

5.3 写出下列分子或离子中，中心原子所采用的杂化轨道：

分子或离子	几何构型	中心原子的杂化轨道
CS ₂	直线形	sp
NO ₂ ⁺	直线形	sp
NO ₃ ⁻	正三角形	sp ²
CO ₃ ⁻	正三角形	sp ²
BF ₃	正三角形	sp ²
CBr ₄	正四面体	sp ³
PF ₄ ⁺	正四面体	sp ³
IF ₆ ⁺	八面体	sp ³ d ²

5.13.用杂化轨道理论讨论下列分子的几何构型：

C₂H₂, BF₃, NF₃, C₆H₆, SO₃, PCl₅

C₂H₂ 中心原子 C 采用 sp 杂化，两个 sp 杂化轨道头碰头形成 σ 键，分别与氢原子的 s 轨道形成 σ 键，两个 p 轨道形成两个 π 键；直线型分子

BF₃ 中心原子 B 采用 sp² 杂化，分别与 F 的 sp² 杂化轨道形成 σ 键外，还存在有 π₄⁶ 的大 π 键；平面三角形

NF₃ 中心原子 N 采用 sp³ 杂化，分别与 F 形成 σ 键，还有一对孤对电子占据一杂化轨道；三角锥形

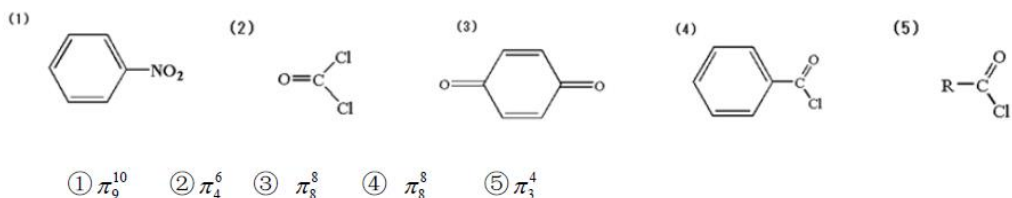
C₆H₆ 中心原子 C 采用 sp² 杂化，与相邻 C 的两个 sp² 杂化轨道头碰头形成 σ 键，再一个 sp² 杂化轨道与 H 的 s 轨道形成 σ 键，还存在有 π₆⁶ 的大 π 键；平面六边形。

SO₃ 中心原子 S 采用 sp² 杂化，与 O 的 sp² 杂化轨道形成 σ 键，同时还存在有 π₄⁶ 的大 π 键；平面三角形

PCl₅ 中心原子 P 采用 sp³d 杂化，分别与 Cl 形成 σ 键；三角双锥

5.14 下列分子形成何种离域 π 键？

解：



5.16. 比较 ROH, C₆H₅OH, RCOOH 的酸性, 并说明其理由。


解:

C₆H₅OH 和 RCOOH 去质子后的阴离子能分别形成 Π₇⁸ 和 Π₃⁴ 的大 π 键, 而 ROH 不能, 所以 ROH 酸性最弱; 而羧基的拉电子效应大于苯环, 从而使得电子更弥散, 阴离子更稳定, 故 RCOOH 酸性最强, C₆H₅OH 次之。


5.21 根据 Hückel 近似, 写出下列分子 π 电子分子轨道久期行列式:



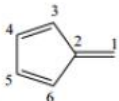
解:

(1) 

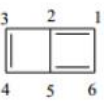
$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \beta & \alpha-E \end{vmatrix}$$

(2) 

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-E & 0 & \beta \\ \beta & 0 & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \beta & \alpha-E \end{vmatrix}$$

(3) 

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix}$$

(4) 

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix}$$

5.23 用 HMO 处理环丙烯自由基，计算 π 电子能量与轨道。



解：

考虑 C 原子的 p 轨道线性组合成 π 分子轨道 $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$ ，以 π 分子轨道作为试探波函数，根据变分方法，得到相应久期方程，结合休克尔近似，得到方程：

$$\begin{bmatrix} \alpha-E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha-E \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0 \quad \text{令: } x = \frac{\alpha-E}{\beta}$$

得到相应的行列式，并根据方程组要有非零解，行列式必须为零，有：

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \implies x^3 - 3x + 2 = (x-1)^2(x+2) = 0 \implies x_1 = -2; x_2 = x_3 = 1$$

故： $E_1 = \alpha + 2\beta$; $E_2 = E_3 = \alpha - \beta$

π 电子能量为： $E = 2E_1 + E_2 = 2(\alpha + 2\beta) + \alpha - \beta = 3\alpha + 3\beta$

将 $x_1 = -2$ 代入方程，得到 $c_1 = c_2 = c_3$ ；又根据波函数归一化条件： $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$

得到： $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$

将 $x_2 = x_3 = 1$ 代入方程，得到 $c_1 + c_2 + c_3 = 0$ ；又根据波函数归一化条件： $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$

经分析对于原子轨道 ϕ_2 & ϕ_3 对称或者反对称。

当 ϕ_2, ϕ_3 对称，则有 $c_2 = c_3$ ； $c_1 = -2c_2$ 得到： $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$

当 ϕ_2, ϕ_3 反对称，则有 $c_2 = -c_3$ ； $c_1 = 0$ 得到： $\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$

5.24 用 HMO 或先定系数法求出戊二烯基阴离子 π 电子分子轨道的表达形式及其对应的能量。

解:

解 1: 戊二烯基阴离子为: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$,

$$\text{久期行列式: } \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0, \text{ 得 } \begin{cases} x_1 = -\sqrt{3} \\ x_2 = -1 \\ x_3 = 0 \\ x_4 = 1 \\ x_5 = \sqrt{3} \end{cases} \text{ 即: } \begin{cases} E_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta \\ E_2 = \alpha + \beta \\ E_3 = \alpha \\ E_4 = \alpha - \beta \\ E_5 = \alpha - \sqrt{3}\beta \end{cases}$$

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \end{pmatrix} = 0, \text{ 令 } C_1 = a$$

当 $x_1 = -\sqrt{3}$ 时, $C_1 = a, C_2 = \sqrt{3}a, C_3 = 2a, C_4 = \sqrt{3}a, C_5 = a$, 归一化得: $a = \frac{1}{2\sqrt{3}}$, 波函数为:

$$\psi_1 = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varphi_1 + \sqrt{3}\varphi_2 + 2\varphi_3 + \sqrt{3}\varphi_4 + \varphi_5)$$

当 $x_1 = -1$ 时, $C_1 = a, C_2 = a, C_3 = 0, C_4 = -a, C_5 = a$, 归一化得: $a = \frac{1}{2}$, 波函数为:

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_4 - \varphi_5)$$

当 $x_1 = 0$ 时, $C_1 = a, C_2 = 0, C_3 = -a, C_4 = 0, C_5 = a$, 归一化得: $a = \frac{1}{\sqrt{3}}$, 波函数为:

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 - \varphi_3 + \varphi_5)$$

当 $x_1 = 1$ 时, $C_1 = a, C_2 = -a, C_3 = 0, C_4 = a, C_5 = -a$, 归一化得: $a = \frac{1}{2}$, 波函数为:

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_5)$$

当 $x_1 = \sqrt{3}$ 时, $C_1 = a, C_2 = -\sqrt{3}a, C_3 = 2a, C_4 = -\sqrt{3}a, C_5 = a$, 归一化得: $a = \frac{1}{2\sqrt{3}}$, 波函数为:

$$\psi_5 = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varphi_1 - \sqrt{3}\varphi_2 + 2\varphi_3 - \sqrt{3}\varphi_4 + \varphi_5)$$

离域能为: $E = 2(E_1 + E_2) + 2E_3 - 6\alpha - 4\beta = 1.464\beta$

(注: 定域体系为 2 个 C=C 定域 π 键和一个 C 原子的孤对)