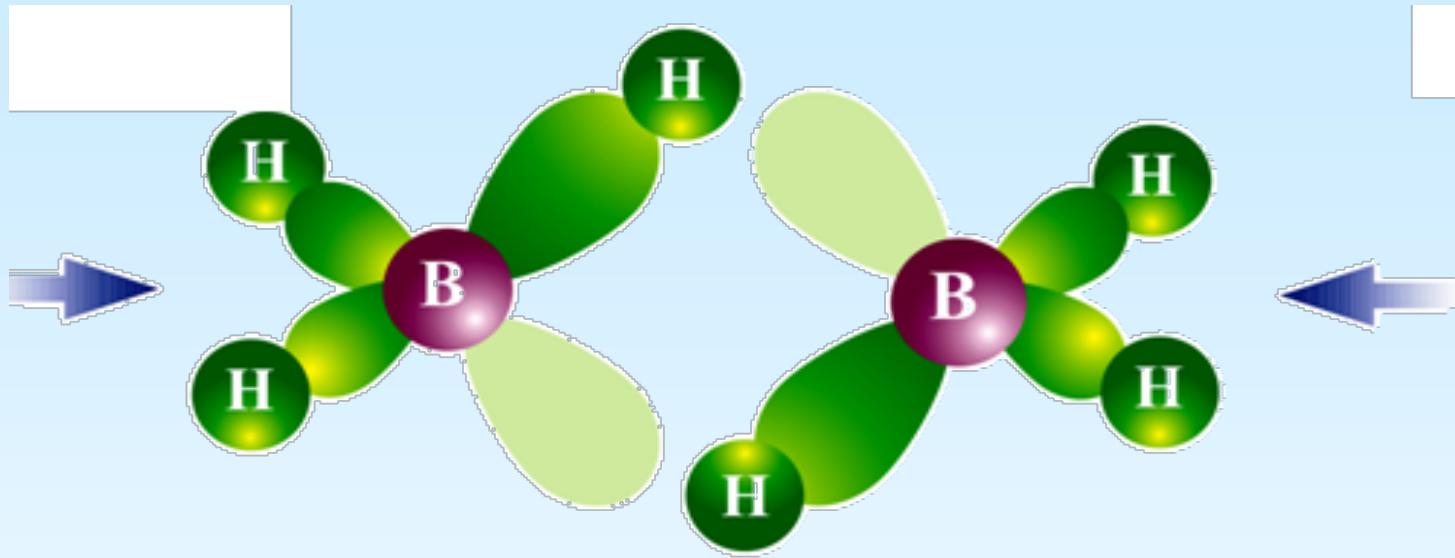
桥式结构

(2) 它的化学键如何形成？

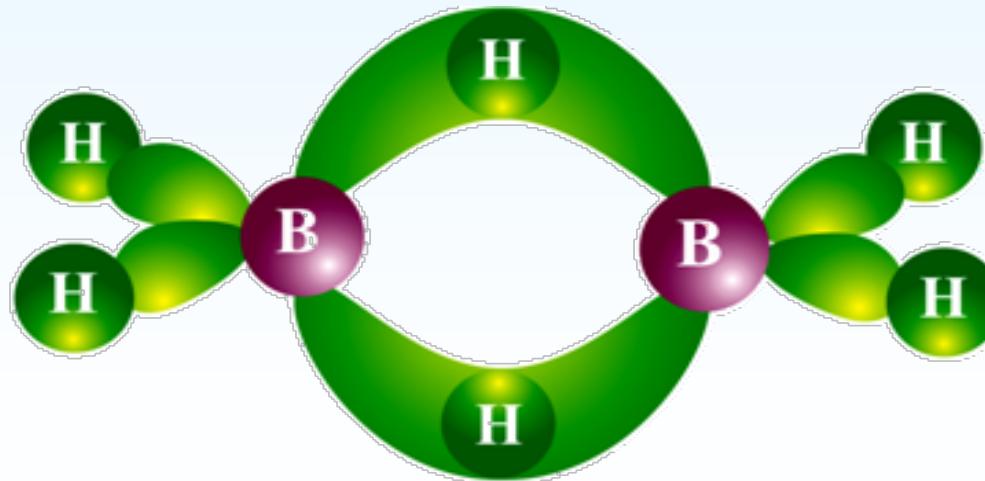
大量研究证实了乙硼烷具有桥式结构(D_{2h})，
桥H–B键比端H – B键长：



B_2H_6 的3c-2e模型：B为不等性sp³杂化，杂化轨道分为两组：第一组的2个杂化轨道各有一个价电子，形成两个端B-H键；第二组2个杂化轨道将与另一个（同样杂化的） BH_3 生成桥B-H键，由于只有一个价电子，故其中有一个空的杂化轨道：



两个 BH_3 聚合，生成两个香蕉状B-H-B桥键，都是3c-2e键：



八隅体规则（或称八电子规则）是化学中一个简单的规则，即原子间的组合趋向令各电子的价层都拥有八个电子，与惰性气体拥有相同的电子排列。主族元素，如碳、氮、氧、卤素族、钠、镁都依从这个规则。简单而言，当组成离子或分子的组成原子的最外电子层有八个电子，它们便会趋向稳定，而若不满8个时，原子间会互相共享或交换电子达到平衡稳定。例如Cl与Na形成NaCl的结构。

作业