

第四章 分子结构II 休克尔分子轨道理论

Hückel Molecular Orbital Theory



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

Hückel Molecular Orbital Method—HMO

1931年Hückel提出一种计算共轭体系π电子能量的简单方法

- 作为一种简单分子轨道理论，HMO极其粗略，但HMO计算简单，因此在历史发展中，它在定性和半定量解释共轭分子的结构和性质上取得了巨大的成功，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价值
- HMO可简单计算又可实际应用的，作为分子轨道理论教学的入门内容



Erich Hückel(1896-1980)



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

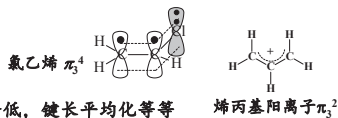
§ 4.1 共轭体系和共轭效应

4.1.1 共轭体系形成条件

- 原子共平面，且每个原子可提供一个相互平行的p轨道。p-p轨道之间能量相近，对称性相同，最大重叠形成共轭π键，叫大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— $m < 2n$

4.1.2 共轭体系分类

- 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 $m < n$



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

§ 4.2 休克尔分子轨道理论

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



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

2. Hückel基本假定

□ 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

□ 对三个积分的简化 $S_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases}$

$$H_{ii} = \alpha$$

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



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

数学基础: 行列式求值

$$\text{二阶} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}$$

$$\text{三阶} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}(a_{22}a_{33} - a_{23}a_{32}) + a_{12}(a_{23}a_{31} - a_{21}a_{33}) + a_{13}(a_{21}a_{32} - a_{22}a_{31})$$

$$\text{三阶} \begin{vmatrix} a_{11} & -a_{12} & -a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{13} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix}$$

A_{ij} 为余子式
 A'_{ij} 为代数余子式 $A'_{ij} = (-1)^{i+j} A_{ij}$



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

n阶行列式

$$A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \quad \text{按第一行展开}$$

$$= a_{11}A_{11} - a_{12}A_{12} + a_{13}A_{13} - \cdots + (-1)^{1+n} a_{1n}A_{1n}$$

$$= \sum_{i=1}^n (-1)^{1+i} a_{1i} A_{1i} = \sum_{i=1}^n a_{1i} A'_{1i}$$

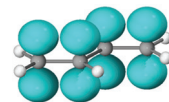
$$A = \sum_{j=1}^n (-1)^{1+j} a_{1j} A_{1j} = \sum_{j=1}^n a_{1j} A'_{1j} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad \text{按任意行展开}$$

$$= \sum_{i=1}^n (-1)^{i+1} a_{ij} A_{ij} = \sum_{i=1}^n a_{ij} A'_{ij} \quad (j=1, 2, \dots, n) \quad \text{按任意列展开}$$



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

4.2.2 用HMO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ψ₁、ψ₂、ψ₃和ψ₄，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:

$$\begin{cases} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) + c_3(H_{13} - ES_{13}) + c_4(H_{14} - ES_{14}) = 0 \\ c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) + c_3(H_{23} - ES_{23}) + c_4(H_{24} - ES_{24}) = 0 \\ c_1(H_{31} - ES_{31}) + c_2(H_{32} - ES_{32}) + c_3(H_{33} - ES_{33}) + c_4(H_{34} - ES_{34}) = 0 \\ c_1(H_{41} - ES_{41}) + c_2(H_{42} - ES_{42}) + c_3(H_{43} - ES_{43}) + c_4(H_{44} - ES_{44}) = 0 \end{cases}$$

休克尔假设 ↓ 化简

$$\begin{cases} c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - E) + c_3\beta = 0 \\ c_2\beta + c_3(\alpha - E) + c_4\beta = 0 \\ c_3\beta + c_4(\alpha - E) = 0 \end{cases}$$



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

两边同除 β \downarrow $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$

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

各原子轨道的系数有非零解的必要条件:

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

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

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

$$\text{能级: } E_1 = \alpha + 1.618\beta \quad (x_1 = -1.618)$$

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

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

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



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

将 $x_1 = -1.618$ 代入久期方程组得:

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

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

$$\text{得: } c_1 = 0.372$$

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

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

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

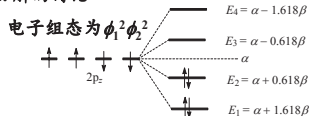
$$\phi_3 = 0.602\psi_1 - 0.372\psi_2 - 0.372\psi_3 + 0.602\psi_4 \quad E_3 = \alpha - 0.618\beta$$

$$\phi_4 = 0.372\psi_1 - 0.602\psi_2 + 0.602\psi_3 - 0.372\psi_4 \quad E_4 = \alpha - 1.618\beta$$



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

2. 解的讨论



离域 π 键的总能量为

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

离域 π 键能量

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

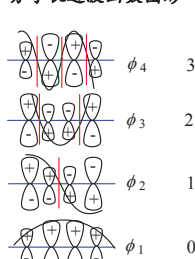
定域 π 键(不考虑离域, 两个乙烯)总能量

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

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

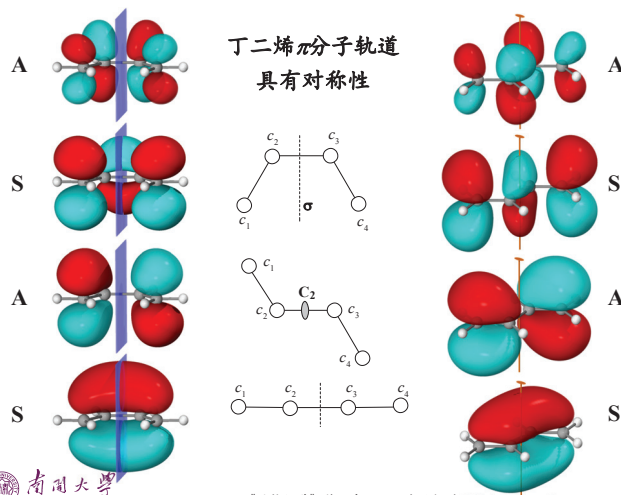


分子平面—节面
— π 分子轨道特点

垂直键轴节面越多, 能量越高

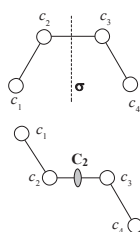


《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

3. 用对称性解丁二烯的分子轨道及能级



根据对称性可以简化久期方程

对称(S)

$$\begin{matrix} c_1 = c_4 \\ c_2 = c_3 \end{matrix}$$

反对称(A)

$$\begin{matrix} c_1 = -c_4 \\ c_2 = -c_3 \end{matrix}$$

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

丁二烯在垂直分子平面方向有 σ (或 C_2), 其 π 分子轨道在相应对称操作下为对称(S) 或反对称(A)

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

$$x = -1.618$$

$$x = 0.618$$

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

$$x = -0.618$$

$$x = 1.618$$

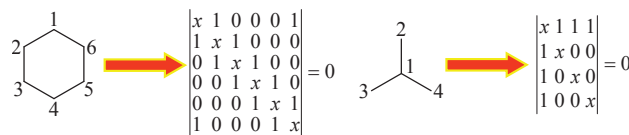


《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

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
- 对同一分子, 若编号不一, 其写出的久期行列式虽然不同, 但求解结果相同



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

4.2.4 HMO对链烯烃的处理规律

由 n 个C原子形成的直链共轭体系 π_n

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

$$D_1 = x$$

$$D_2 = x^2 - 1$$

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

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

.....

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

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

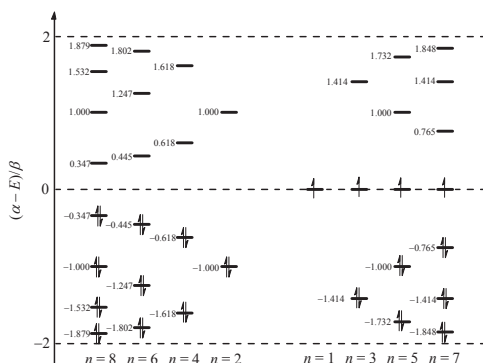
1. 各分子轨道能量公式: $E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{k\pi}{n+1} \quad k=1, 2, \dots, n$

$k=1, 2, \dots, n$ 分子轨道编号; n 为参加共轭的原子轨道数目



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

2. 能级分布图



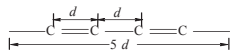
- 偶数个C原子, 成键、反键能级在 $E = \alpha$ 上下对称分布
- 奇数个C原子, 一个非键轨道, 其它对称分布
- 能带宽度 $\alpha + 2\beta - \alpha - 2\beta$



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

3. 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



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 $n=1$

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

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

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

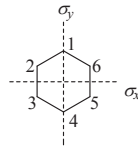
$$x(C_4) = 4d \quad \psi_1(C_4) = \sqrt{\frac{2}{5}} \sin(4\pi/5) = 0.372$$

C原子所在位置的波函数数值即为HMO中该原子系数



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

4.2.5 利用对称性简化苯的HMO处理



$$\begin{cases} c_1x + c_2 & + c_6 = 0 \\ c_1 + c_2x + c_3 & = 0 \\ c_2 + c_3x + c_4 & = 0 \\ c_3 + c_4x + c_5 & = 0 \\ c_4 + c_5x + c_6 & = 0 \\ c_1 + c_5x + c_6x & = 0 \end{cases}$$

$$S_x S_y: \begin{cases} c_1 = c_4 \\ c_2 = c_3 = c_5 = c_6 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} c_1x + 2c_2 = 0 \\ c_1 + c_2(x+1) = 0 \end{cases}$$

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

$$S_x A_y: \begin{cases} c_1 = c_4 = 0 \\ c_2 = c_3 = -c_5 = -c_6 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x + 1 = 0 \\ x = -1 \end{cases}$$



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

$$A_x S_y: \begin{cases} c_1 = -c_4 \\ c_2 = -c_3 = -c_5 = c_6 \end{cases} \rightarrow \begin{vmatrix} x & 2 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{matrix} x = -1 \\ x = 2 \end{matrix}$$

$$A_x A_y: \begin{cases} c_1 = c_4 = 0 \\ c_2 = -c_3 = c_5 = -c_6 \end{cases} \rightarrow x - 1 = 0 \quad x = 1$$

苯 π 分子轨道能级及波函数

$$S_x S_y: \phi_1 = \sqrt{1/6}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6) \quad E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$A_x S_y: \phi_2 = \sqrt{1/12}(2\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - 2\psi_4 - \psi_5 + \psi_6) \quad E_2 = \alpha + \beta$$

$$S_x A_y: \phi_3 = \frac{1}{2}(\psi_2 + \psi_3 - \psi_5 - \psi_6) \quad E_3 = \alpha + \beta$$

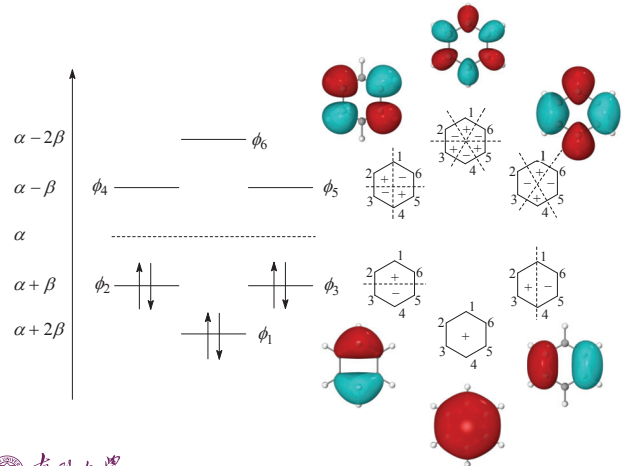
$$A_x A_y: \phi_4 = \frac{1}{2}(\psi_2 - \psi_3 + \psi_5 - \psi_6) \quad E_4 = \alpha - \beta$$

$$S_x S_y: \phi_5 = \sqrt{1/12}(2\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + 2\psi_4 - \psi_5 - \psi_6) \quad E_5 = \alpha - \beta$$

$$A_x S_y: \phi_6 = \sqrt{1/6}(\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4 + \psi_5 - \psi_6) \quad E_6 = \alpha - 2\beta$$



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

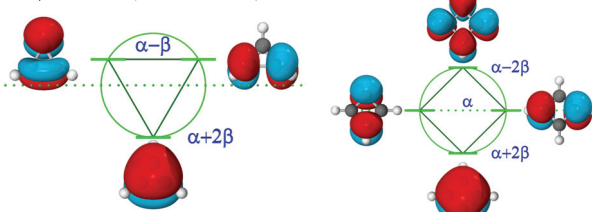


《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

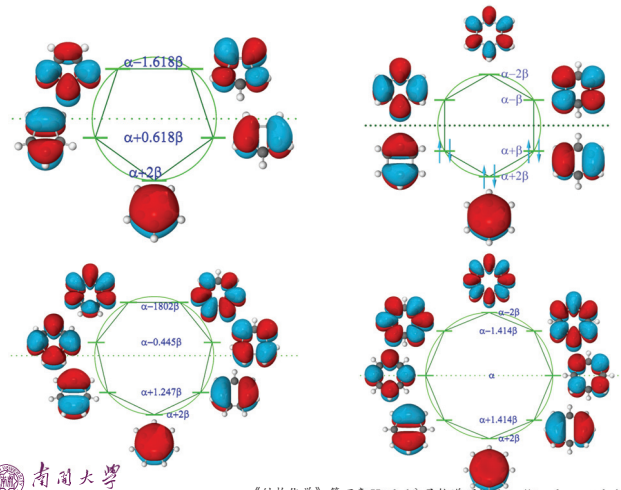
4.2.6 单环共轭体系的HMO处理

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2k\pi}{n}\right) \quad k = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

单环共轭体系能级可用一简单几何图形表示: 以 $|2\beta|$ 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) 则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

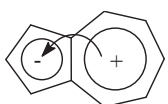


《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

- 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, 它对单环共轭体系的特殊稳定性给出了合理的解释。
 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



环戊二烯为5元环, 易得一个电子呈电负性;
 环庚三烯为7元环, 易失去一个电子呈电正性。
 当5元环和7元一起形成萘时, 则7元环上的电子跑到5元环上, 使萘存在明显的偶极距



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

§ 4.3 电荷密度、键级、自由价和分子图

布居分析(Population Analysis) 根据HMO计算可以得到 π 分子轨道能级和波函数, 进而可以求出包括电荷密度、键级和自由价等一些量, 它们和分子的许多物理性质及化学反应性能有直接的联系

4.3.1 电荷密度

共轭体系中, π 电子分子骨架上运动, 处于某一分子轨道上的 π 电子, 在各原子周围出现的概率不一定相同

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

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

HMO分子轨道波函数的通式:

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

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。



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

- 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

$$q_k = \sum_{i=1}^{occ} m_i c_{ik}^2 \quad m_i \text{表示在第} i \text{个分子轨道中的电子数}$$

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:

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

同理求得: $q_2 = q_3 = q_4 = 1$

注: 各原子电荷密度之和=分子的总π电子个数



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

4.3.2 键级

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

$$P_{ij} = \sum_k n_k c_{ki} c_{kj} \quad \begin{array}{l} n_k \text{为} k \text{分子轨道上} \pi \text{电子数} \\ c_{ki} \text{为} k \text{分子轨道上} i \text{原子轨道前的系数} \\ \sigma \text{键键级为} 1, \text{不相邻原子间键级为} 0 \end{array}$$

丁二烯 $\phi_1 = 0.372 \psi_1 + 0.602 \psi_2 + 0.602 \psi_3 + 0.372 \psi_4$

如 ϕ_1 分子轨道中有一个电子, 该电子对1, 2两原子间提供的π键级为: $0.372 \times 0.602 = 0.224$

基态: $\phi_1^2 \phi_2^2$

$$P_{12} = 2(c_{11}c_{12} + c_{21}c_{22}) = 2(0.372 \times 0.602 + 0.602 \times 0.372) = 0.896$$

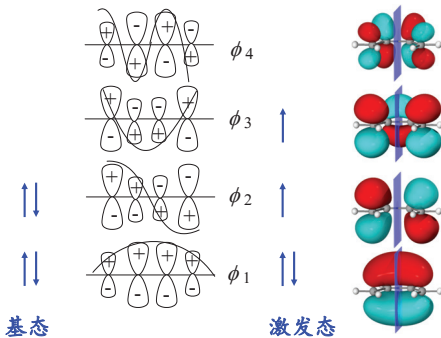
$$P_{23} = 2(c_{12}c_{13} + c_{22}c_{23}) = 0.448$$

$$P_{34} = 2(c_{13}c_{14} + c_{23}c_{24}) = 0.896$$



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

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?



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

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)。

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

例: 丁二烯中第1个原子的总成键度

$$N_1 = 3 + 0.896 = 3.896$$

$\sigma \quad \pi$

C最大成键度(N_{max})取自三甲甲基甲基中心C原子

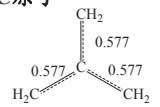
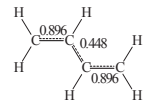
$$N_{max} = 0.577 \times 3 + 3 = 4.732$$

2. 自由价: $F_i = N_{max} - N_i$

$$\text{对丁二烯: } F_1 = 4.732 - 3.896 = 0.836$$

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

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

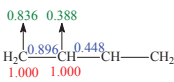


《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

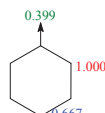
4.3.4 分子图及其应用

1. 分子图: 将HMO计算得到的共轭分子电荷密度、键级和自由价以一定的规则标记在分子骨架上, 就得到所谓的分子图, 它可以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



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

2. 分子图的应用

□ 估计分子极性和计算偶极矩大小

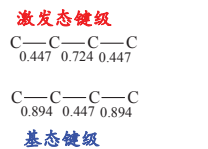
从分子图中电荷密度, 结合分子几何构型的对称性, 可以估计分子极性及其偶极矩

例: 富烯

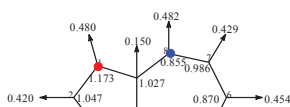
□ 可以估计键长、键强度(相邻原子间键级越大, 键越强, 键长愈短)

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



□ 可判断分子的静态化学活性



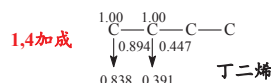
萘

- 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



丁二烯



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

§ 4.4 前线轨道和对称守恒原理

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, 这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。

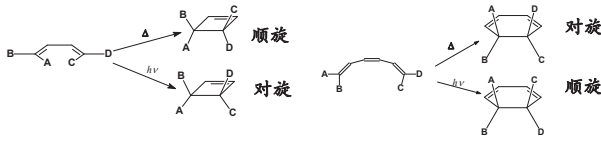


《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

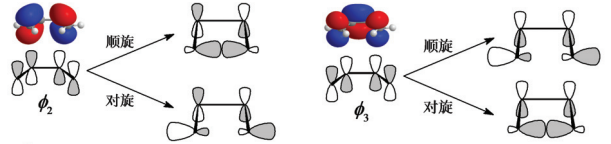
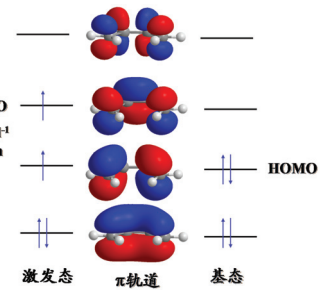
- 若反应过程中HOMO和LUMO均为成键轨道，则HOMO必对应于键的开裂，LUMO则必对应于键的形成；反之，若HOMO与LUMO均为反键轨道，则HOMO必对应于键的形成，LUMO则必对应于键的开裂。
- 符合以上条件的反应是容许的，反之则是禁阻的(如反应需要很高的活化能)。

1. 直链多烯电环合反应的立体选择性

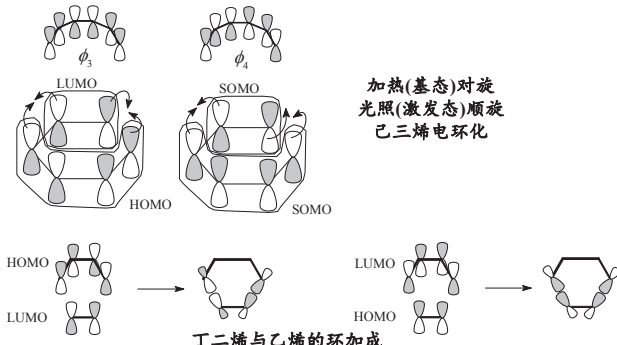
直链多烯的电环合反应，反应条件不同，产物立体结构差异



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>



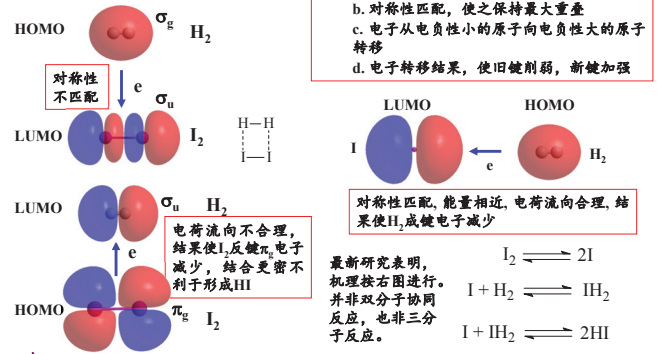
《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

2. H₂ + I₂ 反应机理

是否一步协同反应? H₂ + I₂ → 2HI

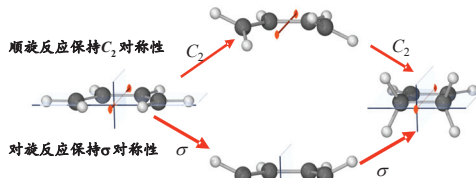


《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

4.4.2 分子轨道对称守恒原理

(Theory of Conservation of Orbital Symmetry)

在反应物的分子轨道演变成产物的分子轨道的整个过程中对称性守恒。



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



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

- 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

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



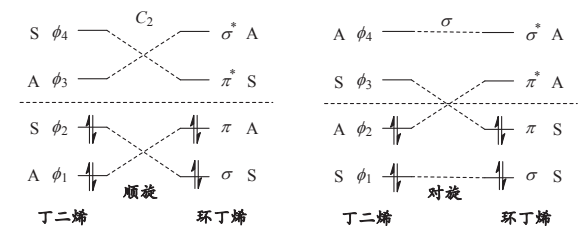
《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>

休克尔分子轨道理论纲要

- 写出久期行列式和久期方程
 - 求解能级和波函数(对称性解法)
 - 求离域能
- $$E_D = E_{L\pi} - E_{D\pi}$$
- 布居分析(电荷、键级、自由价和分子图)

$$q_k = \sum_{i=1}^{occ} m_i c_{ik}^2 \quad P_{ij} = \sum_k^{occ} n_k c_{ki} c_{kj}$$

$$F_r = N_{max} (4.732) - \sum_s P_s$$



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。



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>



《结构化学》第四章 Hückel分子轨道理论 <http://struchem.nankai.edu.cn>