第四章 分子结构II

共轭体系和Hückel分子轨道理论

Hückel Molecular Orbital Theory

Hückel Molecular Orbital Method—HMO

1931年Hückel提出

缺点
极其粗略

优点
计算简单

成果
定性半定量解释

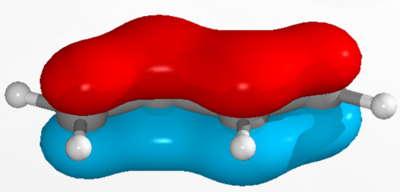
应用
分子参量

教学
量子化学入门

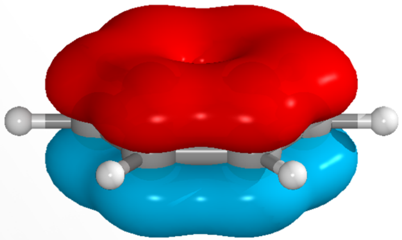
§ 4.1 共轭体系和共轭效应

4.1.1 共轭体系

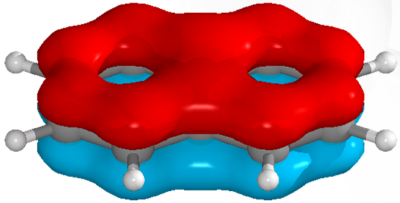
- 共面，提供平行的p(或d)。能量相近，对称性相同，最大重叠形成共轭**大π键** π_n^m (m电子数，n原子轨道数)
- 共轭体系稳定存在的条件— $m<2n$



丁二烯π_4^4



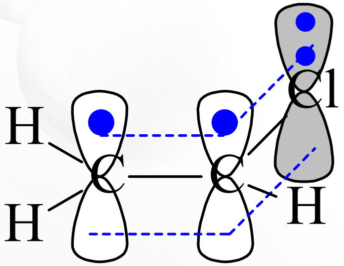
苯π_6^6



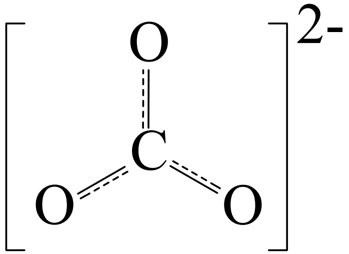
萘π_{10}^{10}

❑ 正常大π键：$m=n$

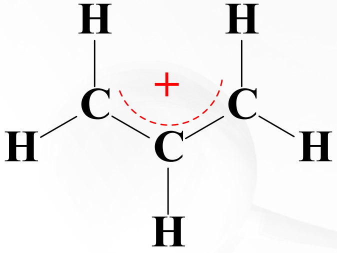
- ❑ 多电子大π键 $m > n$
- 与π键相接的杂原子(N, O, S, Cl等）可提供2个p电子
- 一些无机分子及离子
- ❑ 缺电子大π键 $m < n$



氯乙烯 π_3^4



$CO_3^=$ π_4^6



烯丙基阳离子π_3^2

4.1.2 共轭效应

共轭体系的存在使体系能量降低，键长平均化等等

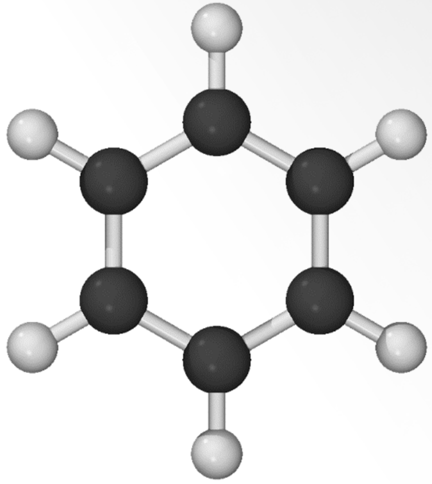
§4.2 Hückel分子轨道理论

4.2.1 HMO法的基本内容

1. 承认分子轨道理论的全部内容：

- 即单电子近似，单电子的空间波函数为分子轨道(MO)
- LCAO-MO，用变分法得分子轨道和能级
- 电子排布符合能量最低原理、Pauli原理和Hund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

2. Hückel基本假定



C: 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$

H: 1s

MO: 36个

π MO: 6个

❑σ–π 分离：

把π电子视为是在σ 键形成的分子骨架上运动，忽略σ–π 电子间的直接相互作用，只研究π 电子的分子轨道和能级

❑对三类积分的简化

$$\begin{pmatrix} H_{11}-S_{11}E & \boxed{H_{12}}-\cancel{S_{12}E} & \cdots & \boxed{H_{1n}}-\cancel{S_{1n}E} \\ \boxed{H_{21}}-\cancel{S_{21}E} & H_{22}-S_{22}E & \cdots & \boxed{H_{2n}}-\cancel{S_{2n}E} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \boxed{H_{n1}}-\cancel{S_{n1}E} & \boxed{H_{n2}}-\cancel{S_{n2}E} & \cdots & H_{nn}-S_{nn}E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

久期方程

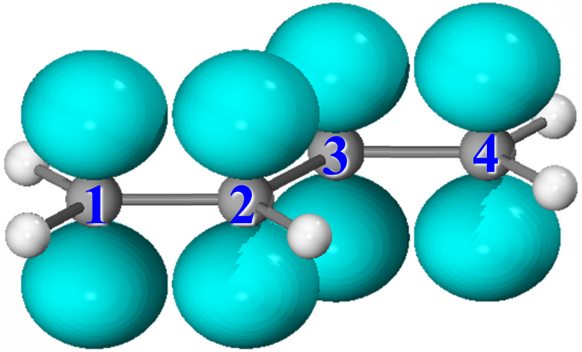
$$S_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases}$$

$$H_{ii}=\alpha$$

$$H_{ij} = \begin{cases} 0 & i,j \ \text{为不相邻原子} \\ \beta & i,j \ \text{为相邻原子} \end{cases}$$

4.2.2 应用HMO方法处理丁二烯

1. 求解丁二烯π电子分子轨道能级及波函数：



设4个碳原子已归一化的$2p_z$原子轨道依次为ψ_1、ψ_2、ψ_3和ψ_4，则分子轨道尝试变分函数为：

$$\phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4$$

变分法得久期方程组如下：

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

$$S_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} \qquad H_{ii} = \alpha \qquad H_{ij} = \begin{cases} 0 & i, j \text{ 为不相邻原子} \\ \beta & i, j \text{ 为相邻原子} \end{cases}$$

两边同除β $\quad x = \dfrac{\alpha - E}{\beta}$

$$\begin{cases} c_1 x + c_2 = 0 \\ c_1 + c_2 x + c_3 = 0 \\ c_2 + c_3 x + c_4 = 0 \\ c_3 + c_4 x = 0 \end{cases}$$

各原子轨道的系数有非零解的必要条件：

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

久期行列式

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

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

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

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

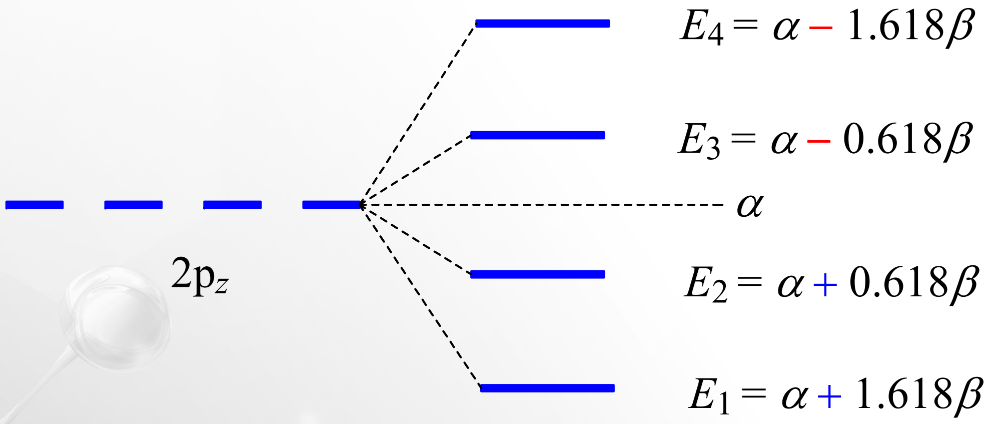
能级：

$$E_1=\alpha+1.618\beta \qquad (x_1=-1.618)$$

$$E_2=\alpha+0.618\beta \qquad (x_2=-0.618)$$

$$E_3=\alpha-0.618\beta \qquad (x_3=0.618)$$

$$E_4=\alpha-1.618\beta \qquad (x_4=1.618)$$



$$\begin{cases} c_1x + c_2 = 0 \\ c_1 + c_2x + c_3 = 0 \\ c_2 + c_3x + c_4 = 0 \\ c_3 + c_4x = 0 \end{cases}$$

将x_1= – 1.618代回久期方程组得：

$c_1=c_4$; $c_2=c_3=1.618c_1$

有：$\phi_1=c_1\psi_1+1.618c_1\psi_2+1.618c_1\psi_3+c_1\psi_4$

根据ϕ_1归一化条件

$$\int c_1^2(\psi_1+1.618\psi_2+1.618\psi_3+\psi_4)^2 d\tau = c_1^2\left(1^2+1.618^2+1.618^2+1^2\right)=1$$

得：　$c_1=0.372$

利用c_2、c_3和c_4与c_1的关系得

$c_2=0.602$　$c_3=0.602$　$c_4=0.372$

$\phi_1 = 0.372\psi_1 + 0.602\psi_2 + 0.602\psi_3 + 0.372\psi_4$

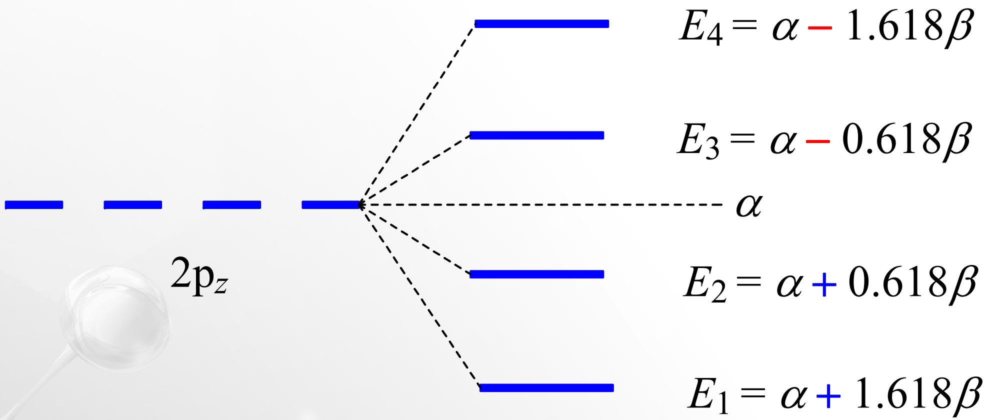
求解结果

$$\phi_1 = 0.372\,\psi_1 + 0.602\,\psi_2 + 0.602\,\psi_3 + 0.372\,\psi_4 \qquad E_1 = \alpha + 1.618\beta$$

$$\phi_2 = 0.602\,\psi_1 + 0.372\,\psi_2 - 0.372\,\psi_3 - 0.602\,\psi_4 \qquad E_2 = \alpha + 0.618\beta$$

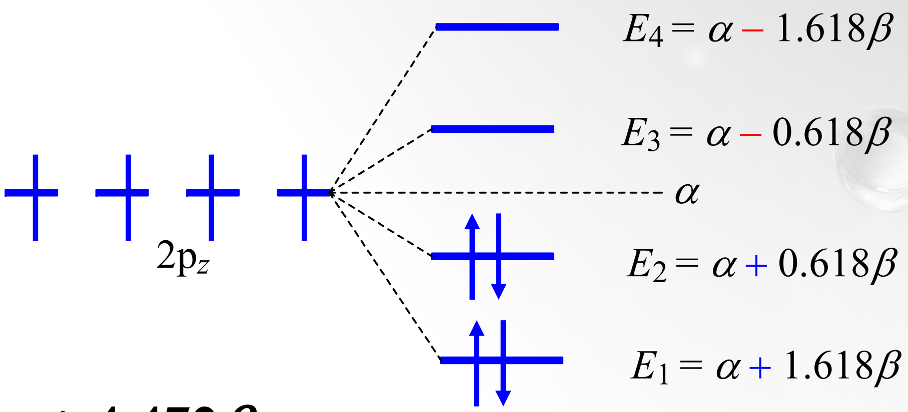
$$\phi_3 = 0.602\,\psi_1 - 0.372\,\psi_2 - 0.372\,\psi_3 + 0.602\,\psi 4 \qquad E_3 = \alpha - 0.618\beta$$

$$\phi_4 = 0.372\,\psi_1 - 0.602\,\psi_2 + 0.602\,\psi_3 - 0.372\,\psi 4 \qquad E_4 = \alpha - 1.618\beta$$



解的讨论

电子组态为$\phi_1^2\phi_2^2$



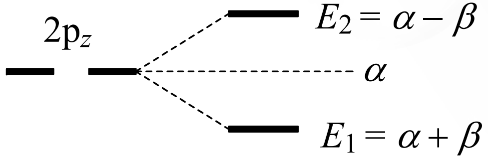
离域π键的总能量

$$E_{D\pi} = 2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4.472\beta$$

离域π键键能

$$E_{\pi} = 4\alpha - (4\alpha + 4.472\beta) = -4.472\beta$$

定域π键　　$E_{L\pi} = 4(\alpha + \beta)$



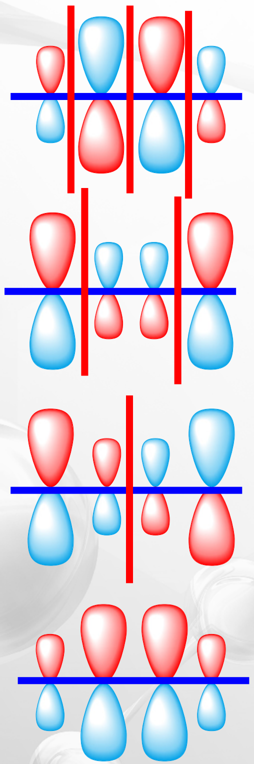
乙烯

离域能(Delocalization Energy)

$$E_D = E_{L\pi} - E_{D\pi} = -0.472\beta$$

分子轨道
波函数图形

$$\phi_1 = +0.372\psi_1 + 0.602\psi_2 + 0.602\psi_3 + 0.372\psi_4$$
$$\phi_2 = +0.602\psi_1 + 0.372\psi_2 - 0.372\psi_3 - 0.602\psi_4$$
$$\phi_3 = +0.602\psi_1 - 0.372\psi_2 - 0.372\psi_3 + 0.602\psi_4$$
$$\phi_4 = +0.372\psi_1 - 0.602\psi_2 + 0.602\psi_3 - 0.372\psi_4$$



ϕ_4 $E_4=\alpha - 1.618\beta$

ϕ_3 $E_3=\alpha - 0.618\beta$

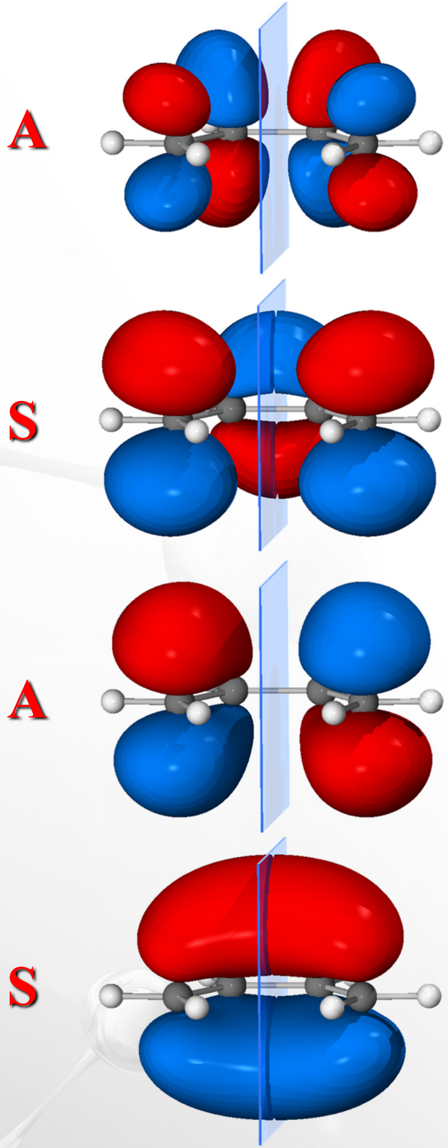
ϕ_2 $E_2=\alpha + 0.618\beta$

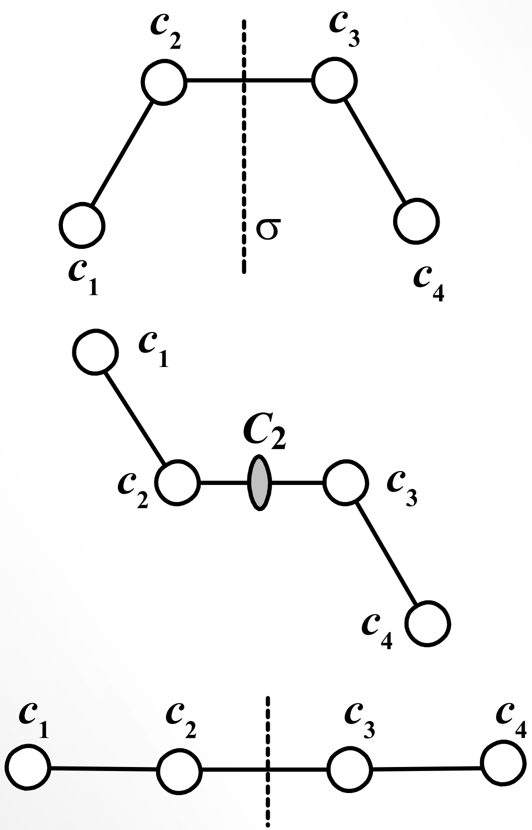
ϕ_1 $E_1=\alpha + 1.618\beta$

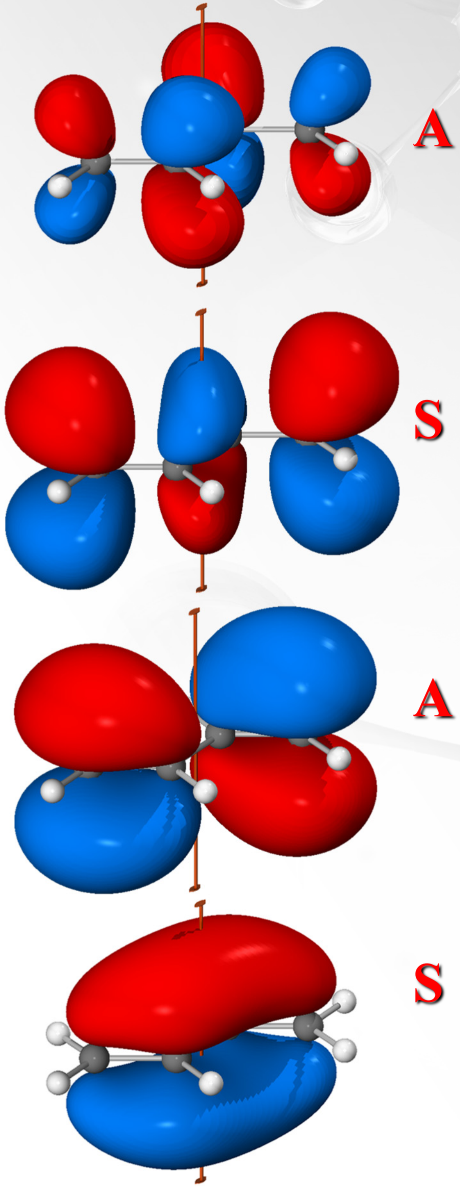
分子平面—节面—π分子轨道特点

垂直键轴节面越多，能量越高

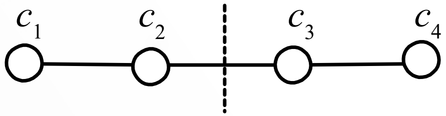
丁二烯
π分子轨道对称性







对称性解丁二烯



$$\begin{cases} c_1x+c_2=0 \\ c_1+c_2x+c_3=0 \\ c_2+c_3x+c_4=0 \\ c_3+c_4x=0 \end{cases}$$

S: $c_1 = c_4$; $c_2 = c_3$

$$\begin{cases} c_1x+c_2=0 \\ c_1+c_2(x+1)=0 \end{cases}$$

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

$x = -1.618$

$x = 0.618$

A: $c_1 = -c_4$; $c_2 = -c_3$

$$\begin{cases} c_1x+c_2=0 \\ c_1+c_2(x-1)=0 \end{cases}$$

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

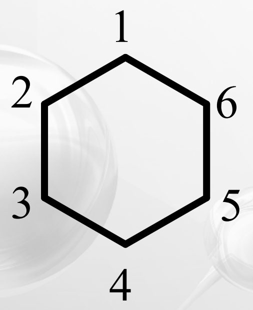
$x = -0.618$

$x = 1.618$

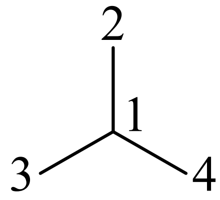
4.2.3 共轭烯烃久期行列式的规律

全部由C组成的共轭烯烃，从分子骨架直接写久期行列式

- ❑ 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A_{ii}为x，$x=(\alpha-E)/\beta$
- ❑ 若i, j两原子以π键键连，则A_{ij}及A_{ji}为1，其它元素均为0
- ❑ 久期行列式沿主对角线对称
- ❑ 同一分子，编号不同，久期行列式不同，但求解结果相同



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



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

4.2.4 直链多烯的HMO方法处理

由*n*个C原子形成的直链共轭体系π_n^n

$$D_n=\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & x \end{vmatrix} = x\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & x & 1 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & x & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & x & 1 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & x & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & x \end{vmatrix} = xD_{n-1}-D_{n-2}$$

$D_1 = x$

$D_2 = x^2-1$

$D_3 = xD_2-D_1 = x^3-2x$

$D_4 = xD_3-D_2 = x^4-3x^2-1$

……

$$x_k = 2\cos\frac{k\pi}{n+1}$$

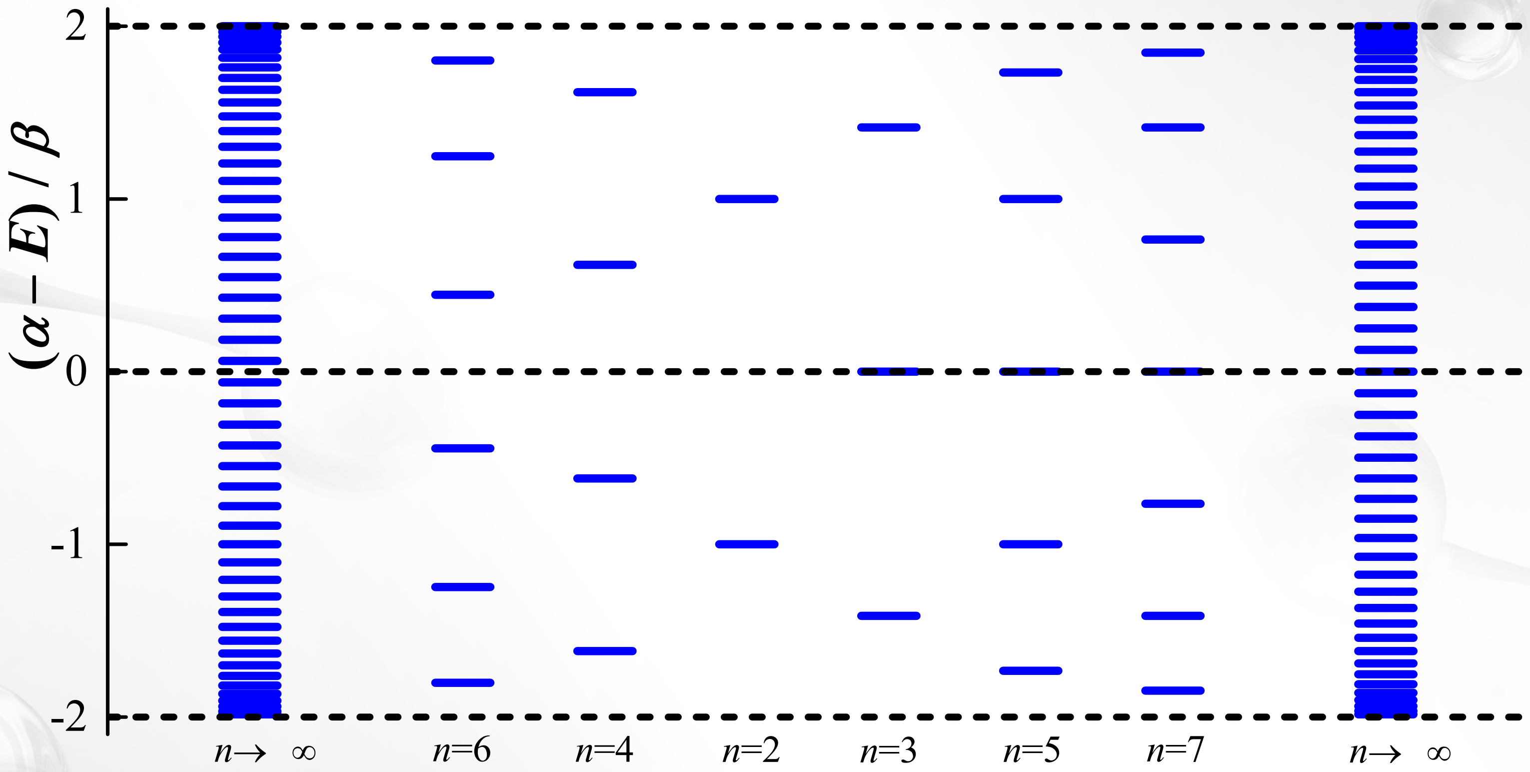
$$c_{ki} = \sqrt{\frac{2}{n+1}}\sin\left(\frac{ik\pi}{n+1}\right) \qquad k=1, 2, \ldots n$$

1. 各分子轨道能量公式：

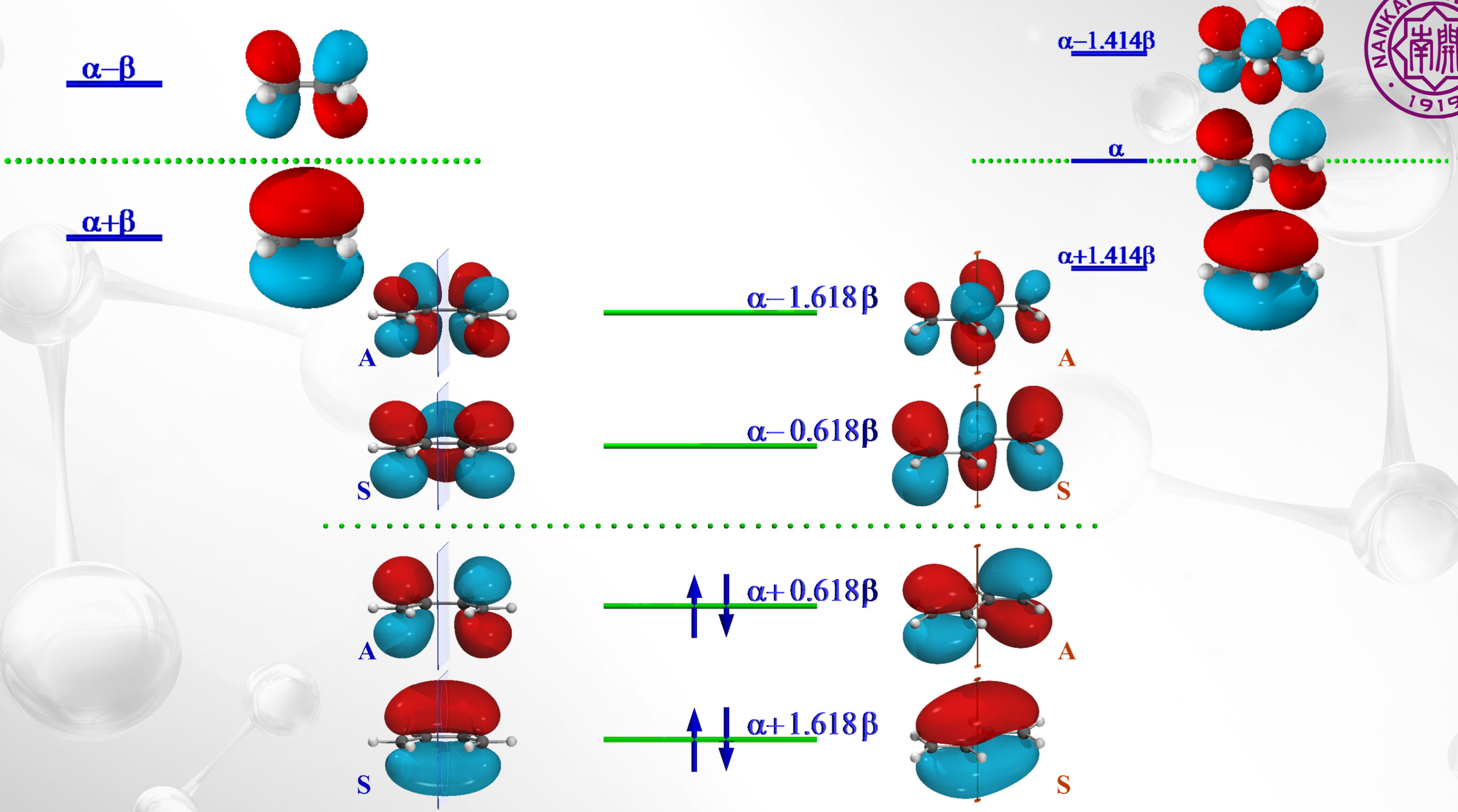
$$E_k = \alpha + 2\beta\cos\frac{k}{n+1}\pi \qquad k=1, 2, \ldots n$$

k = 1, 2, ...n分子轨道编号；n为参加共轭的原子轨道数目

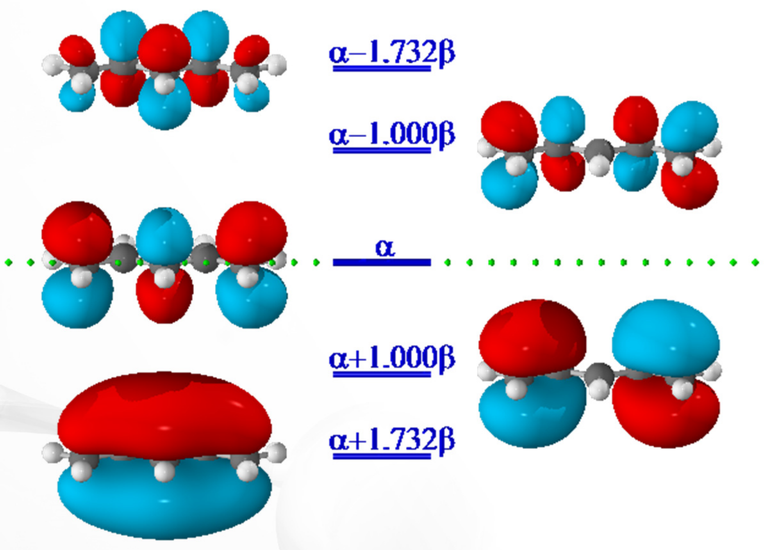
2. 能级分布图

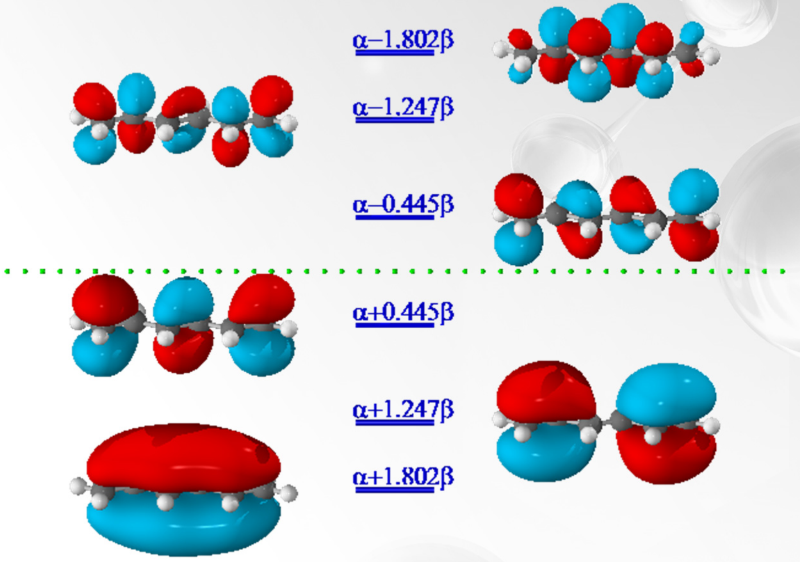


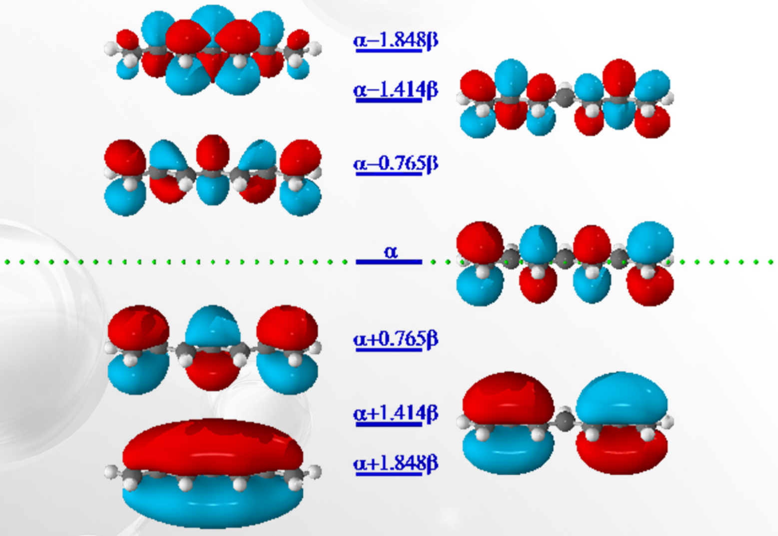
- 偶数个C原子，成键、反键能级在E=α上下对称分布
- 奇数个C原子，一个非键轨道，其它对称分布
- 能带宽度$\alpha+2\beta\sim\alpha-2\beta$

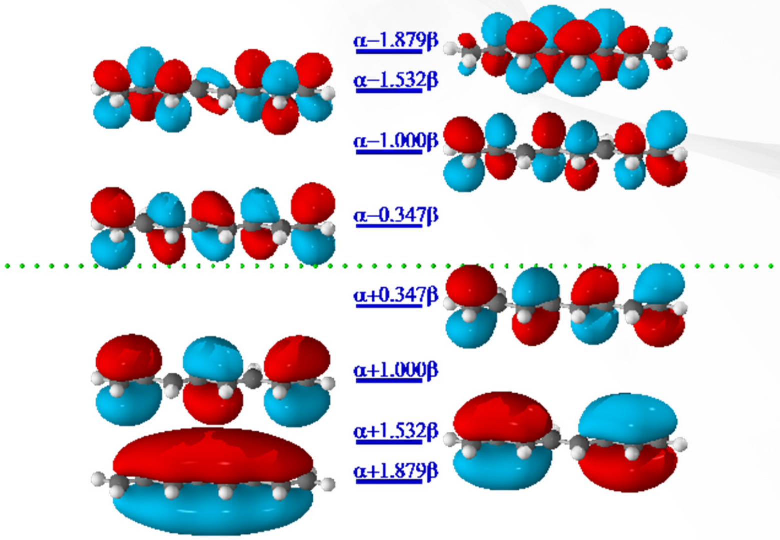


α−β
α+β
α−1.414β
α
α+1.414β
α−1.618β
α−0.618β
α+0.618β
α+1.618β
A
S
A
S
A
S
A
S


α−1.732β
α−1.000β
α
α+1.000β
α+1.732β


α−1.802β
α−1.247β
α−0.445β
α+0.445β
α+1.247β
α+1.802β

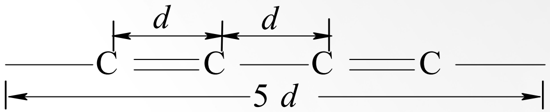

α−1.848β
α−1.414β
α−0.765β
α
α+0.765β
α+1.414β
α+1.848β


α−1.879β
α−1.532β
α−1.000β
α−0.347β
α+0.347β
α+1.000β
α+1.532β
α+1.879β

链烯烃波函数与自由电子模型 (FEMO)

共轭分子的链长 $l=(2k+1)d$

设d为单位长度1



由一维势箱可得丁二烯电子波函数 $$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{5}}\sin\frac{n\pi x}{5}$$

基态 $n=1$

$$x(C_1)=1d \qquad \psi_1(C_1)=\sqrt{2/5}\sin(\pi/5)=0.372$$

$$x(C_2)=2d \qquad \psi_1(C_2)=\sqrt{2/5}\sin(2\pi/5)=0.602$$

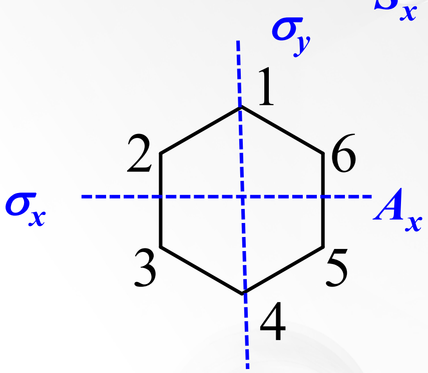
$$x(C_3)=3d \qquad \psi_1(C_3)=\sqrt{2/5}\sin(3\pi/5)=0.602$$

$$x(C_4)=4d \qquad \psi_1(C_4)=\sqrt{2/5}\sin(4\pi/5)=0.372$$

C原子所在位置的波函数值既为HMO中该原子系数

4.2.5 利用对称性简化苯的HMO方法处理

$$
\begin{cases}
c_1 x + c_2 + c_6 = 0 \\
c_1 + c_2 x + c_3 = 0 \\
c_2 + c_3 x + c_4 = 0 \\
c_3 + c_4 x + c_5 = 0 \\
c_4 + c_5 x + c_6 = 0 \\
c_1 + c_5 + c_6 x = 0
\end{cases}
$$



S_x: $c_1 = c_4$, $c_2 = c_3$, $c_5 = c_6$

A_x: $c_1 = -c_4$, $c_2 = -c_3$, $c_5 = -c_6$

S_y: $c_2 = c_6$, $c_3 = c_5$

A_y: $c_2 = -c_6$, $c_3 = -c_5$, $c_1 = c_4 = 0$

S_xS_y $\quad c_1 = c_4$, $c_2 = c_3 = c_5 = c_6$ $\Rightarrow$
$$
\begin{cases}
c_1 x + 2c_2 = 0 \\
c_1 + c_2(x+1) = 0
\end{cases}
$$

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} x & 2 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = x^2 + x - 2 = 0 \qquad x = -2 \text{ 或 } x = 1$$

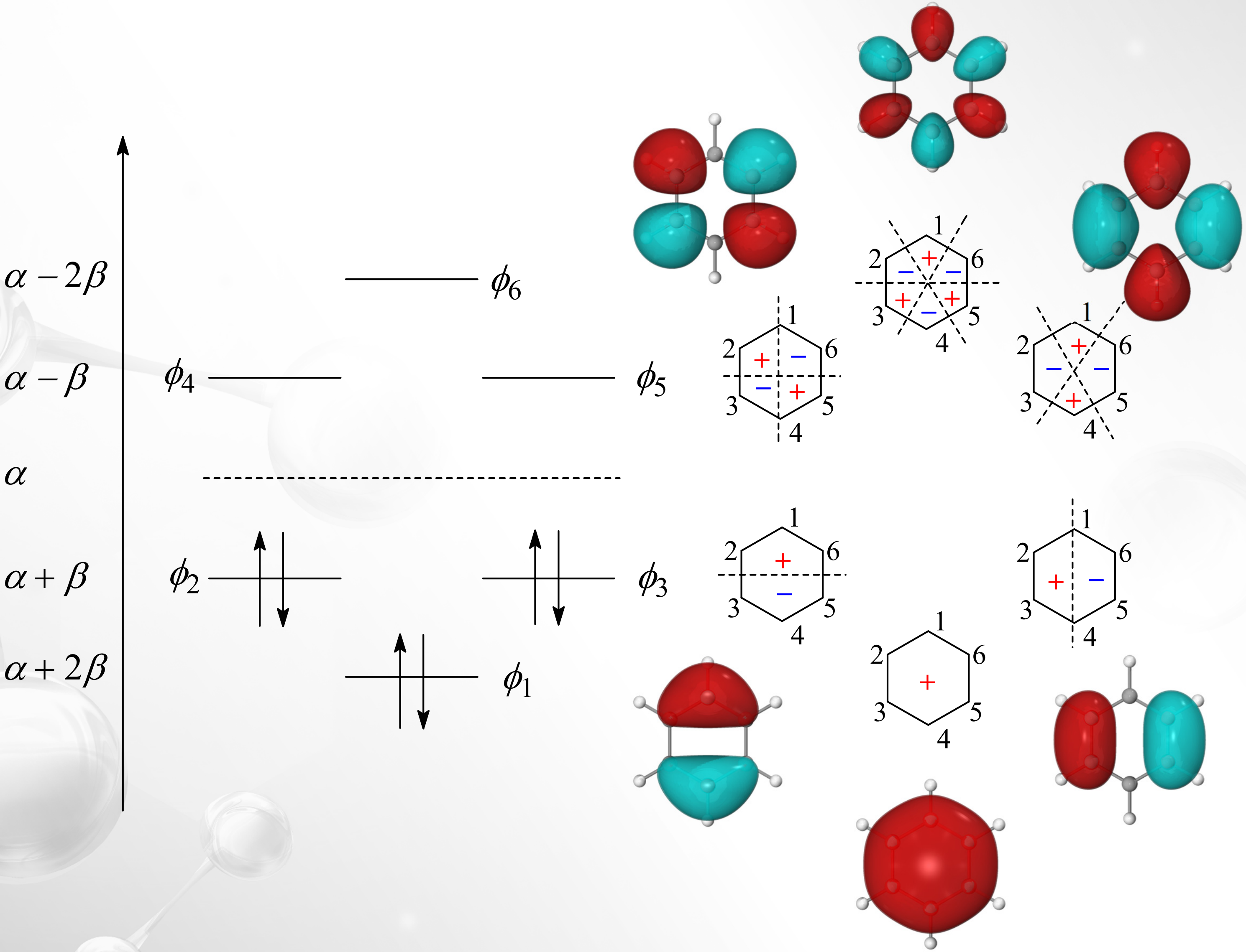
S_xA_y: $c_1 = c_4 = 0$, $c_2 = c_3 = -c_5 = -c_6$ $\Rightarrow$ $x + 1 = 0 \quad x = -1$

A_xS_y: $c_1 = -c_4$
$c_2 = -c_3 = -c_5 = c_6$ $\Rightarrow$ $\begin{vmatrix} x & 2 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0$ $x = -1$, $x = 2$

A_xA_y: $c_1 = c_4 = 0$
$c_2 = -c_3 = c_5 = -c_6$ $\Rightarrow$ $x - 1 = 0$ $x = 1$

苯π分子轨道能级及波函数

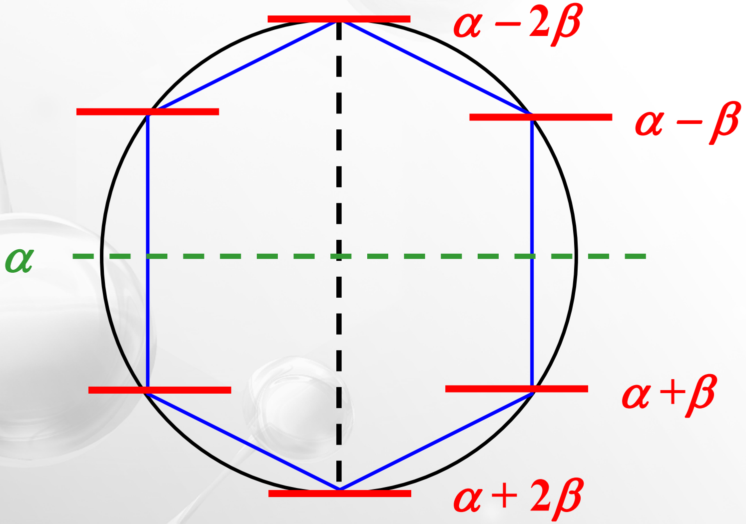
S_xS_y	$\phi_1 = \sqrt{1/6}(\psi_1+\psi_2+\psi_3+\psi_4+\psi_5+\psi_6)$	$E_1 = \alpha + 2\beta$
A_xS_y	$\phi_2 = \sqrt{1/12}(2\psi_1+\psi_2-\psi_3-2\psi_4-\psi_5+\psi_6)$	$E_2 = \alpha + \beta$
S_xA_y	$\phi_3 = \frac{1}{2}(\psi_2+\psi_3-\psi_5-\psi_6)$	$E_3 = \alpha + \beta$
A_xA_y	$\phi_4 = \frac{1}{2}(\psi_2-\psi_3+\psi_5-\psi_6)$	$E_4 = \alpha - \beta$
S_xS_y	$\phi_5 = \sqrt{1/12}(2\psi_1-\psi_2-\psi_3+2\psi_4-\psi_5-\psi_6)$	$E_5 = \alpha - \beta$
A_xS_y	$\phi_1 = \sqrt{1/6}(\psi_1-\psi_2+\psi_3-\psi_4+\psi_5-\psi_6)$	$E_6 = \alpha - 2\beta$



$\alpha-2\beta$
ϕ_6
$\alpha-\beta$
ϕ_4
ϕ_5
α
$\alpha+\beta$
ϕ_2
ϕ_3
$\alpha+2\beta$
ϕ_1

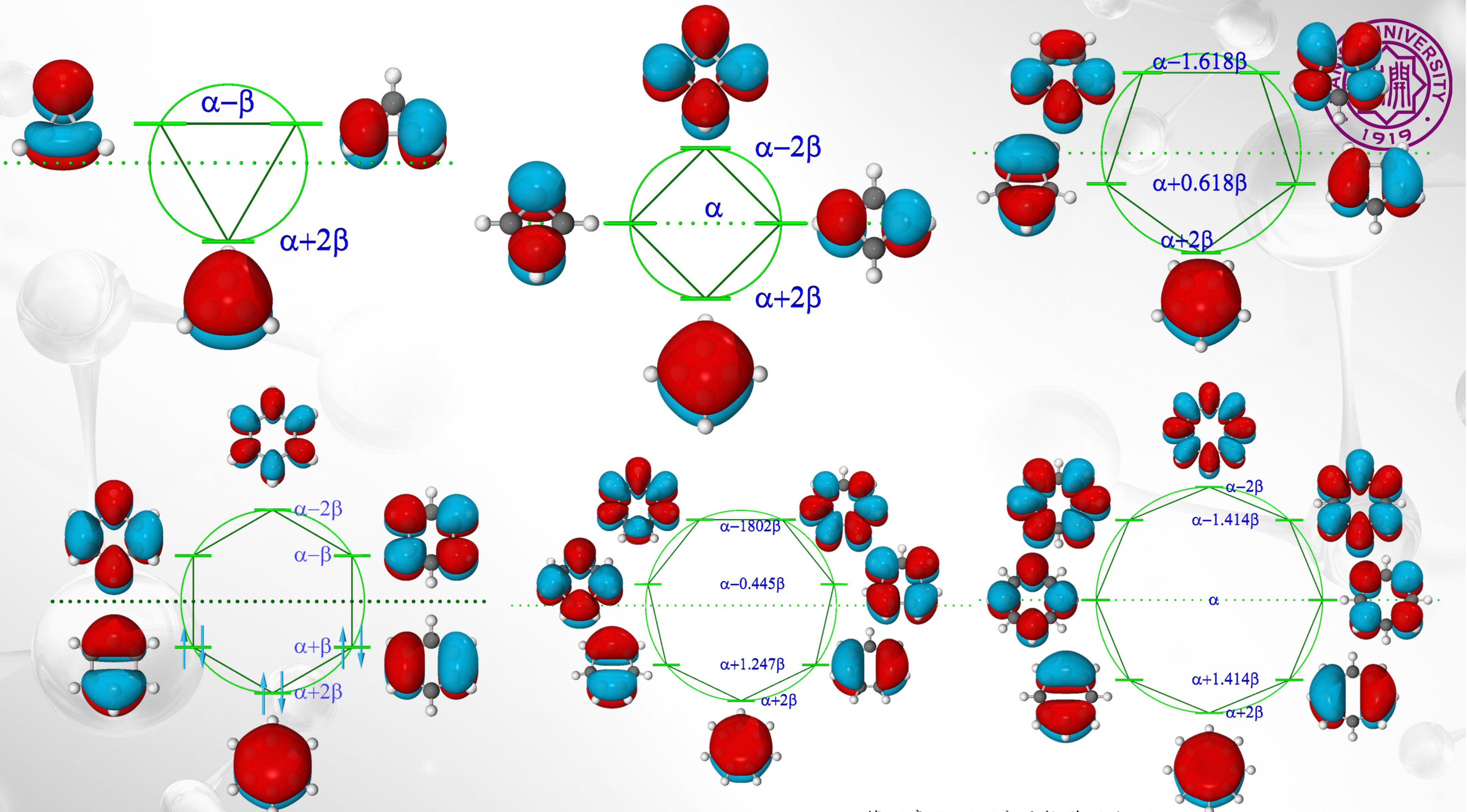
4.2.6 单环共轭体系的HMO方法处理

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \cdots & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & \cdots & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad E_k = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{2k\pi}{n}\right) \quad k = 0, 1, 2, ..., n-1$$

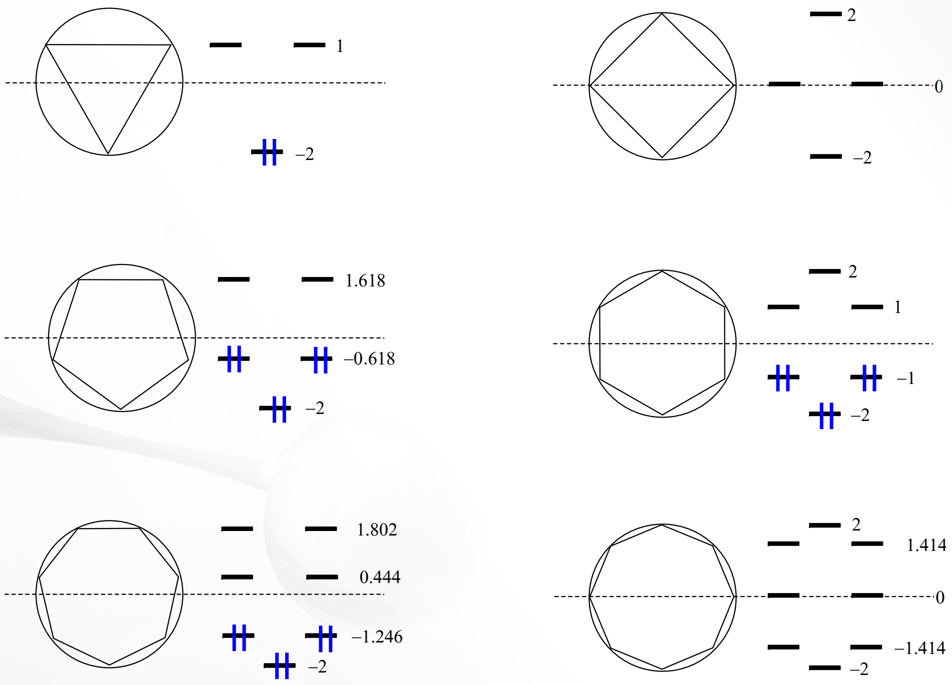


单环共轭体系能级可用一简单几何图形表示：

- 以|2β|为半径作一个圆，令过圆心的水平线 $E=\alpha$，
- 过圆心作一垂线表能级坐标
- 作圆的内接正多边形，(其中一个顶点放在圆的最低点)
- 内接多边形各顶点在能级坐标上的投影代表各分子轨道能级的高低大小



α−β
α+2β
α−2β
α
α+2β
α−1.618β
α+0.618β
α+2β
α−2β
α−β
α+β
α+2β
α−1802β
α−0.445β
α+1.247β
α+2β
α−2β
α−1.414β
α
α+1.414β
α+2β

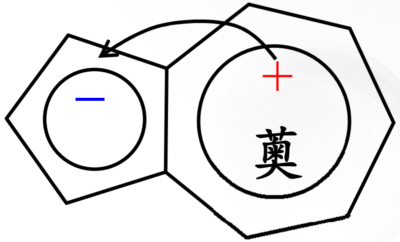


环丙烯阳离子π_3^{2}

苯π_6^{6}

环戊二烯阴离子π_5^{6}

环庚三烯阳离子π_7^{6}



- ❑ n为偶数，能级对称分布，除最低和最高均为二重简并，n=4N+2，无非键轨道，n=4N，有一对非键轨道；
- ❑ n为奇数，除最低能级外均为二重简并，n=4N+1，成键轨道比反键多一个，易形成负离子；n = 4N+3，成键比反键少一个，易形成正离子；
- ❑ 由于最低能级为非简并能级，其上一般均为二重简并的能级，因此要得到稳定的结构，填充电子数目需满足4N+2，这就是**Hückel的4n+2规则**

4.2.7 含杂原子的共轭体系

$$\begin{cases} H_{XX} = \alpha_{XX} = \alpha + \delta_{XX}\beta \\ H_{cX} = \beta_{C\text{-}X} = \eta_X\beta \end{cases}$$

例：氯乙烯分子，$\delta_{Cl} = 1.8$，$\eta_{Cl} = 0.8$，计算氯乙烯分子的π分子轨道和能级

$$\begin{vmatrix} \alpha_{Cl} - E & \beta_{C\text{-}Cl} & 0 \\ \beta_{C\text{-}Cl} & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha + \delta_{Cl}\beta - E & \eta_{Cl}\beta & 0 \\ \eta_{Cl}\beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} x + \delta_{Cl} & \eta_{Cl} & 0 \\ \eta_{Cl} & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x^3 + 1.8x^2 - 1.64x - 1.8 = 0$$

$$x_1 = -2.174,\ x_2 = -0.742,\ x_3 = -1.116$$

$$E_1 = \alpha + 2.174\beta \qquad \phi_1 = 0.889\psi_1 + 0.415\psi_2 + 0.191\psi_3$$

$$E_2 = \alpha + 0.742\beta \qquad \phi_2 = 0.410\psi_1 - 0.543\psi_2 - 0.732\psi_3$$

$$E_3 = \alpha - 1.116\beta \qquad \phi_3 = 0.200\psi_1 - 0.730\psi_2 + 0.654\psi_3$$

§4.3 电荷密度、键级、自由价和分子图

布居分析(Population Analysis)

4.3.1 电荷密度

HMO分子轨道波函数的通式：

$$\phi_i = c_{i1}\psi_1 + c_{i2}\psi_2 + \cdots + c_{in}\psi_n$$

原子轨道前系数的平方c_{ik}^2表示第k个原子轨道对分子轨道的贡献，或者说**电子出现在该原子附近的概率**。

丁二烯　ϕ_1=**0.372**ψ_1+0.602ψ_2+0.602ψ_3+0.372ψ_4

如ϕ_1分子轨道中有一个电子，电子出现在原子轨道ψ_1的概率为**0.372^2**，也可说，原子1分得的电荷为**0.372^2**

例：求丁二烯基态各碳原子上π电荷密度

丁二烯基态：$\phi_1^2\phi_2^2$

$$\phi_1=0.372\psi_1+0.602\psi_2+0.602\psi_3+0.372\psi_4$$

$$\phi_2=0.602\psi_1+0.372\psi_2-0.372\psi_3-0.602\psi_4$$

原子1上(π)电荷密度：

$$q_1=2\times0.372^2+2\times0.602^2=1.00$$

同理求得：$q_2=q_3=q_4=1.00$

注：各原子电荷密度之和=分子的总π电子个数

- **电荷密度：** 第k个原子附近的π电荷密度为各占有分子轨道上在该原子附近π电荷密度的总和，即各占有分子轨道中该原子轨道系数平方总和

$$q_k=\sum_{i=1}^{occ} m_i c_{ik}^2$$

m_i表示在第i个分子轨道中的电子数

例：富烯各碳原子上π电荷密度

$$\phi_1 = 0.247\,\psi_1 + 0.523\,\psi_2 + 0.429\,\psi_3 + 0.385\,\psi_4 + 0.385\,\psi_5 + 0.429\,\psi_6$$

$$\phi_2 = 0.5\,\psi_1 + 0.5\,\psi_2 - 0.5\,\psi_4 - 0.5\,\psi_5$$

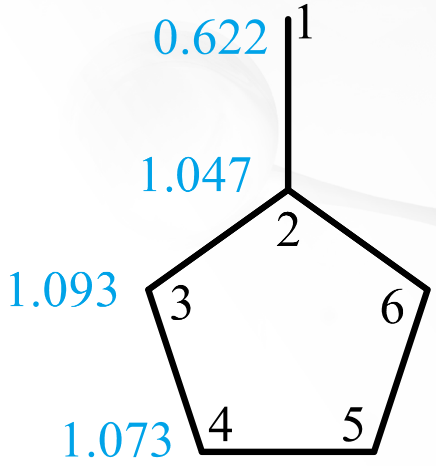
$$\phi_3 = 0.602\,\psi_3 + 0.372\,\psi_4 - 0.372\,\psi_5 - 0.602\,\psi_6$$

$$q_1 = 2\times0.247^2 + 2\times0.5^2 = 0.622$$

$$q_2 = 2\times0.523^2 + 2\times0.5^2 = 1.047$$

$$q_3 = q_6 = 2\times0.429^2 + 2\times0.602^2 = 1.093$$

$$q_4 = q_5 = 2\times0.385^2 + 2\times0.5^2 + 2\times0.372^2 = 1.073$$



4.3.2 键级

例：求丁二烯的π键键级

丁二烯基态： $\phi_1^2\phi_2^2$

$$\phi_1 = 0.372\psi_1 + 0.602\psi_2 + 0.602\psi_3 + 0.372\psi_4$$
$$\phi_2 = 0.602\psi_1 + 0.372\psi_2 - 0.372\psi_3 - 0.602\psi_4$$

如ϕ_1中一个电子对1，2两原子间提供的π键级为：**0.372*0.602 = 0.224**

基态： $\phi_1^2\phi_2^2$

$P_{12}=2(c_{11}c_{12}+c_{21}c_{22})=2(0.372\times0.602+0.602\times0.372)=0.896$

$P_{23}=2(c_{12}c_{13}+c_{22}c_{23})=0.448$

$P_{34}=P_{12}=0.896$

原子间π**键键级**为各占有分子轨道中两原子轨道前系数乘积

$$\boxed{P_{ij}=\sum_{k}^{occ} n_k c_{ki} c_{kj}}$$

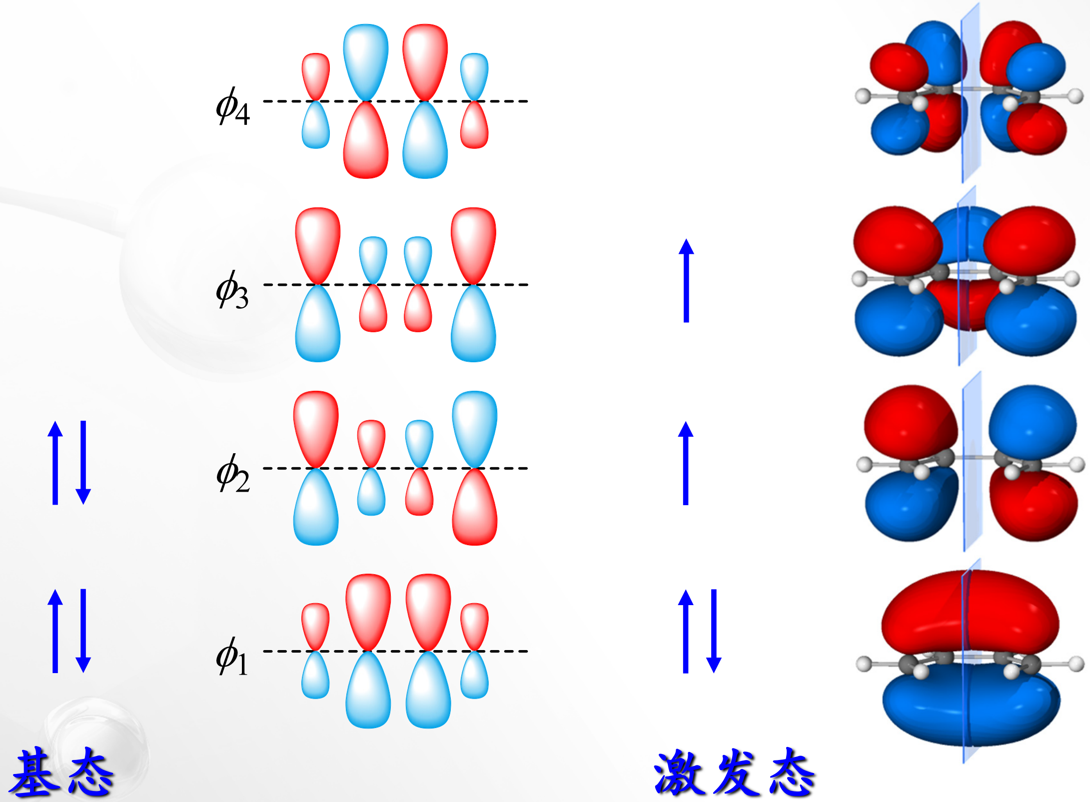
n_k为k分子轨道上π**电子数**

c_{ki}为k分子轨道上i原子轨道前的**系数**

σ键键级为1

不相邻原子间键级为0

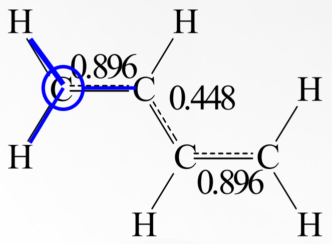
不计算能否看出丁二烯激发态组态$\phi_1^2\phi_2^1\phi_3^1$ 与基态$\phi_1^2\phi_2^2$相比键级和键长有什么变化？



4.3.3 自由价

1. 成键度：分子中*i*原子与周围相键连原子间的键级总和叫成键度(σ, π都包括)

$$N_i = \sum_j P_{ij}(\sigma\pi)$$ ***j*原子与*i*原子相连**

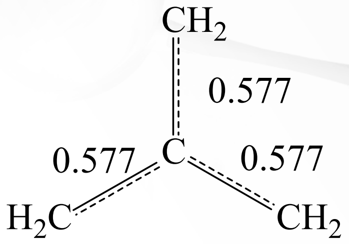


例：丁二烯中第1个原子的总成键度

$$N_1 = \underset{\sigma}{3} + \underset{\pi}{0.896} = 3.896$$

C最大成键度(N_{max})取自三亚甲基甲基中心C原子

$$N_{max} = 0.577\times3 + 3 = 4.732$$



2. 自由价：$F_i = N_{max} - N_i$

对丁二烯： $F_1 = 4.732 - 3.896 = 0.836$

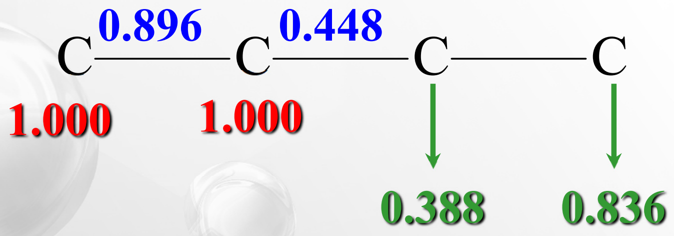
$$F_2 = 4.732 - (3 + 0.896 + 0.448) = 0.388$$

$$F_3 = F_2 = 0.388 \qquad F_4 = F_1 = 0.836$$

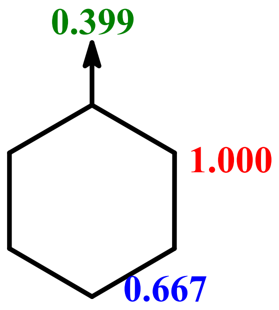
4.3.4 分子图及应用

将HMO计算得到的电荷密度、键级和自由价以一定的规则标记在分子骨架上，就得到分子图，它可用来指示分子的性质和反应性能

- ❑ 各原子位置上的数字表示原子π电荷密度
- ❑ 键级(一般为π键级)记在原子间的联线上
- ❑ 在各原子位置上箭头所指的数字为自由价
- ❑ 当分子具有对称性时，只需标出部分代表性的数字，其余部分通过对称性来确定



丁二烯分子图



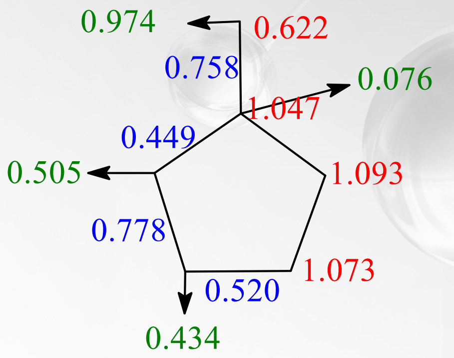
苯分子图

分子图的应用

- 估计分子极性和计算偶极大小

  从分子图中电荷密度，结合分子几何构型的对称性，可以估计分子极性及计算其偶极矩

例：富烯



富烯分子图

- 可以估计键长、键强度(相邻原子间键级越大，键越强，键长愈短)

例：丁二烯激发态组态为$\phi_1^2\phi_2^1\phi_3^1$

1-2，3-4键长变长，2-3间键长变短

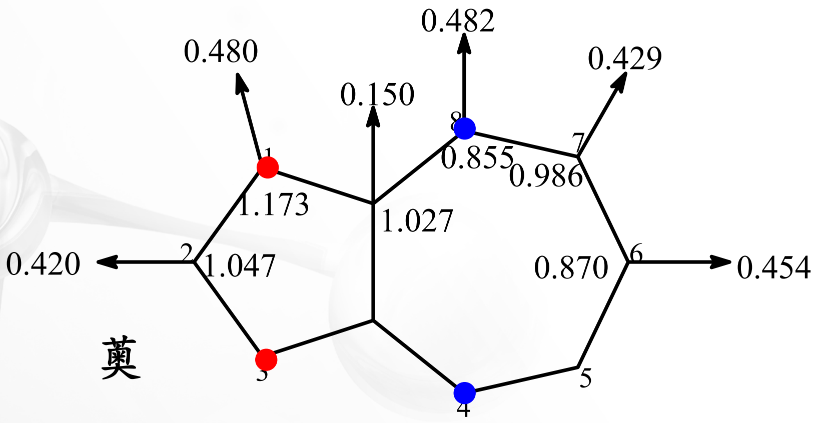
激发态键级

C—C—C—C
0.447 0.724 0.447

C—C—C—C
0.894 0.447 0.894

基态键级

□ 可判断分子的静态化学活性



薁

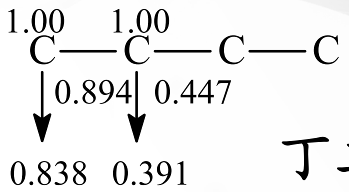
- 亲电集团(如NO_2^+)在电荷密度最大处
- 亲核集团(如CN^-)在电荷密度最小处
- 自由基在自由价最大处
- 如果各处电荷密度相等，无论亲电亲核都发生在自由价最大处

1,3位最易进行亲电取代;

4,8位最易进行亲核取代;

除9,10桥位外,均可进行自由基取代反应

1,4加成



丁二烯

§4.4 分子轨道对称性守恒原理*

分子轨道对称性对化学反应进行的难易程度及产物的构型有决定作用

4.4.1 前线轨道理论

1951年福井谦一提出：分子在进行化学反应时，分子轨道发生相互作用，其中前线轨道(Frontier Orbital)起决定作用，反应能否进行，反应的条件和方式取决于前线轨道对称性是否匹配

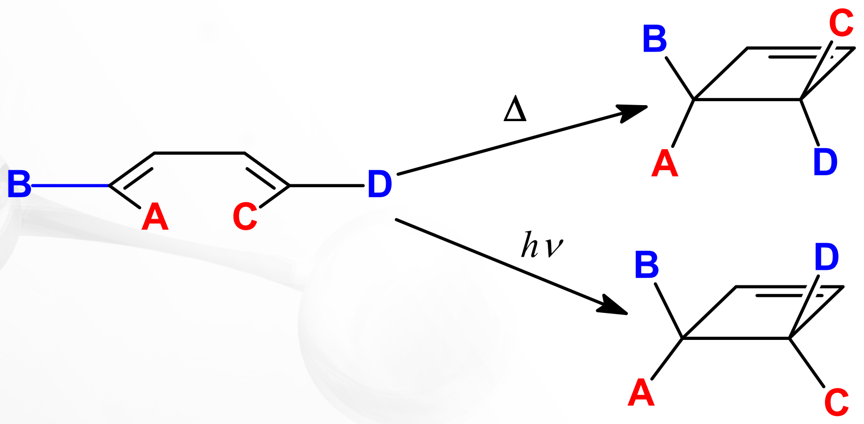
- 分子间反应起决定作用的是前线轨道间的相互作用，电子在反应分子间由HOMO转移到另一个分子的LUMO。对分子内反应，可把分子分为两部分，一部分的HOMO与另一部分LUMO相互作用，两部分界面应横跨新键形成之处。若轨道只有一个电子占据，则称作单占轨道SMO，它即可当HOMO，也可当LUMO

- 为使HOMO与LUMO相互作用最大，两个轨道应满足**对称性匹配的条件和能量近似**的条件，这样才能形成最大的重叠以达到新的分子轨道形成时能量最大的降低，相互作用的HOMO和LUMO的能量差应在6 eV以内

- 若反应过程中HOMO和LUMO均为成键轨道，则HOMO必对应于键的开裂，LUMO则必对应于键的形成；反之，若HOMO与LUMO均为反键轨道，则HOMO必对应于键的形成，LUMO则必对应于键的开裂

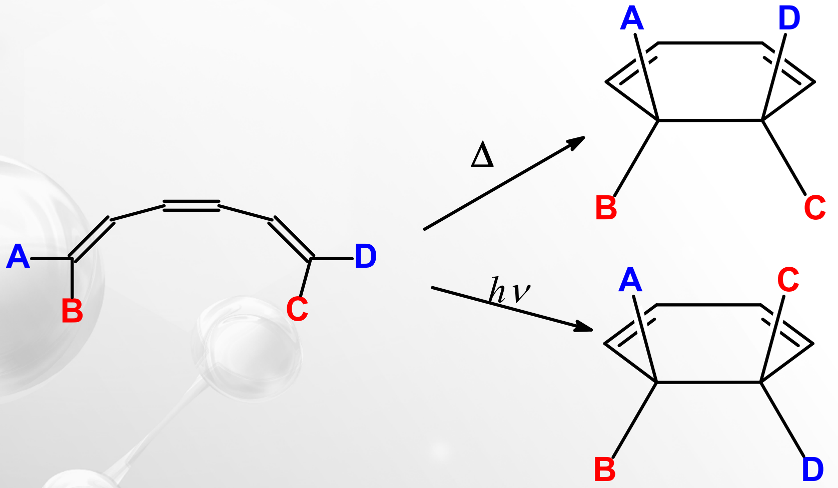
- 符合以上条件的反应是容许的，反之则是禁阻的(反应需要很高的活化能)

1. 直链多烯电环合反应的立体选择性



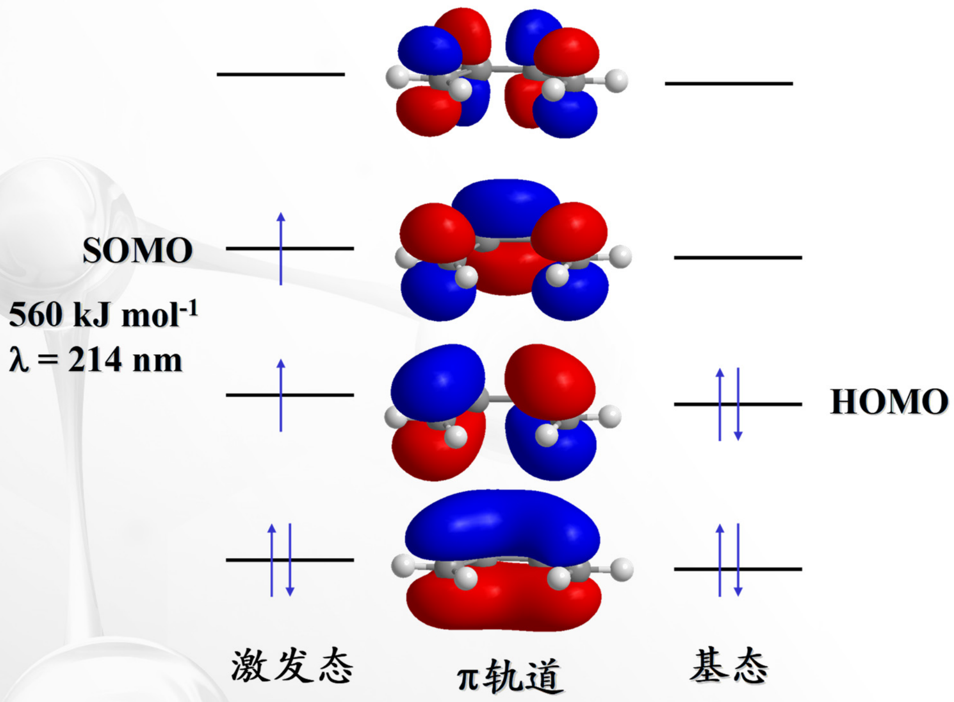
顺旋

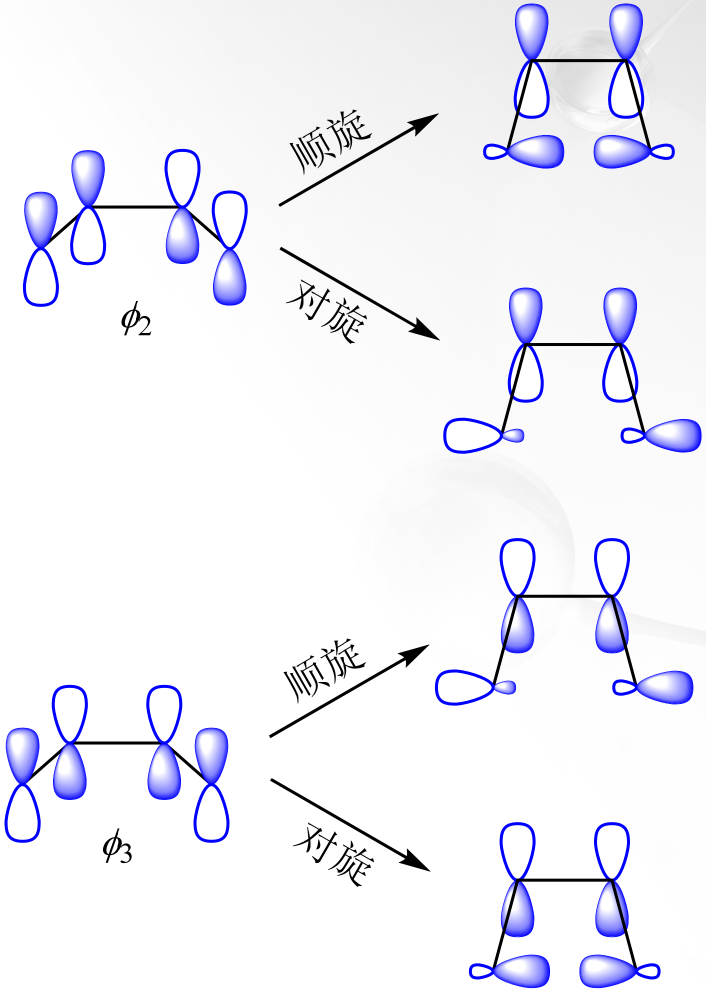
对旋

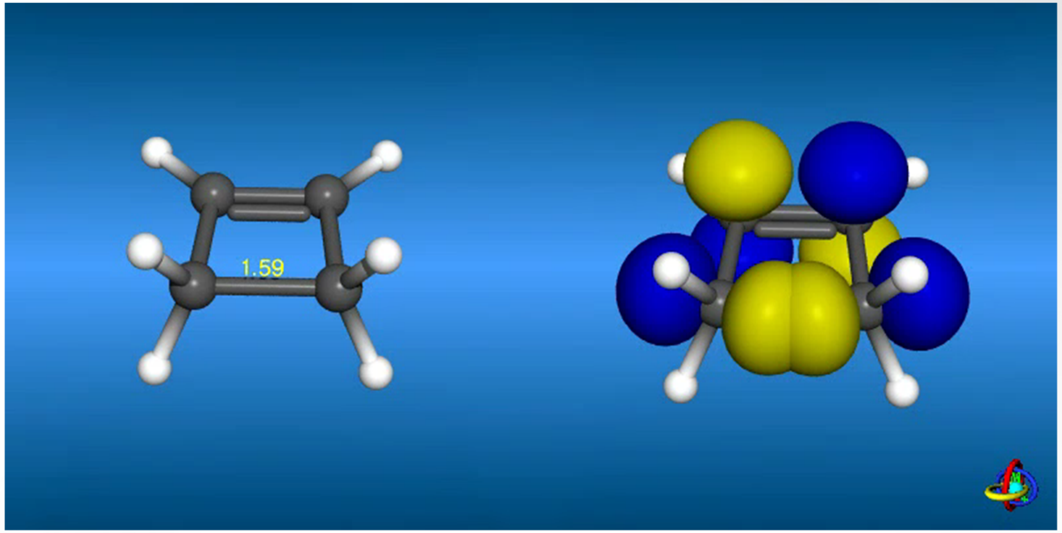


对旋

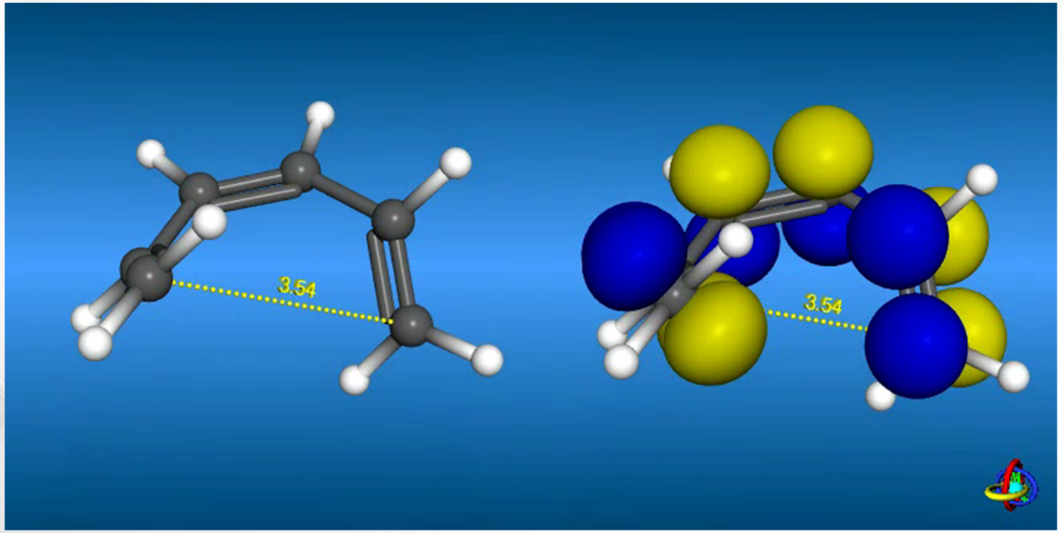
顺旋

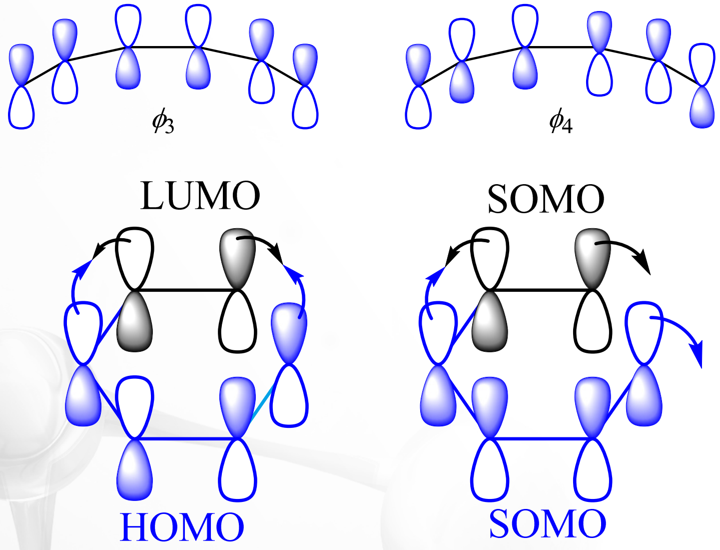

SOMO
560 kJ mol-1
λ = 214 nm
HOMO
激发态
π轨道
基态


顺旋
对旋
ϕ2
顺旋
对旋
ϕ3

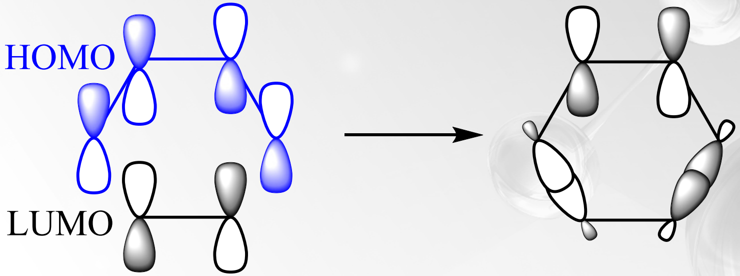


from http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immel/

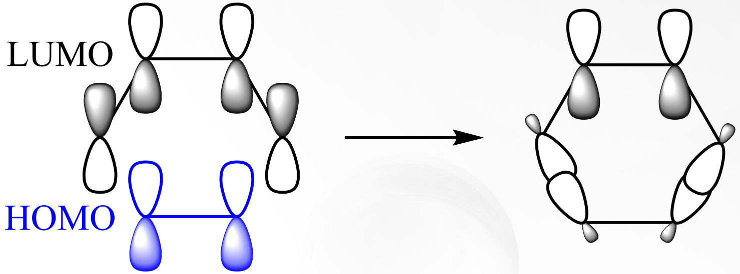


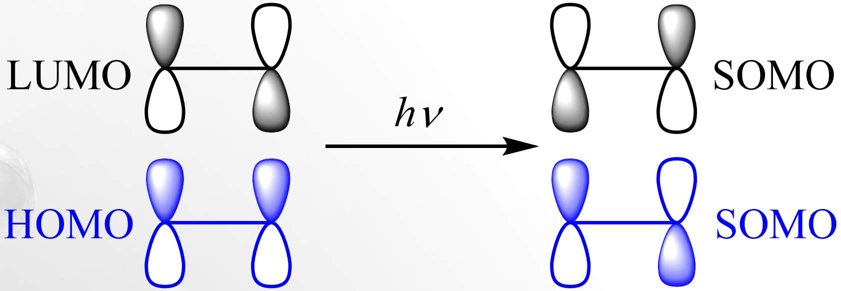


加热(基态)对旋
光照(激发态)顺旋
己三烯电环化



丁二烯与乙烯的环加成

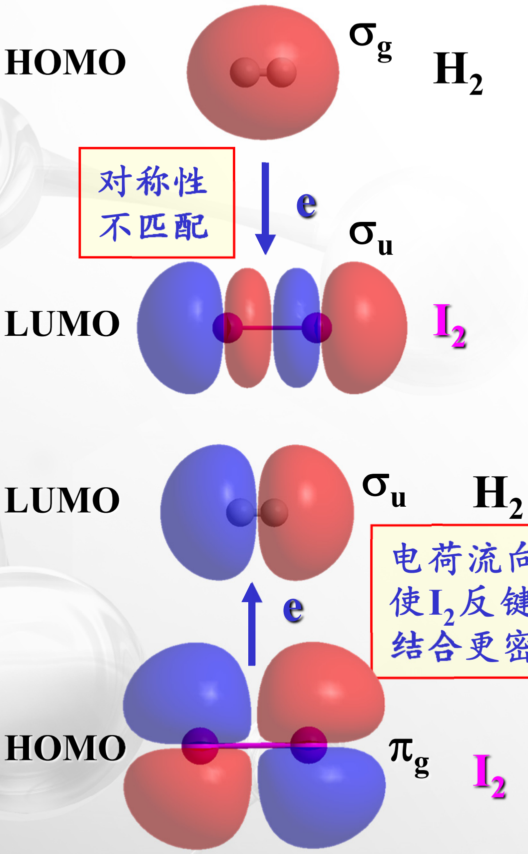




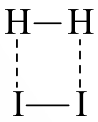
两分子乙烯的环加成

2. $H_2 + I_2$ 反应机理

是否一步协同反应？$H_2+I_2 \rightarrow 2HI$



对称性不匹配



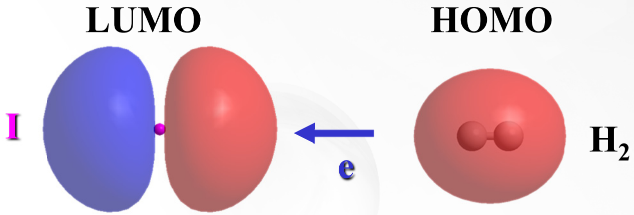
电荷流向不合理，结果使I_2反键π_g电子减少，结合更密不利于形成HI

前线轨道理论认为：

①两个分子反应，起决定作用的是前线轨道

②电子从一个分子的HOMO向另一个分子的LUMO转移须满足

- a. 能量近似(约6eV内)
- b. 对称性匹配，使之保持最大重叠
- c. 电子从电负性小的原子向电负性大的原子转移
- d. 电子转移结果，使旧键削弱，新键加强



对称性匹配，能量相近，电荷流向合理，结果使H_2成键电子减少

近期研究表明，机理按右图进行。并非双分子协同反应，也非三分子反应

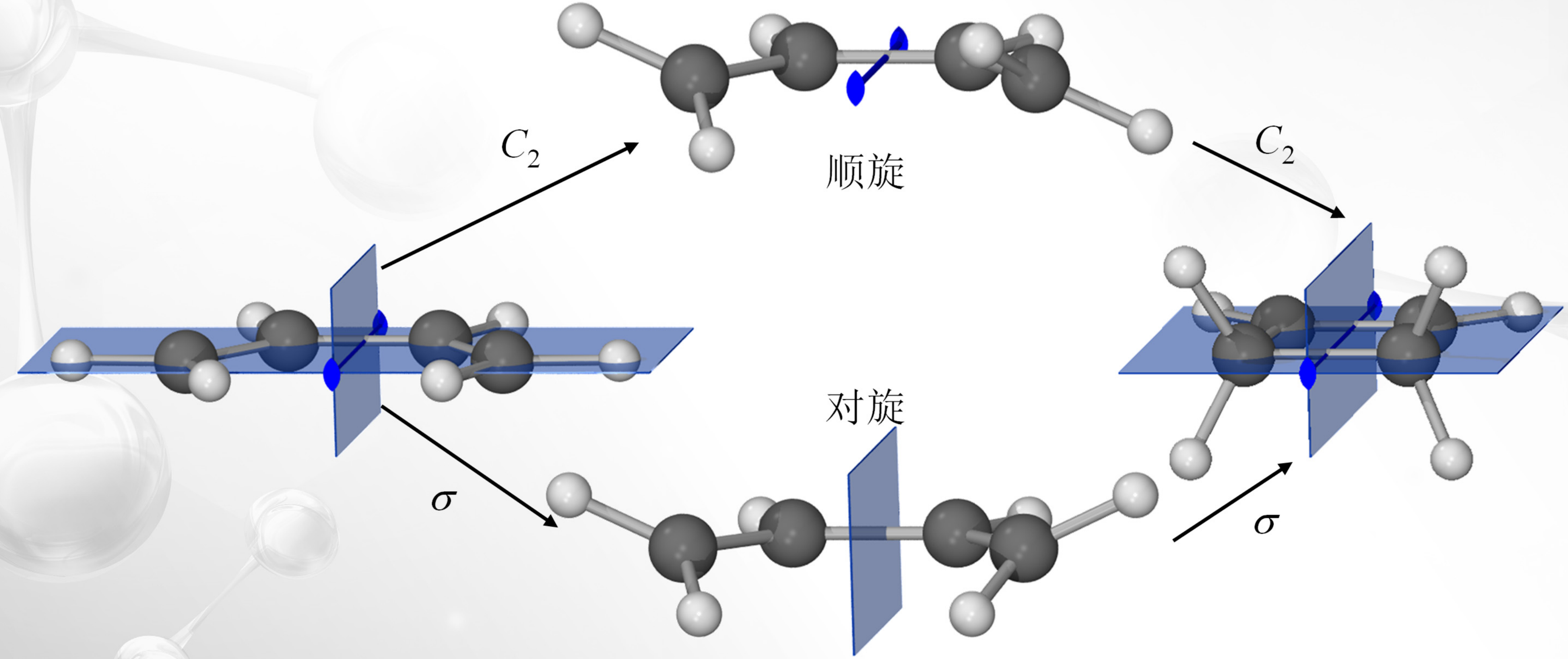
$$I_2 \rightleftharpoons 2I$$

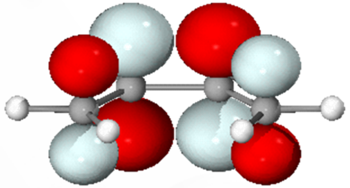
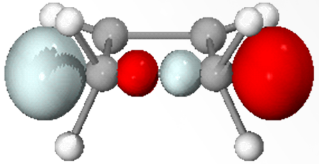
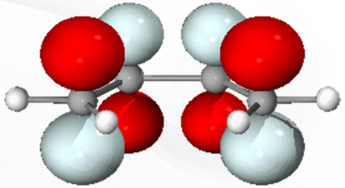
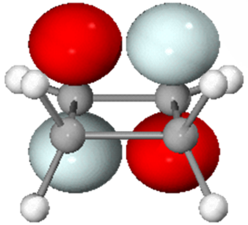
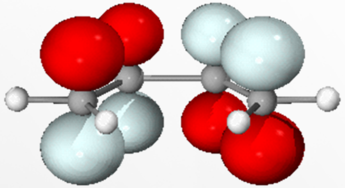
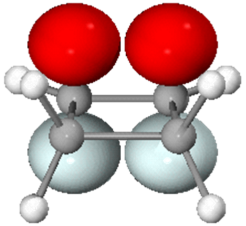
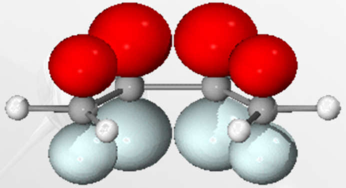
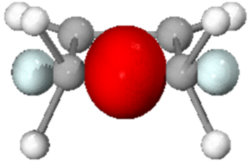
$$I + H_2 \rightleftharpoons IH_2$$

$$I + IH_2 \rightleftharpoons 2HI$$

4.4.2 分子轨道对称性守恒原理
(Theory of Conservation of Orbital Symmetry)

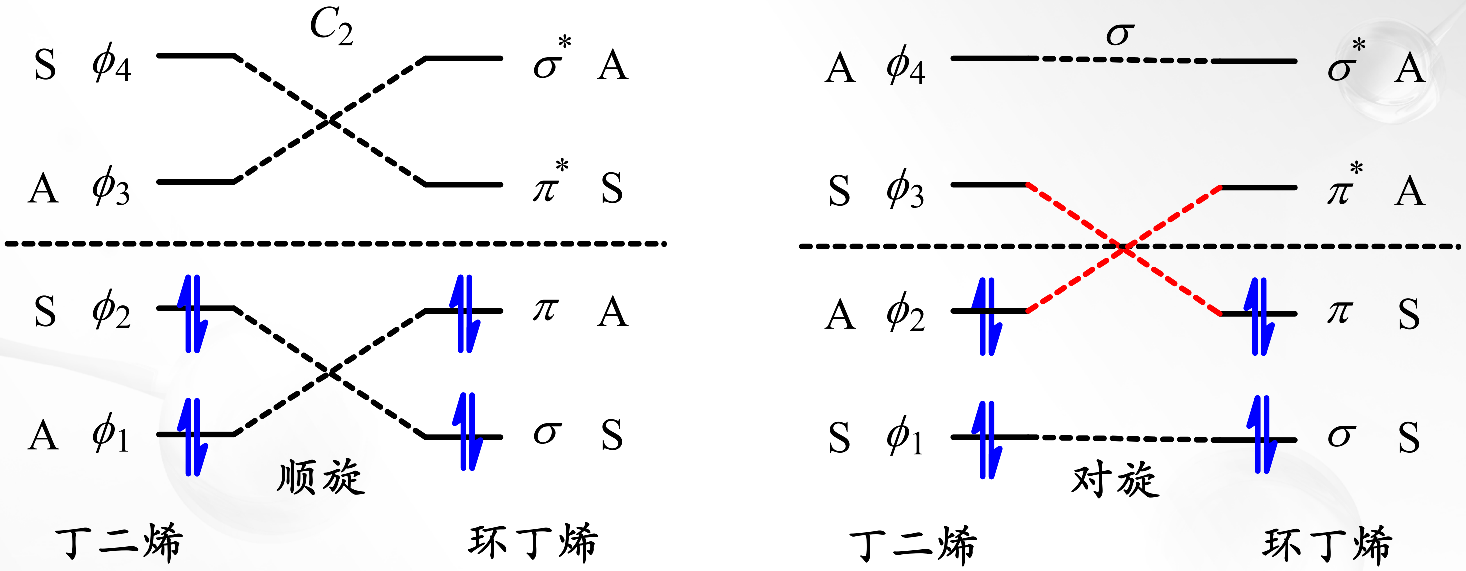
在反应物MO演变成产物MO的整个过程中**对称性守恒**



丁二烯分子轨道	对称性		环丁烯分子轨道	对称性	
	C_2	σ		C_2	σ
 ϕ_4	S	A	 σ^*	A	A
 ϕ_3	A	S	 π^*	S	A
 ϕ_2	S	A	 π	A	S
 ϕ_1	A	S	 σ	S	S

反应过程分子轨道变化关系用**能量相关图**表示：

- 反应物和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
- 若产物每个成键轨道都只和反应物的成键轨道相关联，则反应活化能低，易于反应，称**对称性允许**，一般加热就能实现反应
- 若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**对称性禁阻**，要实现这种反应，须把反应物激发到电子激发态



顺旋反应中，反应物的成键轨道只与产物的成键轨道相关，因此反应的活化能低，易于反应，一般加热就能实现反应

对旋反应中，反应物有一个成键轨道与产物的反键轨道相关，因此要用较高的能量的光照才能实现