

G D J X H X P H X

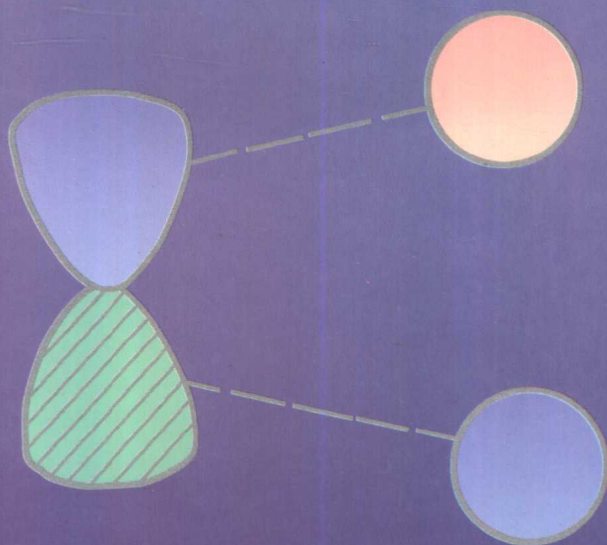
# 高等

陈孔常 田禾 编著

CHENKONGCHANG TIANHE BIANZHU

# 精细化学品化学

GAODENG JINGXI HUAXUEPIN  
HUAXUE



中国轻工业出版社

ZHONGGUO QINGGONGYE CHUBANSHE

# 高等精细化学品化学

陈孔常 田禾 编著

 中国轻工业出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

高等精细化学品化学/陈孔常,田禾编著.—北京:中国轻工业出版社,1999.8

ISBN 7-5019-2431-7

I. 高… II. ① 陈… ② 田… III. 精细化工 IV. TQ064

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第11149号

责任编辑: 劳国强 责任终审: 滕炎福 封面设计: 张歌明  
版式设计: 智苏亚 责任校对: 燕 杰 责任监印: 徐肇华

\*

出版发行: 中国轻工业出版社(北京东长安街6号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

印 刷: 中国人民警官大学印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 1999年8月第1版 1999年8月第1次印刷

开 本: 850×1168 1/32 印张: 9.625

字 数: 250千字 印数: 1—2500

书 号: ISBN 7-5019-2431-7/TQ·163 定价: 20.00元

• 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 •

# 前 言

精细化工是国家的支柱行业之一。发达国家的精细化工率往往高于60%，最高达80%；而目前我国的精细化工率还不到30%，因此，发展精细化工是大有前途的。为了满足发展的需求，培养具有精细化工专业知识的专门人才是十分必要和迫切的。国内已出版的各种各样有关精细化学品化学的书籍和手册，主要是面向本专科学生和相关企业技术人员的。然而，21世纪精细化工领域的发展主流将是高新技术的开发与应用，其学科基础将不仅仅是化学与工程，而将包括生命科学、信息科学、电子学、光学等多学科的综合知识。因此，21世纪从事精细化工产业的先锋，将是一批高智能和新知识的拥有者，这本《高等精细化学品化学》正是为了适应这一发展趋势，为培养精细化工高层次专门人才的需要而编写出版的。本书是在初稿的五年研究生教学实践基础上重新撰写的，着重介绍了精细化工的发展前沿，特别针对国际上最新的研究成果，结合作者近年来的科研实践，补充了作者本人的许多心得与评论，使之尽可能达到内容新颖、瞄准国际先进水平的目的。同时，还期望通过本书的教学与阅读，能培养一大批有创新能力、创造性思维的高级专门人才。依照读者的建议，本书又补充了一些重要化合物的合成方法和应用配方。本书是精细化工及相关专业研究生和高年级本科生的教学参考书，相信对从事精细化工产业及相关高新技术开发研究的科技人员也是有参考价值的。

《高等精细化学品化学》的读者已具有有机化学、有机波谱解析、量子化学、普通物理等课程的基础知识，因此，书中不再重复一些基本公式的推导和基础性内容，而是重点介绍国际前沿课

题,讨论精细化学品的化学结构与其特殊性能之间的关系规律,这些特殊性能已被应用到许多高新技术领域中,如激光技术、信息记录与显示、能量转换与储存、生物活性材料、医药与农药等。本书共有四章,第一章从应用和提高的角度介绍有机化学的基础理论知识,第二章至第四章分别介绍有机精细化学品化学结构与色、光、电、磁及生物活性等方面的关系。作者要感谢五年前参加过初稿编写的同事们:姚祖光教授、苏建华博士、蓝闽波博士等。为了便于读者深入研究,我们在各章节之后列出了一些参考文献,在此,谨向被本书引用的原作者们表示深切的谢意。由于本书涉及的学科知识面较宽,为了便于理解,作者尽量根据自己的理解,用化学的语言将一些概念进行描述,其严格性难免有缺憾,望读者提出宝贵意见。

陈孔常 田 禾

1998年8月

于华东理工大学化工一村

# 目 录

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| <b>1 分子结构与性能</b> .....                | 1  |
| 1.1 分子轨道与分子图 .....                    | 2  |
| 1.2 分子轨道理论应用简介 .....                  | 5  |
| 1.3 普遍化微扰理论和硬软酸碱 .....                | 15 |
| 1.4 HMO理论在有机化合物结构与颜色关系<br>中的应用 .....  | 21 |
| 1.5 某些偶氮化合物的结构和致癌性关系<br>的HMO法研究 ..... | 27 |
| 1.6 分子轨道能量与氧化还原电位 .....               | 29 |
| 1.7 取代基效应 .....                       | 32 |
| 1.8 动力学研究 .....                       | 33 |
| 1.9 研究实例 .....                        | 36 |
| 1.10 PPP分子轨道法 .....                   | 40 |
| 1.11 组态相互作用方法 .....                   | 43 |
| 1.12 其他分子轨道法 .....                    | 45 |
| 1.13 分子力学简介及应用实例 .....                | 46 |
| 参考文献 .....                            | 50 |
| <b>2 有机色素</b> .....                   | 53 |
| 2.1 天然色素 .....                        | 56 |
| 2.1.1 天然色素分类 .....                    | 60 |
| 2.1.2 天然色素和合成染料的关系 .....              | 61 |
| 2.1.3 天然染料来源及染色方法实例 .....             | 62 |
| 参考文献 .....                            | 86 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 2.2 色素吸收光谱的量子化学解释 .....    | 87  |
| 2.2.1 多烯发色体系 .....         | 99  |
| 2.2.2 偶氮发色体系 .....         | 101 |
| 2.2.3 醌类发色体系 .....         | 107 |
| 2.2.4 靛族发色体系 .....         | 113 |
| 2.2.5 二苯甲烷和三苯甲烷类发色体系 ..... | 116 |
| 2.2.6 其他发色体系 .....         | 119 |
| 参考文献 .....                 | 123 |
| 2.3 色素发色体系的各种影响因素 .....    | 123 |
| 2.3.1 分子间和分子内的相互作用 .....   | 123 |
| 2.3.2 溶剂效应 .....           | 124 |
| 2.3.3 互变异构和酸碱平衡 .....      | 125 |
| 2.3.4 立体位阻效应 .....         | 127 |
| 2.4 光作用的退色与变色 .....        | 129 |
| 2.4.1 光退色机理 .....          | 129 |
| 2.4.2 光变色 .....            | 132 |
| 2.4.3 热、压作用变色 .....        | 142 |
| 2.4.4 示温材料 .....           | 147 |
| 2.4.5 升华转印记录用色素 .....      | 148 |
| 2.4.6 彩色喷墨打印机用色素 .....     | 150 |
| 参考文献 .....                 | 152 |
| 3 有机光、电、磁功能材料 .....        | 153 |
| 3.1 有机光导材料 .....           | 154 |
| 3.1.1 有机光导体和半导体 .....      | 154 |
| 3.1.2 静电照相技术的显色材料 .....    | 165 |
| 参考文献 .....                 | 167 |
| 3.2 激光技术中的有机材料 .....       | 168 |
| 3.2.1 激光染料 .....           | 168 |
| 参考文献 .....                 | 190 |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 3.2.2 有机固体激光材料 .....         | 191 |
| 参考文献 .....                   | 192 |
| 3.2.3 有机激光光盘记录介质 .....       | 193 |
| 参考文献 .....                   | 203 |
| 3.3 能量转换与存储功能有机材料 .....      | 204 |
| 3.3.1 有机非线性光学材料 .....        | 204 |
| 参考文献 .....                   | 215 |
| 3.3.2 有机太阳能电池材料 .....        | 216 |
| 参考文献 .....                   | 228 |
| 3.3.3 太阳能转换为化学能、太阳能的储存 ..... | 229 |
| 3.3.4 彩色液晶显示材料用二色性色素 .....   | 231 |
| 参考文献 .....                   | 233 |
| 3.3.5 有机电致发光材料 .....         | 233 |
| 参考文献 .....                   | 262 |
| 3.4 有机导电化合物 .....            | 264 |
| 参考文献 .....                   | 267 |
| 3.5 有机磁性体 .....              | 268 |
| 参考文献 .....                   | 273 |
| 3.6 化学发光材料 .....             | 273 |
| 4 精细化学品的生物活性 .....           | 280 |
| 4.1 量子生物化学简介 .....           | 282 |
| 4.2 电子结构与生物活性的相关性 .....      | 283 |
| 4.3 精细化学品与环境 .....           | 287 |
| 4.4 有关禁用染料及中间体的问题 .....      | 294 |
| 参考文献 .....                   | 299 |



# 1 分子结构与性能

功能材料的研究和开发,推动了化学的研究从定性向定量发展,从宏观向微观延伸。精细化学为许多高新科学技术提供基本材料,“结构与性能”、“构效关系”是精细化学品化学的重要基础研究。量子化学和现代实验技术提供了研究物质结构与性能的重要手段。

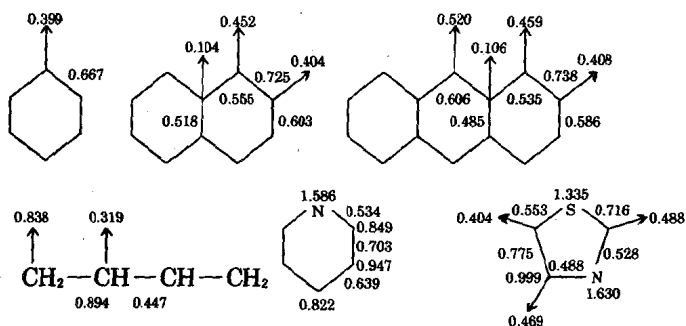
在E. Heilbronner(瑞士)和H. Bock(德国)合著的《休克尔分子轨道模型及其应用》(THE HMO MODEL AND ITS APPLICATION)一书中写道:“目的是要使实际上已在某个方面定了方向并具有一般数学基础的化学家,熟悉正在稳固地变成现代化学的通用语言的一类术语”。“HMO (Hueckel Molecular Orbital)理论,更确切地说是一种模型,它具有主要是定性的或者至多不过是半定量的特征,它正确地考虑到以最少的量子力学原理,通过可调整的参数来进行计算,从而能够使之与实验数据相符合。……HMO模型的本质的优点不只在使实验的分子数据的数值表现在大多数情况下成为可能,而且最重要的是在于能够提供相当的有启发性价值的分子的电子结构图像。”了解一些分子轨道理论知识,并熟悉它们在有机化学中的应用,对从事精细有机化学品化学研究与开发的科学工作者来说还是很有必要的。

关于化学反应动力学、量子化学的基本原理,读者可以复习一下以前学过的《量子力学》、《量子化学》、《物理化学》、《物理有机化学》等课程,这里只是作一些必要的回顾,重点是介绍这些基础理论在精细化学品化学中的实际应用。

## 1.1 分子轨道与分子图

简单的分子轨道理论(HMO理论)用于研究具有大 $\pi$ 体系有机化合物的 $\pi$ 电子行为,由于引进了许多近似计算的方法,当然也带来了计算精确度不高的问题,但作为半经验的方法,选择适当的经验参数,其计算结果还是很有参考价值的。更重要的是,简单分子轨道法是一些更精确的分子轨道计算法的理论基础,掌握了这一理论能为学习其他的计算方法打下基础。

通过简单分子轨道法的计算,可以得到描述化合物分子 $\pi$ 电子体系特性的分子图,从而推断出化合物的各种性能。例如,苯、萘、蒽、丁二烯、吡啶、噻唑的分子图为:



上面各角尖上的数字代表该原子的 $\pi$ 电子密度,键上的数字代表该键的 $\pi$ 键级,箭头上的数字代表该原子的自由价。电子密度和反应性、偶极矩等有关,键级和键长、键稳定性等有关,自由价和反应能力有关。

简单 $\pi$ 体系碳氢化合物,各碳原子上的电子密度都是1,苯是典型的芳烃化合物, $\pi$ 电子在环上均匀分布,6个 $\pi$ 键级都是0.667;萘、蒽的 $\pi$ 体系基本上是沿着外环形成;而丁二烯的1—2键和3—4键基本上是双键,2—3键基本上是单键。带有杂原子(N、S、O等)的 $\pi$ 体系化合物,由于杂原子的电负性与碳原子不同,造成了 $\pi$ 电子

分布不均,各碳原子上的电子密度不同,各键级也有较大的区别。萘的 $\alpha$ 位自由价比 $\beta$ 位大,蒽的9,10位比其他位置的碳原子自由价大,这些位置比其他位置的反应活泼性较大。

由分子图中所表示的电子密度分布可以算出分子的偶极矩。偶极矩 $\mu$ 由正负电荷重心间的距离 $a$ 及电荷量 $Q$ 来定义:

$$\mu = aQ \quad (\text{单位德拜, Debye, } D = 3.33 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m})$$

$\pi$ 电子体系中,  $\mu_{\pi} = \mu_{\pi x} + \mu_{\pi y} + \mu_{\pi z}$

实际上 $\pi$ 体系基本上是处于一个二维平面上,  $\mu_{\pi} = \mu_{\pi x} + \mu_{\pi y}$

$$\mu_{\pi x} = -e \sum x_r \delta q_r \quad \mu_{\pi y} = -e \sum y_r \delta q_r$$

$x_r, y_r$  为 $\pi$ 电子中心 $r$ 的坐标,  $\delta q_r = (q_r - Z_r)$ , 其中 $Z_r$  为 $r$ 原子的原子实电荷(碳的 $Z_r^C = 1$ , 苯胺的氮原子 $Z_r^N = 2$ 等等)。例如, 富烯和萘的电子密度如图1-1所示, 其偶极矩数值分别为4.79D(德拜)和6.9D。

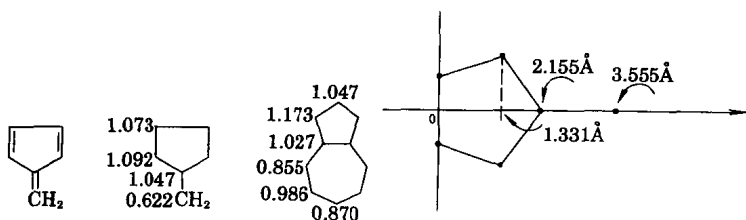


图 1-1 富烯和萘的电子密度

$$\mu_{\pi x} = -e \sum x_r \delta q_r$$

$$= 4.8 \times [2 \times 0 \times 0.047 + 2 \times 1.331 \times 0.092 + 2.155 \times 0.047 + 3.555 \times (-0.378)]$$

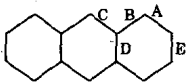
$$= -4.79D$$

实际测得的偶极矩为1.3D, 相差3.7倍, 但方向是对的, 由侧链指向环。

$\pi$ 电子体系原子间距离与键级相关, 键级越大, 距离越短。如, 蒽的键级计算结果在1.485~1.738之间, 其键长的计算值和实测值之间差异如表1-1所示。

表 1-1

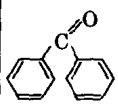
萘键级的计算结果

|  |       |       |                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------------------|
| 键                                                                                 | X射线/Å | MO/Å  | $\Delta/\text{Å}$ |
| A                                                                                 | 1.368 | 1.382 | 0.014             |
| B                                                                                 | 1.436 | 1.420 | 0.016             |
| C                                                                                 | 1.399 | 1.406 | 0.007             |
| D                                                                                 | 1.428 | 1.430 | 0.002             |
| E                                                                                 | 1.419 | 1.410 | 0.009             |

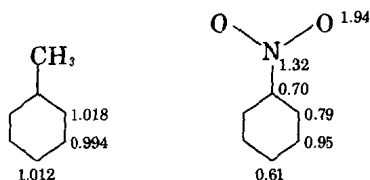
注:  $1\text{Å} = 0.1\text{nm}$ .

在原子间距离和力常数、伸缩频率之间已经建立了许多经验关系。如果个别振动仅仅松弛地与其他振动偶合,几乎完全定域于键上,比如末端或环外双键,其 $\pi$ 键的伸缩频率与键级相关,键级越大伸缩频率越大。见表1-2。

表 1-2  $\pi$ 键的伸缩频率与键级的关系

| 化 合 物                                                                                                        | $\nu_{\infty}/\text{cm}^{-1}$ | $p_{\infty}$ | 化 合 物                                                                                            | $\nu_{\infty}/\text{cm}^{-1}$ | $p_{\infty}$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------|
| $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$             | 1700~1730                     | 0.894        | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ | 1660~1690                     | 0.758        |
| $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | 1680~1700                     | 0.781        |               | 1650~1670                     | 0.696        |

有机化合物的反应性是很复杂的,由分子图可以简单地进行一些判断。例如,我们已经知道,硝化反应是一个亲电反应,进攻试剂是硝基正离子 $\text{NO}_2^+$ ,苯的一取代物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ,当X为 $\text{CH}_3$ 、F、Cl、OH、 $\text{NH}_2$ 等时,呈邻对位取代效应;当X为 $\text{COOH}$ 、 $\text{CHO}$ 、 $\text{NO}_2$ 等时,呈间位取代效应。甲苯、硝基苯的电子密度如下所示:



甲苯的邻、对位 $\pi$ 电子密度大,硝基苯的间位密度大,带正电荷的 $\text{NO}_2^+$ 容易进攻电荷密度大的位置,而对于亲核反应,取代基效应的结果正好相反。丁二烯碳原子上的 $\pi$ 电子密度相同,从电子密度看不出反应性的区别,这时,可以由自由价来判断。自由价表示原子的残余活性,从分子图中看到,1,4位的自由价为0.838,是2,3位自由价0.391的两倍左右,显然,1,4位的活泼性要大得多。

下面我们将进一步回忆一下简单分子轨道法(Hueckel分子轨道法)的基本原理及其应用。

## 1.2 分子轨道理论应用简介

分子轨道法(molecular orbital method, MO法)采用分子轨道由原子轨道的线性组合(linear combination of atomic orbital, LCAO)的形式近似计算的,是一种半经验的方法(semi-empirical method)。E. Hueckel (1931)提出了共轭体系分子轨道的近似算法,被称为Hueckel分子轨道法(HMO法)。

由薛定谔方程可以得到分子轨道能量的计算式:

$$E = \frac{\int \Phi H \Phi d\tau}{\int \Phi^2 d\tau} = \text{极小}$$

以乙烯为例,由于分子轨道是原子轨道的线性组合, $\Phi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$ ,所以

$$E = \frac{\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) H (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) d\tau}{\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)^2 d\tau}$$

设:

$$\int \varphi_1^2 d\tau = 1, \quad \int \varphi_2^2 d\tau = 1$$

$$\alpha_1 = \int \varphi_1 H \varphi_1 d\tau, \quad \alpha_2 = \int \varphi_2 H \varphi_2 d\tau, \quad \alpha \text{ 被称为库仑积分}$$

$$\beta_{12} = \int \varphi_1 H \varphi_2 d\tau, \quad \beta_{21} = \int \varphi_2 H \varphi_1 d\tau, \quad \beta \text{ 被称为交换积分或共振积分}$$

$$\text{设:} \quad S = \int \varphi_1 \varphi_2 d\tau = \int \varphi_2 \varphi_1 d\tau = 0$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha, \quad \beta_{12} = \beta_{21} = \beta$$

则:

$$E = \frac{(c_1^2 + c_2^2)\alpha + 2(c_1 c_2)\beta}{c_1^2 + c_2^2}$$

$$E(c_1^2 + c_2^2) = (c_1^2 + c_2^2)\alpha + 2(c_1 c_2)\beta$$

为求极小值, 两边对  $c_1$  偏微分, 并加入  $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$  的条件, 得:

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0$$

同样, 在  $\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$  的条件下, 得:

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) = 0$$

为使以上的联立方程组有合理解, 则其系数行列式等于0:

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

此行列式称为久期行列式, 它的解为:

$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

$E$  有两个根, 即

$$E_1 = \alpha + \beta$$

$$E_2 = \alpha - \beta$$

以  $E = E_1$  代入方程组, 则

$$E_1: c_1(\alpha - \alpha - \beta) + c_2\beta = 0$$

$$\beta \neq 0, \quad \therefore c_1 = c_2$$

$$c_1^2 + c_2^2 = 1$$

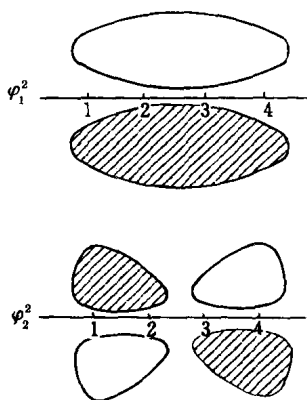
$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

同理, 以  $E = E_2$  代入方程组, 则

$$E_2: c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

乙烯的分子轨道:

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2) \quad \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2)$$



从图1-2可以看出, 丁二烯能量最低的分子轨道电子密度的分布偏向于中间部位, 2, 3位的碳原子比1, 4位碳原子的电子密度大, 而能量次低分子轨道电子密度的分布却偏向两端的碳原子, 由于这两个轨道上各有2个 $\pi$ 电子, 总计的电荷偏移相抵消, 各个碳原子上的 $\pi$ 电子密度都相同。

分子轨道函数是由原子轨道函数的线性组合形成的, 丁二烯两

图 1-2 丁二烯的分子轨道 一个成键分子轨道函数为:

$$\Phi_1 = 0.3717\varphi_{11} + 0.6015\varphi_{12} + 0.6015\varphi_{13} + 0.3717\varphi_{14}$$

$$\Phi_2 = 0.6015\varphi_{21} + 0.3717\varphi_{22} - 0.3717\varphi_{23} - 0.6015\varphi_{24}$$

$\Phi_1$  为第一个 (能量最低的) 分子轨道,  $\Phi_2$  是第二个分子轨道;  $\varphi_{11}, \dots, \varphi_{21}, \dots$  分别代表第一个分子轨道中第一个原子的原子轨道、第二个分子轨道中第一个原子的原子轨道, 等等, 下标的第一数字代表所在的分子轨道序号, 第二个数字代表原子的序号。原子轨道系数的平方表示电子在该原子周围出现的几率。

原子1的 $\pi$ 电子密度 $q_1$ 是它在分子轨道 $\Phi_1$ 上的原子轨道系

数(0.3717)的平方,以及在分子轨道 $\Phi_2$ 上的原子轨道系数(0.6015)的平方之和,由于每个分子轨道上占有2个 $\pi$ 电子,所以再乘以2

即:  $q_1 = (0.3717)^2 \times 2 + (0.6015)^2 \times 2 = 1.000$

同样,可以得到 $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 1$ 。

原子1和原子2之间的 $\pi$ 键级 $p_{12}$ 为各分子轨道上的原子1轨道系数和原子2轨道系数乘积(再乘以 $\pi$ 电子数2)之和,即:

$$p_{12} = (0.3717 \times 0.6015) \times 2 + (0.6015 \times 0.3717) \times 2 = 0.894$$

同样,  $p_{23} = (0.6015 \times 0.6015) \times 2 + [0.3717 \times (-0.3717)] \times 2 = 0.447$

自由原子价 $F$ 表示最大成键数与实际成键数之差。碳原子的最大 $\pi$ 成键数为1.732,加上三个 $\sigma$ 键级,所以总的最大成键数为4.732,原子1的自由原子价

$$F_1 = 4.732 - 3.894 = 0.838$$

同样,  $F_2 = 4.732 - (3 + 0.894 + 0.447) = 0.391$

从上述内容可以看出分子图的用处,如何计算出分子图(电子密度、键级、原子自由价)是个重要的问题。

各分子轨道波函数的通式表示如下:

$$\Phi_i = c_{i1}\varphi_1 + c_{i2}\varphi_2 + \cdots + c_{i6}\varphi_6 + \cdots$$

从乙烯的分子轨道计算可以很容易地看到苯的分子轨道计算过程:

$$\Phi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \cdots + c_6\varphi_6$$

分子轨道能量为:

$$E = \frac{(c_1^2 + c_2^2 + \cdots + c_6^2)\alpha + 2(c_1c_2 + c_2c_3 + \cdots + c_6c_1)\beta}{c_1^2 + c_2^2 + \cdots + c_6^2}$$

变分法求极值,条件:

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0, \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0, \cdots, \frac{\partial E}{\partial c_6} = 0$$

得联立方程组:

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta + c_6\beta = 0$$

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) + c_3\beta = 0$$



$$c_1\beta + c_3\beta + c_6(\alpha - E) = 0$$

令:

$$\lambda = \frac{\alpha - \beta}{\beta}$$

久期行列式简写为:

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

解久期行列式, 得6个根:  $\lambda = \pm 1, \pm 1, \pm 2$

分别代入联立方程, 得:

$$E_1 = \alpha + 2\beta, \quad E_2 = \alpha + \beta, \quad E_3 = \alpha + \beta,$$

$$E_4 = \alpha - \beta, \quad E_5 = \alpha - \beta, \quad E_6 = \alpha - 2\beta$$

对应各能量值的分子轨道函数:

| 能量 $E_i$                | MO $\Phi_i$                                                         |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| $E_1 = \alpha + 2\beta$ | $\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5 + c_6)$    |
| $E_2 = \alpha + \beta$  | $\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2c_1 + c_2 - c_3 - 2c_4 - c_5 + c_6)$ |
| $E_3 = \alpha + \beta$  | $\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(c_2 + c_3 - c_5 - c_6)$                |
| $E_4 = \alpha - \beta$  | $\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}}(c_2 - c_3 + c_5 - c_6)$                |
| $E_5 = \alpha - \beta$  | $\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2c_1 - c_2 - c_3 + 2c_4 - c_5 - c_6)$ |
| $E_6 = \alpha - 2\beta$ | $\phi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(c_1 - c_2 + c_3 - c_4 + c_5 - c_6)$    |

轨道能量见图1-3(• 表示轨道上占据的 $\pi$ 电子):