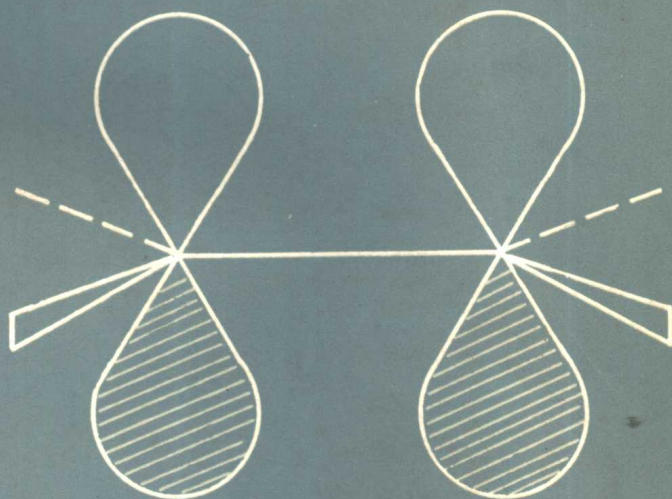


休克尔分子轨道模型 及其应用

第三卷

[瑞士] E. 海尔布伦纳 [西德] H. 博克 著



1.12

3

科学出版社

休克尔分子轨道模型及其应用

第三卷

休克尔分子轨道表

(瑞士) E. 海尔布伦纳 著
(西德) H. 博 克

王宗睦 译

科学出版社

1984

内 容 简 介

本书主要介绍简单分子轨道(HMO)模型的基本原理及其应用。以相当大的篇幅用于HMO模型的更为定性的方面,是从微扰计算、对称性处理和相关图而得出的。根据上述基本构思将本书分成三卷,第一卷为基础和操作,介绍HMO法的原理以及实际应用上所需要的全部公式;第二卷为习题及题解,给出对250个习题的显数值解;本卷为简单 π 电子体系求解所需要的特征HMO数据。

本书可供高等学校化学系高年级学生、研究生、教师以及有关科研工作者参考。

E. Heilbronner, H. Bock

THE HMO MODEL AND ITS APPLICATION

Vol. 3

Tables of Hückel Molecular Orbitals

Wiley, 1976

休克尔分子轨道模型及其应用

第三卷

休克尔分子轨道表

[瑞士] E. 海尔布伦纳 著
[西德] H. 博 克

王宗睦 译

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1984年8月第一版 开本: 850×1168 1/32
1984年8月第一次印刷 印张: 6 1/2
印数: 0001—4,100 字数: 222,000

统一书号: 13031·2073

本社书号: 2826·13—4

定价: 1.35元

前 言

在第一卷的“著者的话”中所示的设想使本书分为三个部分。第一卷包含 HMO 法的原理的导论以及实际应用上所需要的全部公式；第二卷给出对 250 个习题的显数值解；而在这第三卷中则列出为简单 π 电子体系求解所需要的特征 HMO 数据。（以下从略）

E. 海尔布伦纳

H. 博克

目 录

简单 π 电子体系的 HMO 表	1
特征量 ¹⁾	1
HMO 表的编排	5
HMO 表一览	8
HMO 表	14

1) 原书为特征值, 现据后文统一用特征量——译者注。

简单 π 电子体系的 HMO 表

特 征 量

后面的 HMO 表包括对 79 种简单等共轭 π 电子体系进行电子计算机运算的结果,也就是用本书原来的德文版第三卷中所列的 HMO 程序所能够得到的结果。计算的数值有:

- A 本征值系数 x_j
Hückel 系数 $c_{j\mu}$
- B 总 π 电子能量系数 X_z
- C 广义键级 $P_{\mu\nu}$
- D 自由价 F_μ
- E 原子-原子极化率 $\pi_{\mu\rho}$
- F 键-原子极化率 $\pi_{\mu\nu, \rho}$
- G 键-键极化率 $\pi_{\mu\nu, \rho\sigma}$

在说明表中如何排列这些量之前,先来概述一下业已在第一卷中明确讨论过的、这些量的定义以及它们之间的相互关系。

A 本征值系数和 Hückel 系数

对于具有 Z 个中心 μ ($\mu = 1, 2, 3, \dots, Z$) 的等共轭 π 电子体系来说,对 HMO 本征值问题求解,得出 Z 个本征值 ϵ_j

$$\epsilon_j = \alpha + x_j \beta \quad (j = 1, 2, 3, \dots, Z)$$

Coulomb 积分 α 和共振积分 β 都是负值能量 [第一卷, (4-28)]。就无量纲的本征值系数 x_j 而言,有如下关系:

$$x_j = \frac{\epsilon_j - \alpha}{\beta}$$

正值的 x_j 对应着成键的 Hückel 分子轨道 Ψ_j , 而负值则对应于反键轨道。它们可以定义为 $2p_z$ 原子轨道 Φ_μ 的线性组合

$$\Psi_j = \sum_{\mu=1}^Z c_{j\mu} \Phi_\mu \quad (j = 1, 2, 3, \dots, Z)$$

Hückel 系数 $c_{j\mu}$ 满足归一化条件

$$\sum_{\mu=1}^Z c_{j\mu}^2 = 1$$

在交替 π 电子体系的特殊情况中, 在成键 (J) 和相应的反键 ($Z - J + 1$) 分子轨道之间存在如下关系:

$$e_j = \alpha + x_j \beta \quad \Psi_j = \sum_{\mu} c_{j\mu}^* \Phi_{\mu} + \sum_{\nu} c_{j\nu}^0 \Phi_{\nu}$$

$$e_{Z-j+1} = \alpha - x_j \beta \quad \Psi_{Z-j+1} = \sum_{\mu} c_{j\mu}^* \Phi_{\mu} - \sum_{\nu} c_{j\nu}^0 \Phi_{\nu}$$

对于各种不同数目的“星号” (Z^*) 和“非星号” (Z^0) 中心 ($Z^* > Z^0$), 交替 π 电子体系至少具有 $Z^* - Z^0$ 个非键分子轨道

$$\begin{aligned} e_j &= \alpha \\ x_j &= 0 \end{aligned} \quad \Psi_j = \sum_{\mu} c_{j\mu}^* \Phi_{\mu}$$

B 总 π 电子能量系数

如果一个具有 Z 个中心的等共轭 π 电子体系包含有 Z_n 个 π 电子, 则它可以表示为

$$\begin{aligned} Z_n &= Z && \text{中性分子或自由基} \\ Z_n &= Z - n && \text{荷 } n \text{ 重正电的正离子} \\ Z_n &= Z + n && \text{荷 } n \text{ 重负电的负离子} \end{aligned}$$

Z 个分子轨道 Ψ_j 中的每一个最多都能由两个 π 电子占据. 占据数 b_j 的总和为

$$\sum_{j=1}^Z b_j = Z_n \quad (b_j = 0, 1, 2)$$

总 π 电子能量由 b_j 重占据的分子轨道 Ψ_j 的本征值 e_j 来计算

$$\begin{aligned} E_{\pi} &= \sum_{j=1}^Z b_j e_j = \sum_{j=1}^Z b_j (\alpha + x_j \beta) \\ &= Z_n \alpha + X_n \beta \end{aligned}$$

总 π 电子能量 E_{π} 中 β 部分的无量纲系数 X_n 由下式给出

$$X_n = \sum_{j=1}^Z b_j x_j$$

占据非键能级 ($x_j = 0$) 的电子对 X_n 没有贡献.

C 广义键级

在两个任意选择的中心 μ 和 ν 之上的两个 $2p_z$ 原子轨道之间的广义键级 $P_{\mu\nu}$ 定义如下:

$$P_{\mu\nu} = \sum_{j=1}^Z b_j c_{j\mu} c_{j\nu}$$

当 $\mu = \nu$ 时, 则得电荷级 q_μ 为

$$P_{\mu\mu} = q_\mu = \sum_{j=1}^Z b_j c_{j\mu}^2$$

在具有 $Z_\pi = Z$ 的交替 π 电子体系的基态, 所有中心上的电荷级为

$$q_\mu = 1$$

一个等共轭 π 电子体系的电荷级 q_μ 的总和等于 π 电子数 Z_π

$$\sum_{\mu=1}^Z q_\mu = Z_\pi$$

关于两个相邻中心之间的键级 $p_{\mu\nu}$ ($p_{\mu\nu} = p_{\nu\mu}$ ——在 μ 与 ν 键合时) 的类似加和规则给出

$$\sum_{\mu\nu} p_{\mu\nu} = \frac{1}{2} X_\pi$$

D 自由价

作为一个中心 μ 上的反应性指数, 其中自由价 F_μ 可定义为

$$F_\mu = 1.732 - \sum_{\nu} p_{\mu\nu}$$

E, F, G 极化率

由一级或二级微扰计算, 可得到下面表中所列的, 在中心 ρ 上由 Coulomb 积分 α_ρ 的微扰 $\delta\alpha_\rho$ 所引起的特征量变化的关系, 或者在中心 ρ 与 σ 间由积分 $\beta_{\rho\sigma}$ 的微扰 $\delta\beta_{\rho\sigma}$ 所引起的特征量变化的关系。

变 化	$\delta\alpha_\rho$	$\delta\beta_{\rho\sigma}$
本征值	$\delta\varepsilon_j = c_{j\rho}^2 \delta\alpha_\rho$	$\delta\varepsilon_j = 2c_{j\rho}c_{j\sigma} \delta\beta_{\rho\sigma}$
总 π 电子能量	$\delta E_\pi = q_\rho \delta\alpha_\rho$	$\delta E_\pi = 2P_{\rho\sigma} \delta\beta_{\rho\sigma}$
电荷级	$\delta q_\mu = \pi_{\mu\rho} \delta\alpha_\rho$	$\delta q_\mu = \pi_{\mu,\rho\sigma} \delta\beta_{\rho\sigma}$
键级	$\delta P_{\mu\nu} = \pi_{\mu\nu,\rho} \delta\alpha_\rho$	$\delta P_{\mu\nu} = \pi_{\mu\nu,\rho\sigma} \delta\beta_{\rho\sigma}$

微扰 $\delta\alpha_\rho$ 包括在参量 h_ρ 中

$$\delta\alpha_\rho = h_\rho\beta$$

$$\alpha'_\rho = \alpha + \delta\alpha_\rho = \alpha + h_\rho\beta$$

微扰 $\delta\alpha_{\rho\sigma}$ 则靠使用参量 $k_{\rho\sigma}$ 而实施。假如中心 ρ 和 σ 在未微扰体系中是互相键合的,则以下关系成立:

$$\delta\beta_{\rho\sigma} = (k_{\rho\sigma} - 1)\beta$$

$$\beta'_{\rho\sigma} = \beta + \delta\beta_{\rho\sigma} = k_{\rho\sigma}\beta$$

假如在未微扰体系的 ρ 和 σ 两个中心间再引入一个键,那么,就得到类似的表达式

$$\delta\beta_{\rho\sigma} = k_{\rho\sigma}\beta$$

各种极化率按如下来定义:

E 原子-原子极化率 $\pi_{\mu\rho}$ (q_μ 由 $\delta\alpha_\rho$ 微扰)

$$\pi_{\mu\rho} = 2 \sum_J \sum_{K \neq J} b_J \frac{c_{J\rho}c_{K\rho}c_{J\mu}c_{K\mu}}{x_J - x_K} = \pi_{\rho\mu}$$

F 键-原子极化率 $\pi_{\mu\nu,\rho}$ ($P_{\mu\nu}$ 由 $\delta\alpha_\rho$ 微扰)

$$\pi_{\mu\nu,\rho} = \sum_J \sum_{K \neq J} b_J \frac{c_{J\rho}c_{K\rho}(c_{J\mu}c_{K\nu} + c_{J\nu}c_{K\mu})}{x_J - x_K} = \frac{1}{2} \pi_{\rho,\mu\nu}$$

原子-键极化率 $\pi_{\rho,\mu\nu}$ ($\delta\beta_{\mu\nu}$ 对 q_ρ 的微扰效应)没有列于表内,它等于相应键-原子极化率的二倍

$$\pi_{\rho,\mu\nu} = 2\pi_{\mu\nu,\rho}$$

对于交替的具有 $Z_\pi = Z$ 的单重 π 电子体系, $\pi_{\rho,\mu\nu}$ 和 $\pi_{\mu\nu,\rho}$ 均等于零,如果 μ 属于星号组而 ν 属于非星号组(或者相反)的话。此外,特别是对于原有的键来说,所有键-原子极化率以及原子-键极化率都等于零。

G 键-键极化率 $\pi_{\mu\nu,\rho\sigma}$ ($P_{\mu\nu}$ 由 $\delta\beta_{\rho\sigma}$ 的微扰)

$$\pi_{\mu\nu,\rho\sigma} = \sum_J \sum_{K \neq J} b_J \frac{(c_{J\rho}c_{K\sigma} + c_{J\sigma}c_{K\rho})(c_{J\mu}c_{K\nu} + c_{J\nu}c_{K\mu})}{x_J - x_K} \\ = \pi_{\rho\sigma,\mu\nu}$$

在具有不完全占据的简并分子轨道的 π 电子体系中,这种极化率变为无穷大。总起来说,一级和二级微扰使电荷级有如下变化

$$q'_\mu = q_\mu + \sum_\rho \pi_{\mu\rho} \delta\alpha_\rho + \sum_{\rho\sigma} \pi_{\mu\rho,\rho\sigma} \delta\beta_{\rho\sigma}$$

键级的类似变化为

$$P'_{\mu\nu} = P_{\mu\nu} + \sum_{\rho} \pi_{\mu\nu,\rho} \delta\alpha_{\rho} + \sum_{\rho\sigma} \pi_{\mu\nu,\rho\sigma} \delta\beta_{\rho\sigma}$$

关于总 π 电子能量系数的变化,能够导得如下关系

$$\begin{aligned} X'_{\pi} &= X_{\pi} + \sum_{\rho} q_{\rho} \delta\alpha_{\rho} + 2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \delta\beta_{\mu\nu} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \pi_{\rho\sigma} \delta\alpha_{\rho} \delta\alpha_{\sigma} + \sum_{\mu\nu} \sum_{\rho\sigma} \pi_{\mu\nu,\rho\sigma} \delta\beta_{\mu\nu} \delta\beta_{\rho\sigma} \\ &+ 2 \sum_{\rho} \sum_{\mu\nu} \pi_{\mu\nu,\rho} \delta\alpha_{\rho} \delta\beta_{\mu\nu} \end{aligned}$$

在求和 $\sum_{\rho\sigma}$ 和 $\sum_{\mu\nu}$ 中,每一对指标 $\rho\sigma$ 和 $\mu\nu$ 都必须在求和中只考虑一次。

HMO 表的编排

特征量都是指的 π 电子体系的基态,并且把它们计算到 ± 0.001 单位,如一览表所示,这些表分成四组:

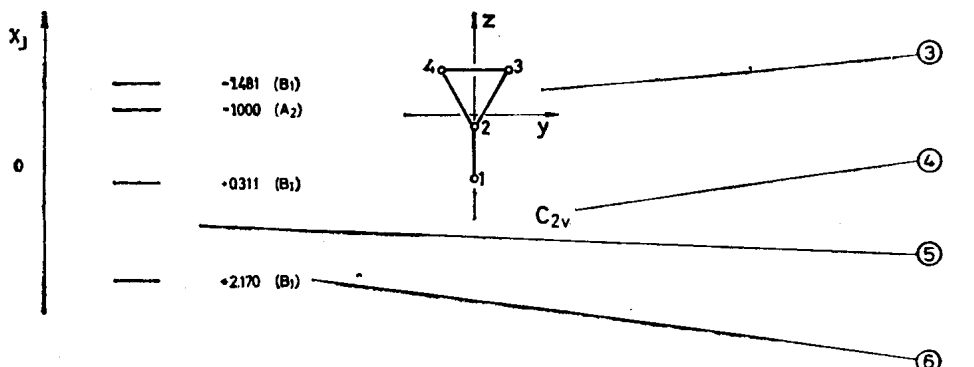
1. 链式 ($Z = 2, 3, \dots, 10$)
2. 环式 ($Z = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 14, 18$)
3. 特殊 π 电子体系
4. 部分 π 电子体系

这里以交替的四中心 π 电子体系(甲叉环丙烯)作为一例,来说明 HMO 表中的编排情况。所标编号是指以下各项:

- ① 体系的名称。
- ② 体系的标志(参见一览表),例如
 K_2^{\oplus} : 戊二烯基正离子
 $\textcircled{5}^{\ominus}$: 环戊二烯基负离子
 $\textcircled{6}\textcircled{5}^{\bullet}$: 茛基自由基
 $\textcircled{6}-K_2$: 苯乙烯
- ③ 带有编号中心的结构以及它们关于内接坐标系的位置。
- ④ 体系所属的对称群。
- ⑤ 系数 x_j 的本征值图解。

⑥ 对称群④关于内接坐标系③的不可约表示;对应于 x_j 的 Hückel 分子轨道 Ψ_j 属于该不可约表示。[对于 $Z > 3$ 的链,考虑到其不受对称群④约束的各种平面型构象或构型的存在,按照其 Hückel 分子轨道的节面数目为偶或

甲叉环丙烯



A Hückel 系数

	1	2	3	4
	2.170	.311	-1.000	-1.481
1	.292	-.015	0	.506
2	.812	-.254	0	-.749
3	.923	.368	.707	.302
4	.523	.368	-.707	.302

B 总 π 电子能量

C 广义键级

	1	2	3	4
1	1.488			
2	-.758	.877		
3	-.306	.453	.818	
4	-.306	.453	.818	.818

D 自由价

	1	2	3	4
	.976	.068	.462	.462

E 原子-原子极化率

	1	2	3	4	
1					17
2	-.402				
3	-.247	.311			18
4	-.078	-.032	.434		
5	-.078	-.032	-.324	.434	

F 键-原子极化率

	1	2	3	4	
1 2					19
2 3	-.214	.078	.068	.068	20
2 4	-.146	-.023	-.032	-.091	
3 4	.146	-.023	-.091	-.032	21
3 4	.078	-.032	.055	.055	

G 键-键极化率

	1 2	2 3	2 4	3 4	
1 2					22
2 3	.265				
2 4	-.201	.329			23
3 4	-.201	-.005	.329		
3 4	.137	.123	-.123	.110	

为奇来指定它们为 (A) 或 (B).]










- ⑦ 量子数 J .
- ⑧ 本征值系数 x_j .
- ⑨ 按编号③而定的中心 μ 的序号.
- ⑩ Hückel 系数 $c_{j\mu}$.
- ⑪ 对于 $Z > 10$ 的体系, 箭头指示表连续于下面所列的数字.
- ⑫ 总 π 电子能量系数 X_x .
- ⑬ 中心 μ 和 ν 的序号.
- ⑭ 广义键级 $P_{\mu\nu}$ (仅为所给对称矩阵的一半).
- ⑮ 电荷级 $q_\mu = P_{\mu\mu}$ (沿主对角线上).
- ⑯ 自由价; 对称等价的中心只列出一个值.
- ⑰ 中心 μ 和 ρ 的序号.
- ⑱ 原子-原子极化率 $\pi_{\mu\rho}$, 只列出对称矩阵的一半.
- ⑲ 中心 ρ 的序号.
- ⑳ 中心 μ 和 ν 的序号.
- ㉑ 键-原子极化率 $\pi_{\mu\nu,\rho}$; 长方矩阵包含关于互相键合的中心 μ 和 ν 对偶的值. 对于链和环, 还给出了在非键合中心 μ 和 ν 间的键-原子极化率 $\pi_{\mu\nu,\rho}$. 原子-键极化率 $\pi_{\rho,\mu\nu}$ 等于 $\pi_{\mu\nu,\rho}$ 值的二倍.
- ㉒ 中心 μ 和 ν 以及 ρ 和 σ 的序号.
- ㉓ 键-键极化率 $\pi_{\mu\nu,\rho\sigma}$, 只列出对称矩阵的一半.

HMO 表一览

1. 链式

标志	式子		页码
K ₂			14
K ₃		正离子 ⊕	15
		自由基 ●	16
		负离子 ⊖	17
K ₄			18
K ₅		正离子 ⊕	19
		自由基 ●	21
		负离子 ⊖	22
K ₆			23
K ₇		正离子 ⊕	25
		自由基 ●	27
		负离子 ⊖	29
K ₈			31
K ₉		正离子 ⊕	33
		自由基 ●	36
		负离子 ⊖	39
K ₁₀			42
		双正离子 ⊕⊕	45
		双自由基 ●●	47
		双负离子 ⊖⊖	48
			49

2. 环式

标志	式子	页码
③		正离子 ● 51
		负离子 ⊖ 53
		双自由基 ●●
④		双正离子 ●● 54
		双负离子 ⊖⊖ 55
		负离子 ⊖ 56
⑤		正离子 ● 57
⑥		59
⑦		正离子 ● 61
⑧		63
		双正离子 ●● 64
		双负离子 ⊖⊖ 66
⑩		68
⑭		70
⑱		74

3. 特殊 π 电子体系

标志	式子		页码
		正离子 \oplus	79
		自由基 \bullet	81
		负离子 \ominus	83
		正离子 \oplus	85
		自由基 \bullet	89
		负离子 \ominus	92
		正离子 \oplus	96
		自由基 \bullet	101
		负离子 \ominus	105
			110
		双正离子 $\oplus\oplus$	112
		双自由基 $\bullet\bullet$	114
		双负离子 $\ominus\ominus$	115
			117
			119
			121
			124
			127

标志

式子

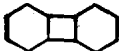
页码

⑥⑥



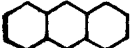
130

⑥④⑥



132

⑥⑥⑥



135

⑥
⑥⑥



138

③-



141

⑤-



143

⑦-



145

③③



147

④④



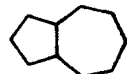
149

⑤⑤



151

⑤⑦



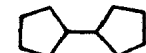
153

⑦⑦



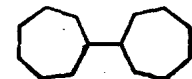
155

⑤-⑤





158



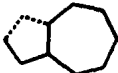
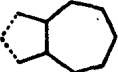
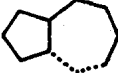
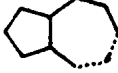
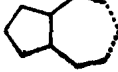
⑦-⑦



160

标志	式子		页码
⑥⑤		正离子 ●	164
		自由基 ●	166
		负离子 ⊖	168
⑥⑤⑥		正离子 ⊕	170
		自由基 ●	174
		负离子 ⊖	178

4. 部分π电子体系

标志	式子	页码
⑥-K ₃		182
⑥-K ₂		183
⑦-K ₂		184
⑦		185
⑤-K ₄		186
⑤-K ₃		187
⑤-K ₂ K ₂		188