KHÁI NIỆM VỀ HÓA HỮU CƠ LƯỢNG TỬ

Ts. Trần Thượng Quảng
Bộ môn Hóa Hữu Cơ – Khoa Công Nghệ Hóa Học
Trường Đại Học Bách Khoa Hà Nội

I. Hàm sóng và phương trình Shrödinger

- - Electron chuyển động xung quanh hạt nhân có tính tuần hoàn. Chuyển động này có thể được xem như là chuyển động dao động. Do vậy chuyển động của electron có thể mô tả bằng hàm sóng:

$$\Psi = R(r) \bullet Y(\theta, \varphi)$$

- R(r): phần xuyên tâm

$Y(\theta, \varphi)$ Phần gốc

Đối với e cùng 1 lớp thì R(r) là giống nhau do có cùng khoảng cách r do vậy trong trường hợp này người ta chú ý đến phần gốc Y.

Phương trình sóng Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi$$

H: Toán tử Hamilton, xác định dạng chuyển động của điện tử
E: năng lượng

Trong trường hợp chuyển động của phần tử không có trường lực bên ngoài:

$$\frac{-\hbar}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial\tau}$$

Khi có mặt trường thế năng bên ngoài thi phân tử vừa có động năng vừa có thế năng U

$$\frac{-\hbar}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)+U\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial\tau}$$

Dạng tổng quát của phương trình sóng Schrödinger

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\Psi + U\Psi = -i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial\tau}$$

Hàm số sóng có trạng thái dừng – trạng thái có trị số năng lượng của hệ thống xác đinh, không phụ thuộc vào thời gian:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + U\Psi = E\Psi$$

Các thuyết về liên kết hóa học và góc hóa trị

- 1. Thuyết hóa trị định hướng:
- - Liên kết hóa học được hình thành theo hướng mà ở đó xảy ra sự xen phủ cực đại giữa các obitan
- - Hướng của liên kết hóa học cần phải như thế nào để cho obitan của các electron liên kết xen phủ ở mức độ lớn nhất trong khoảng cách đã cho.
- Ví dụ: góc H-O-H : 104^o5

  H-S-H : 92^o

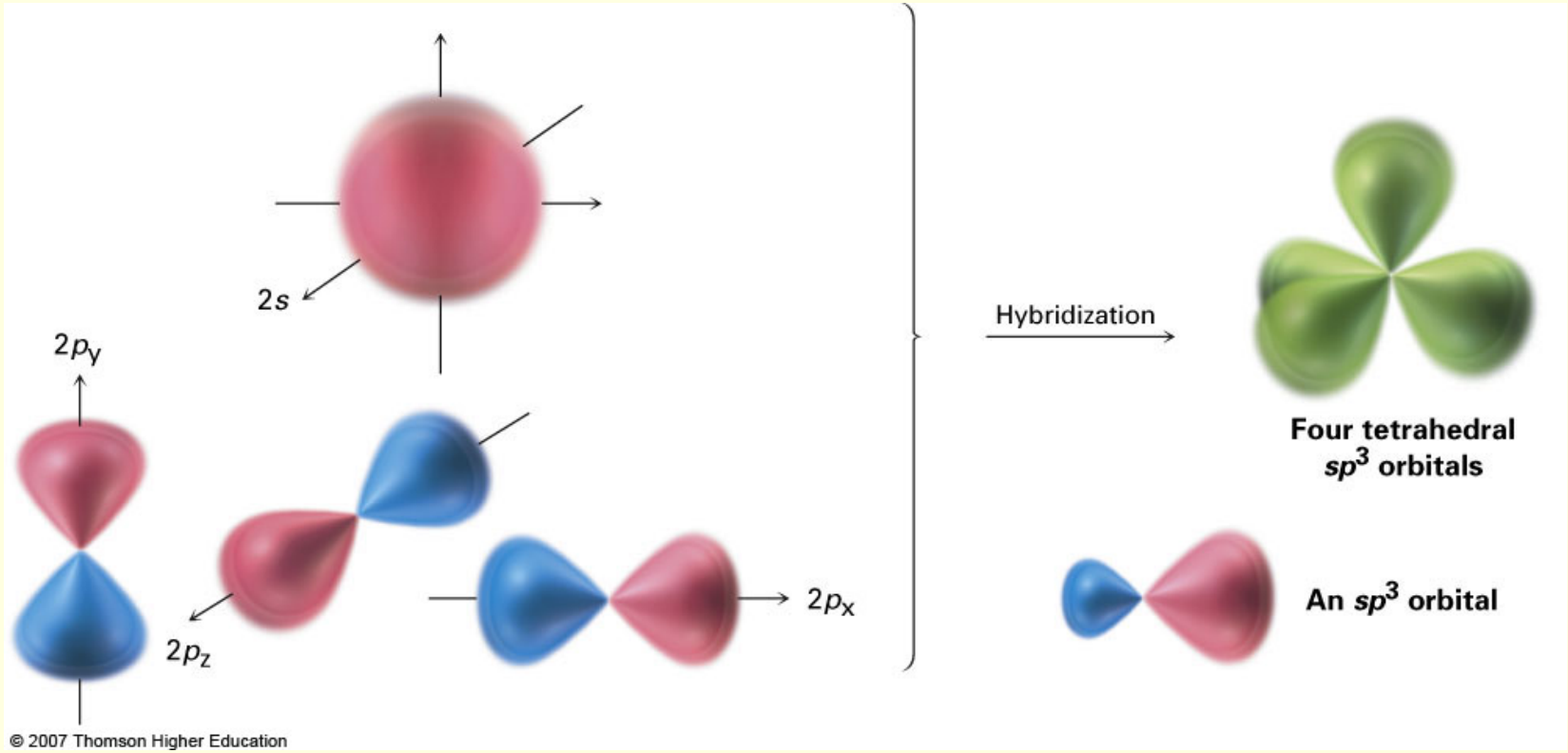
  H-N-N : 107^o5

Sự lai hóa obitan liên kết

- Cấu hình electron của cácbon ở trạng thái thường: $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$
- Khi nhận năng lượng 161,5 Kcal/mol nguyên tử C có cấu hình electron:
- $1s^2\ 2s^1\ 2p_x^1\ 2p_y^1 2p_z^1$
- Khi tạo ra liên kết mới obitan 2s và 1 số obitan 2p của C tổ hợp với nhau tạo thành các obitan lai hóa.

Lai hóa Sp^3

- Lai hóa sp^3: 1 obitan s và 3 obitan p (p_x,p_y,p_z) sẽ tổ hợp với nhau tạo thành 4 obitan lai hóa sp^3 giống như nhau. Bốn obitan này được phân bố trong không gian theo hình tứ diện đều, hướng từ tâm đến đỉnh có góc tạo thành là 109°28’



Bản chất của lai hóa sp^3

- Trong hydrocacbon no hàm sóng tạo ra 4 liên kết chính là sự tổ hợp tuyến tính các hàm riêng:

$$\Psi_i = a_i\Psi_s + b_i\Psi_{p_x} + c_i\Psi_{p_y} + d_i\Psi_{p_z}$$

- Theo cơ học lượng tử, Ψ là hàm chuẩn hóa thì:

$$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1$$

- Ψ là hàm trực giao thì :

$$a_i a_j + b_i b_j + c_i c_j + d_i d_j = 0$$

Phương trình sóng của các obitan lai hóa:

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

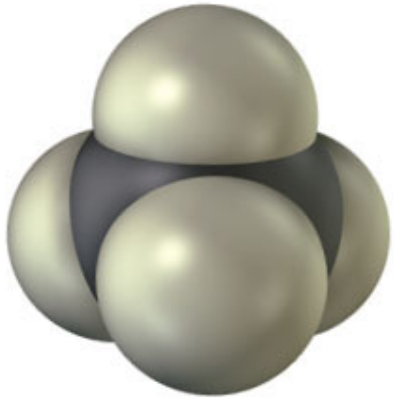
Tính chất

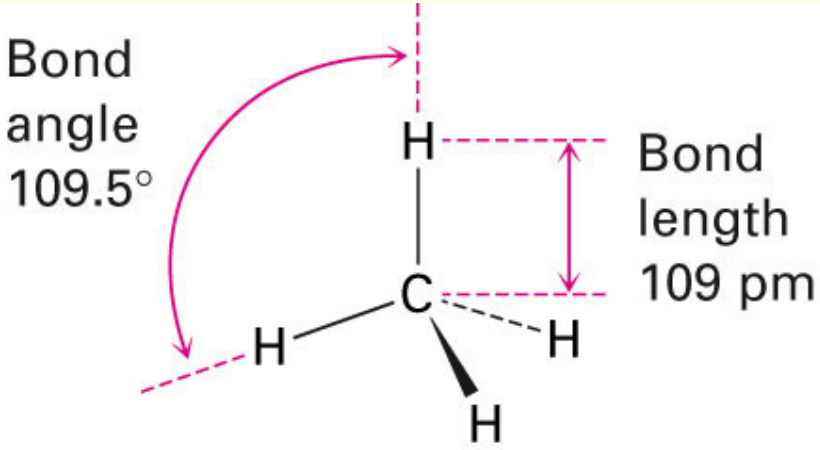
- Đặt trưng cho các hợp chất no
- Mục đích của sự lai hóa là tạo sự xen phủ cực đại, dẫn đến liên kết bền vững
- Độ lớn cực đại của các hàm sóng bằng nhau

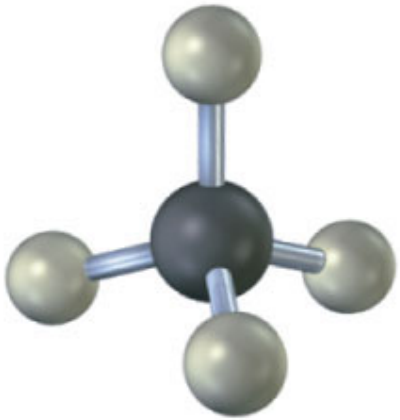
$$\Psi_{sp^3\,\max} = 2$$

Cấu tạo CH_4

- Các obitan sp^3 của C xen phủ với 1 obitan s của 4 nguyên tử H tạo thành 4 liên kết C-H giống nhau
- Mỗi liên kết C-H có năng lượng 438 kJ/mol và chiều dài 110 pm
- Góc liên kết: góc H–C–H là 109^o 28’ (109,5^o) (góc hình tứ diện đều).



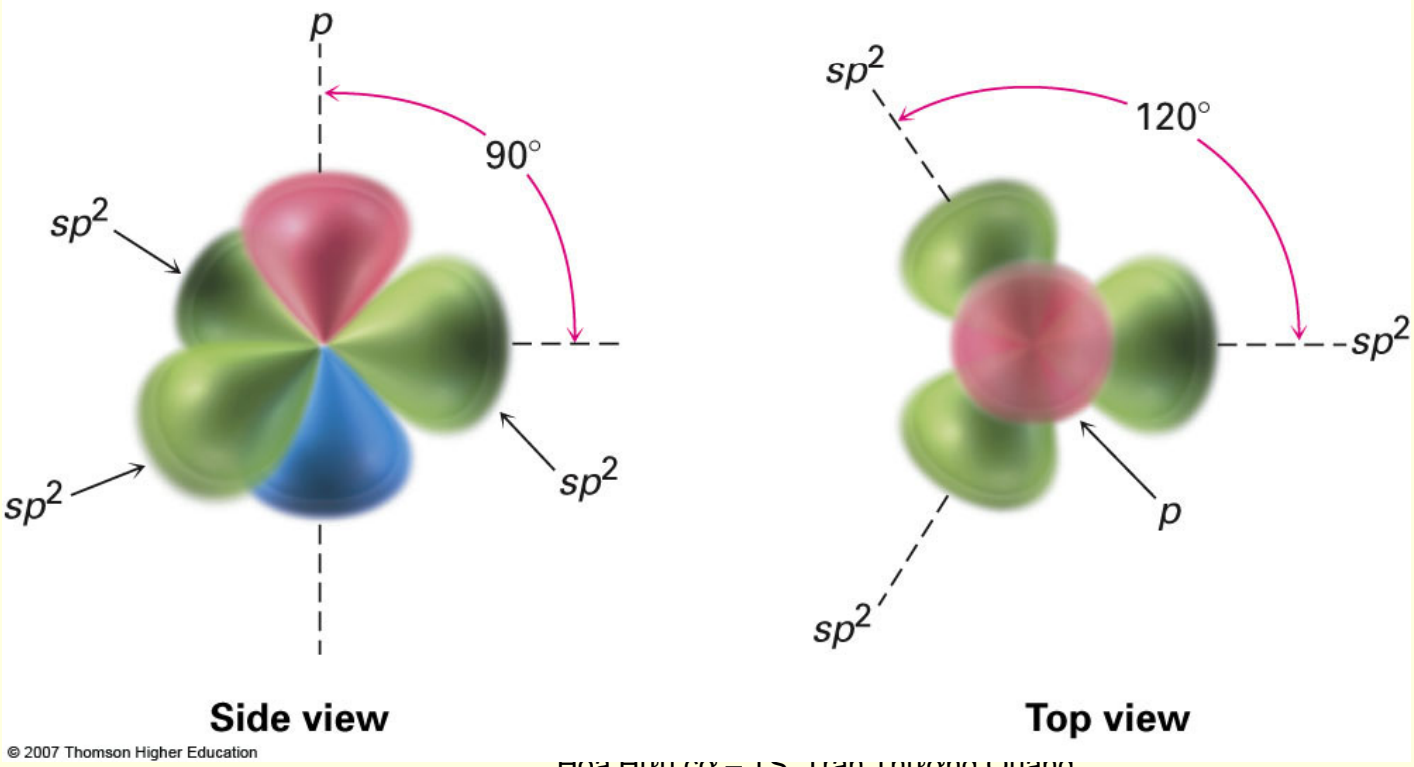




© 2007 Thomson Higher Education

Lai hóa sp^2

- Obitan 2s xen phủ với 2 obitan 2p ($2p_x$ và $2p_y$) tạo thành 3 obitan lai hóa giống hệt nhau nằm trên cùng một mặt phẳng hướng từ tâm đến đỉnh của 1 tam giác đều với góc tạo thành là 120°



© 2007 Thomson Higher Education

Bản chất

- Hàm sóng tạo ra 3 liên kết chính là sự tổ hợp tuyến tính các hàm riêng:

$$\Psi_i = a_i \Psi_s + b_i \Psi_{p_x} + c_i \Psi_{p_y}$$

- Theo cơ học lượng tử, Ψ là hàm chuẩn hóa thì:

$$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 = 1$$

- Ψ là hàm trực giao thì :

$$a_i a_j + b_i b_j + c_i c_j = 0$$

Phương trình sóng của các obitan lai hóa:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s - \frac{\sqrt{2}}{2}p_x + \frac{\sqrt{6}}{2}p_y)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s - \frac{\sqrt{2}}{2}p_x - \frac{\sqrt{6}}{2}p_y)$$

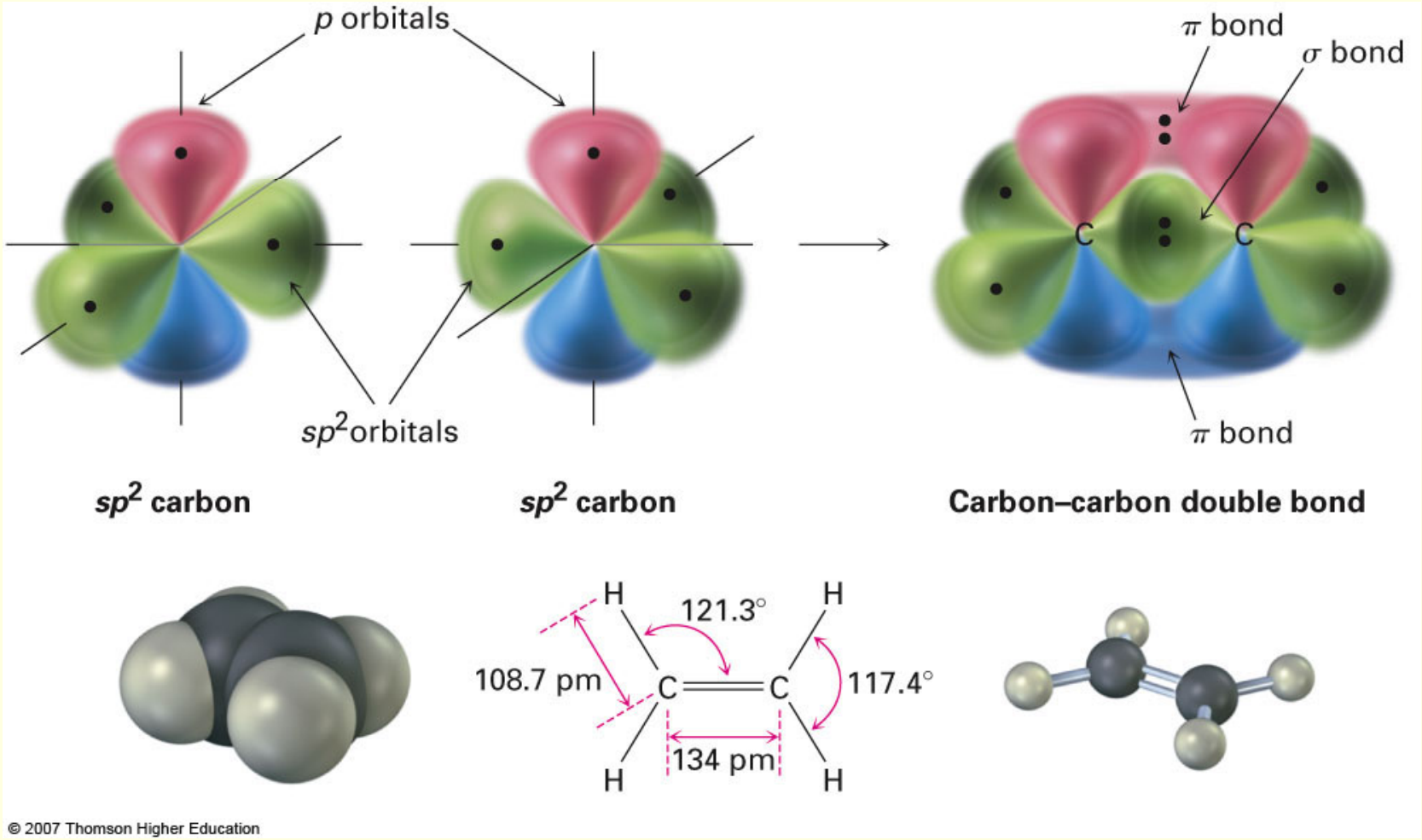
Tính chất

- Đặt trưng cho các hợp chất không no chứa liên kết đôi
- Độ lớn cực đại của các hàm đều bằng nhau

$$\Psi_{sp^3\,\max} = 1{,}991$$

Cấu tạo etylen

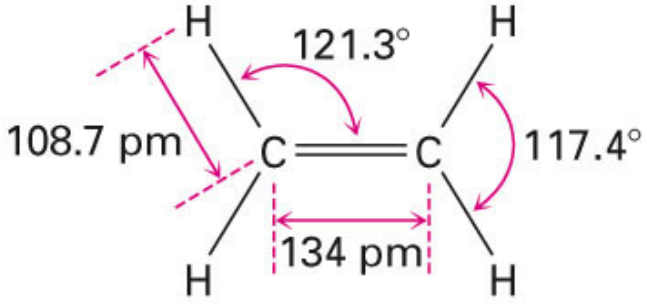
- 2 obitan sp^2 xen phủ với nhau tạo thành liên kết σ
- 2 obitan p xen phủ với nhau tạo thành liên kết π

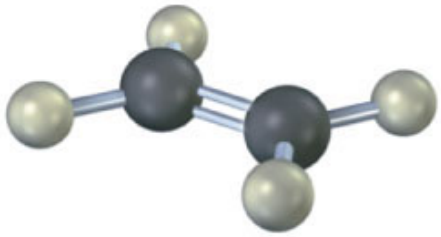


© 2007 Thomson Higher Education

Cấu tạo etylen

- 4 obitan sp^2 xen phủ với 4 obitan s của H tạo thành 4 liên kết σ
- Góc liên kết H–C–H và H–C–C là 120°
- Liên kết đôi C=C trong etylen ngắn hơn liên kết đơn trong etan
- Chiều dài liên kết đôi C=C là 133 pm (C–C 154 pm)

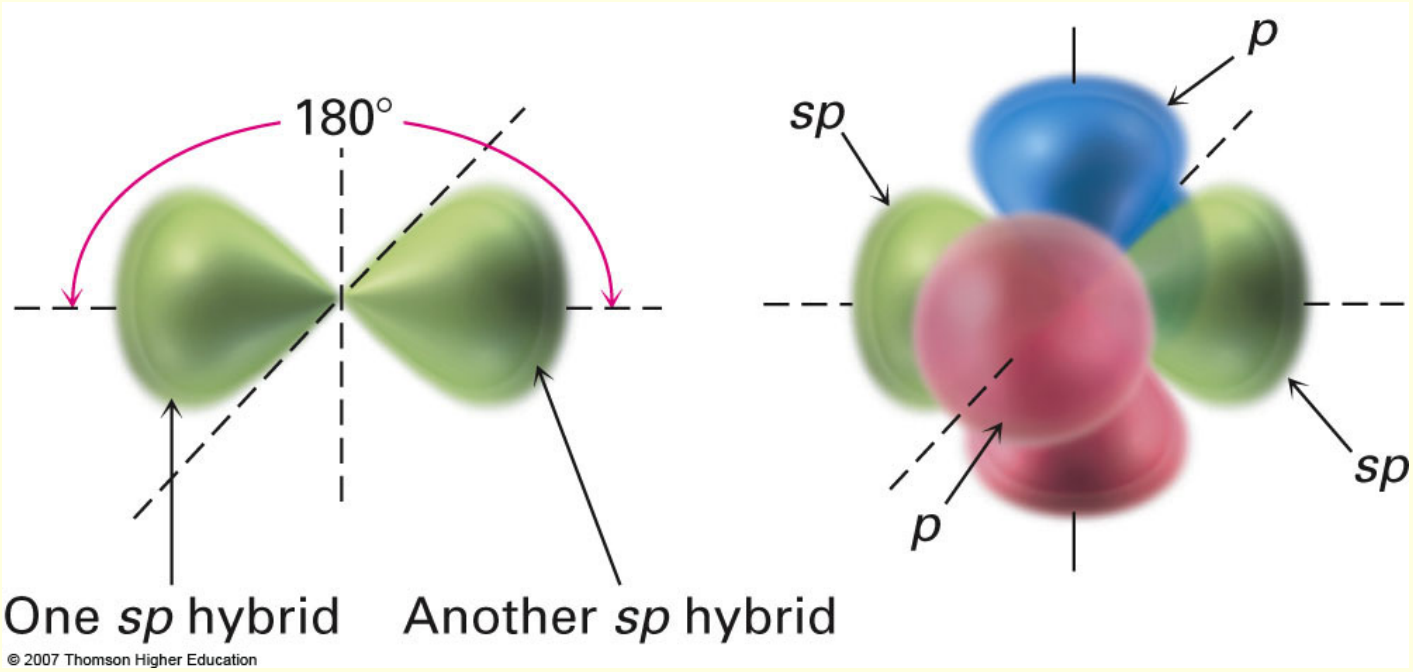




© 2007 Thomson Higher Education

Lai hóa sp

- 1 obitan 2s tổ hợp với 1 obitan $2p_x$ tạo thành 2 obitan lai hóa sp giống hệt nhau nằm trên 1 đường thẳng có góc tạo thành 180^o
- 2 obitan p_y và p_z không tham gia tổ hợp



© 2007 Thomson Higher Education

Bản chất

- Hàm sóng tạo ra 2 liên kết chính là sự tổ hợp tuyến tính các hàm riêng:

$$\Psi_i = a_i \Psi_s + b_i \Psi_{p_x}$$

- Theo cơ học lượng tử, Ψ là hàm chuẩn hóa thì:

$$a_i^2 + b_i^2 = 1$$

- Ψ là hàm trực giao thì :

$$a_i a_j + b_i b_j = 0$$

Phương trình sóng của các obitan lai hóa:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x)$$

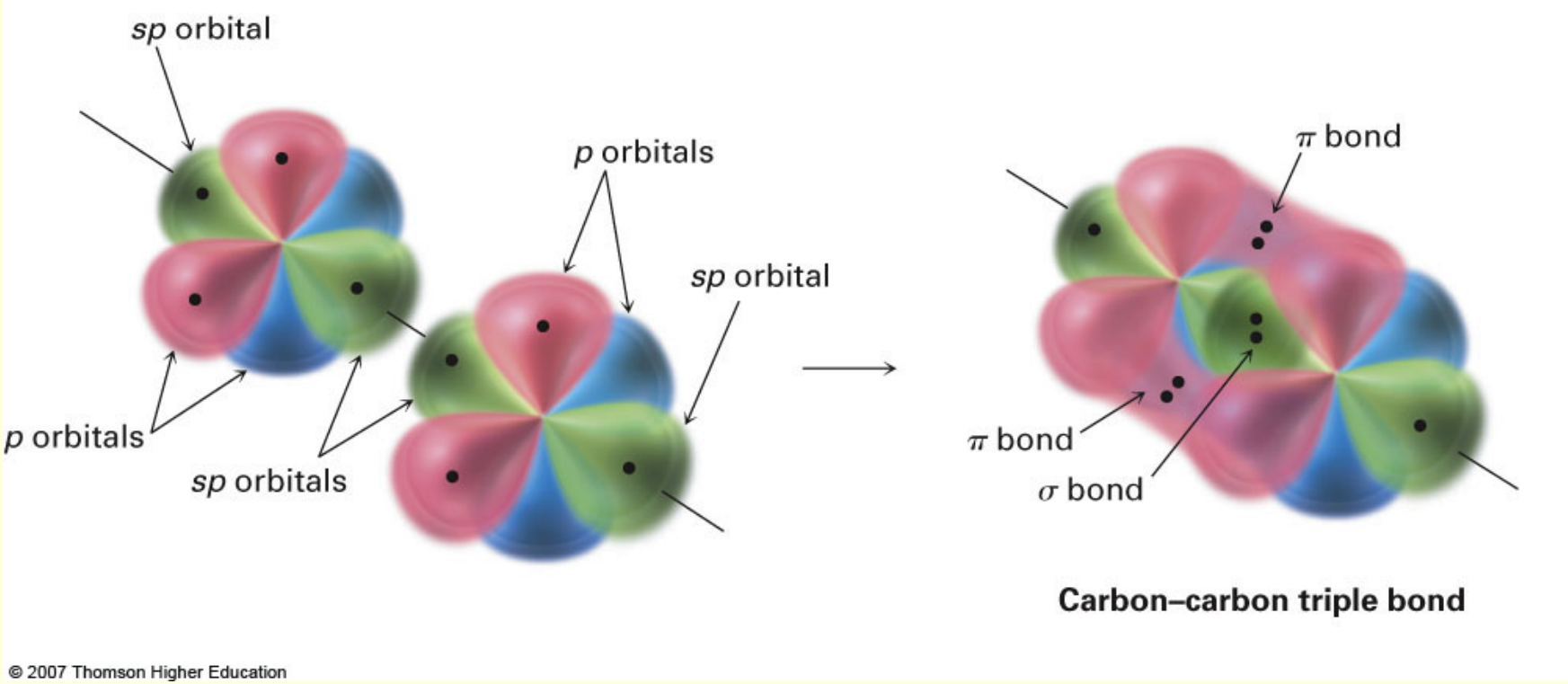
Tính chất

- Đặt trưng cho các hợp chất không no chứa liên kết ba
- Độ lớn cực đại của các hàm đều bằng nhau

$$\Psi_{sp^3\,\max} = 1{,}93$$

Cấu tạo axetilen

- 2 obitan lai hóa sp của C xen phủ với nhau tạo ra liên kết *sp–sp* σ
- *Obitan* p_z của mỗi nguyên tử C xen phủ với nhau tạo thành liên kết p_z–p_z π và đồng thời obitan p_y cuar mỗi nguyên tử xen phủ với nhau tạo thành liên kết p_y–p_y π



© 2007 Thomson Higher Education

Kết luận về sự lai hóa

- Độ lớn cực đại của các hàm sóng:

$$\Psi_{s\,\max} < \Psi_{p\,\max} < \Psi_{sp\,\max} < \Psi_{sp^2\,\max} < \Psi_{sp^3\,\max}$$

1 $\sqrt{3}$ 1,93 1,991 2

Sự xen phủ obitan tăng dần nên liên kết càng bền vững

- Độ âm điện của các obitan sắp xếp theo thứ tự: $\chi_{sp} > \chi_{sp^2} > \chi_{sp^3}$

Các loại liên kết

- Liên kết σ
- Liên kết π
- Liên kết δ

Liên kết σ

- Hình thành do sự xen phủ giữa các obitan dọc theo trục liên kết
- Ví dụ: liên kết C-H trong metan, C-C trong etan, etylen, axetylen, O-H

Liên kết σ

- Liên kết σ có những đặc điểm sau:
  - + Vùng xen phủ nằm trên trục liên kết và trục liên kết là trục đối xứng của các obitan tham gia tạo liên kết
  - + các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử có thể quay tự do xung quanh trục liên kết
  - + Liên kết *σ là loại liên kết bền*

Liên kết π

- Là loại liên kết được hình thành do sự xen phủ giữa các obitan nhưng vùng xen phủ nằm ngoài trục liên kết và vuông góc với trục liên kết.
- Liên kết π có thể được hình thành do sự xen phủ giữa 2 obitan p-p với nhau hoặc p-d
- Liên kết π có những đặc điểm sau
  - + Liên kết π thuộc loại liên kết kém bền, dễ bị phân cực, cản trở sự quay tự do của nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử
  - +Các trục liên kết song song nhau và vuông góc với trục nối tâm.

Liên kết δ

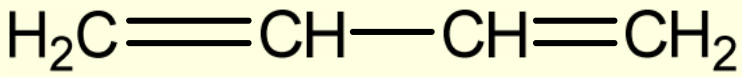
- Được hình thành do sự xen phủ giữa các obitan d,f
- Liên kết δ thường được tạo thành trong 1 số phức chất

Các phương pháp gần đúng của cơ học lượng tử nghiên cứu tính chất các hợp chất hữu cơ

- Butadien trong phương pháp MO-LCAO
- Ý nghĩa các số lượng tử

Butadien trong phuong phap MO-LCAO

- Xét phân tử Butadien-1,3



- Trong butadien-1,3 có 2 liên kết π, tương ứng với 4 electron π chuyển động trong trường của 4 nguyên tử cacbon.
- Trong phần tính toán, bỏ qua các liên kết σ, chỉ xét liên kết π.
- Hàm số sóng của obitan phân tử sử dụng trong phương pháp có dạng:

$$\Psi_i(\pi) = c_{i1}\psi_1 + c_{i2}\psi_2 + c_{i3}\psi_3 + c_{i4}\psi_4$$

- Từ phương trình Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \rightarrow \quad \Psi\hat{H}\Psi = E\Psi^2$$

- Lấy tích phân không gian:

$$\int \Psi\hat{H}\Psi d\tau = \int E\Psi^2 d\tau$$

Tích phân culong

- Tích phân Culong: $\alpha_i = \int \Psi_i \hat{H} \Psi_i d\tau$ là 1 đại lượng biểu thị năng lượng của eletron trong trường của hạt nhân nguyên tử i với hàm sóng nguyên tử Ψ_i và các hạt nhân khác thì ít ảnh hưởng tới trạng thái năng lượng này. Nghĩa là khi e đến gần hạt nhân nguyên tử i thì chỉ chịu ảnh hưởng của hạt nhân này còn khi khoảng cách từ hạt nhân đến e là vô tận thì α_i =0.
- Trong Butadien: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha$

Tích phân cộng hưởng β_{ij}

$\beta_{ij} = \int \Psi_i \hat{H} \Psi_j d\tau = \beta$ (i vµ j kÒ nhau) $\beta_{ij} = \int \Psi_i \hat{H} \Psi_j d\tau = 0$ (i vµ j kh«ng kÒ nhau)

$$\beta_{ij} = \int \Psi_i \hat{H} \Psi_j d\tau \quad (i \# j)$$

- Là một đại lượng biểu thị năng lượng của e trong trường chung của hạt nhân 2 nguyên tử i và j có hàm sóng tương đương là Ψ_i và Ψ_j , nghĩa là sẽ chịu sự tương tác của cả 2 hạt nhân i và j
- Trong phương pháp gần đúng: α_i được coi như bằng nhau đối với mọi nguyên tử tương đương nhau thì tích phân cộng hưởng bằng nhau đối với các nguyên tử i và j liên kết trực tiếp với nhau, còn đối với những nguyên tử không liên không liên kết trực tiếp với nhau thì bằng 0

Tích phân phủ

$$S_{ij} = \int \Psi_i \Psi_j d\tau$$

$$S_{ij} = \int \Psi_i \Psi_j d = 0 \ \ (i \neq j); \qquad S_{ii} = 1 \ \ (i = j)$$

- Là một đại lượng đặc trưng cho sự xen phủ của 2 nguyên tử tạo thành liên kết (nếu trực giao sẽ không có liên kết) – tích phân không trực giao
- Độ lớn của S_{ij} phụ thuộc vào độ lớn của liên kết trong phương pháp vật lý.
- Đối với 2 nguyên tử lân cận:
- $S_{12} = S_{21} = S_{23} = S_{32} = S_{34} = S_{43} = S$
- Đối với 2 nguyên tử nằm xa nhau:
- $S_{13} = S_{31} = S_{14} = S_{41} = S_{24} = S_{42} = 0$;
- $S_{11} = S_{22} = S_{33} = S_{44} = 1$

- Thay các điều kiện gần đúng trên vào phương trình Schrödinger đã được khai triển, kết hợp với 1 số các điều kiện chuẩn hóa

$$\int \Psi_1^{\,2} d\tau = \int \Psi_2^{\,2} d\tau = \int \Psi_3^{\,2} d\tau = \int \Psi_4^{\,2} d\tau = 1$$

- Điều kiện năng lượng của hệ là cực tiểu

$$\frac{\partial E}{\partial C_i} = 0$$

Kết quả:

$$E_1 = \alpha + 1{,}618\beta$$

$$E_2 = \alpha + 0{,}618\beta$$

$$E_3 = \alpha - 0{,}618\beta$$

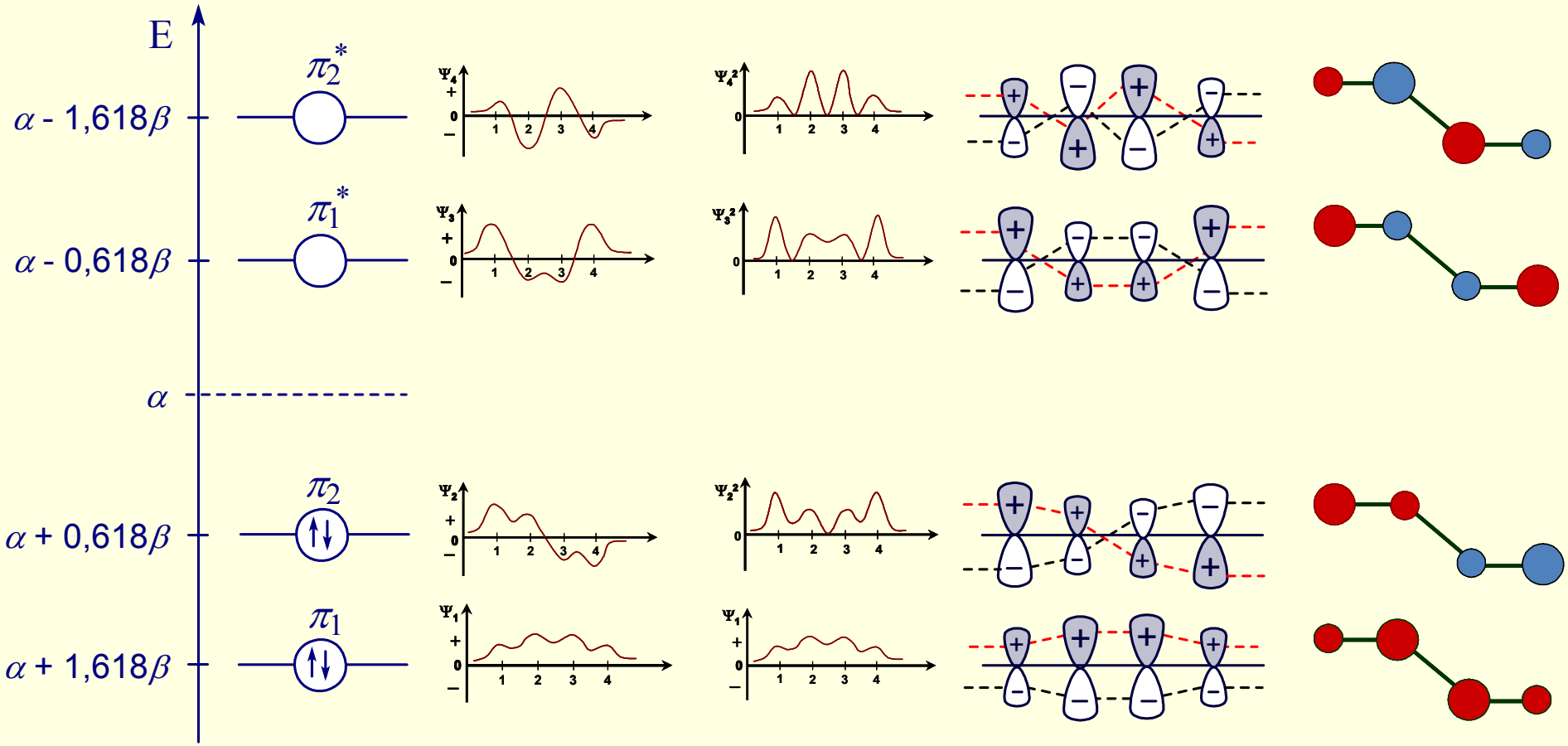
$$E_4 = \alpha - 1{,}618\beta$$

- Trong đó: E_1 và E_2 là năng lượng ứng với các MO liên kết Ψ_1 (hay p_1); Ψ_2 (hay p_2);
- E_3 và E_4 là năng lượng ứng với các MO liên kết Ψ_3 (hay p_2^*); Ψ_4 (hay p_1^*).
- Do $\beta<0$ nên $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$

- $C_1 = C_4 = 0,3717$
- $C_2 = C_3 = 0,6015$
- Hàm sóng của các nguyên tử tương ứng với các giá trị năng lượng:

Hàm sóng Ψ	**Năng lượng E**
$\Psi_1 = \pi_1 = 0,3717\psi_1 + 0,6015\psi_2 + 0,6015\psi_3 + 0,3717\psi_4$	$E_1 = \alpha + 1,618\beta$
$\Psi_2 = \pi_2 = 0,6015\psi_1 + 0,3717\psi_2 - 0,3717\psi_3 - 0,6015\psi_4$	$E_2 = \alpha + 0,618\beta$
$\Psi_3 = \pi_2^* = 0,6015\psi_1 - 0,3717\psi_2 - 0,3717\psi_3 + 0,6015\psi_4$	$E_3 = \alpha - 0,618\beta$
$\Psi_4 = \pi_1^* = 0,3717\psi_1 - 0,6015\psi_2 + 0,6015\psi_3 - 0,3717\psi_4$	$E_4 = \alpha - 1,618\beta$

Biểu diễn phân tử Butadien (C_4H_6) trong phương pháp MO



a) Gi¶n ®å n¨ng l- î ng E b) § å thÞ MO-Ψ c) § å thÞ MO-Ψ^2 d) Sù ph©n bè electron π tr³ n c¸c orbital p

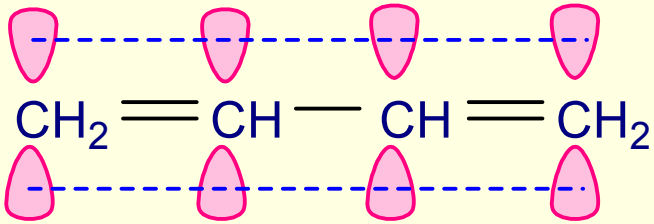
Butadien

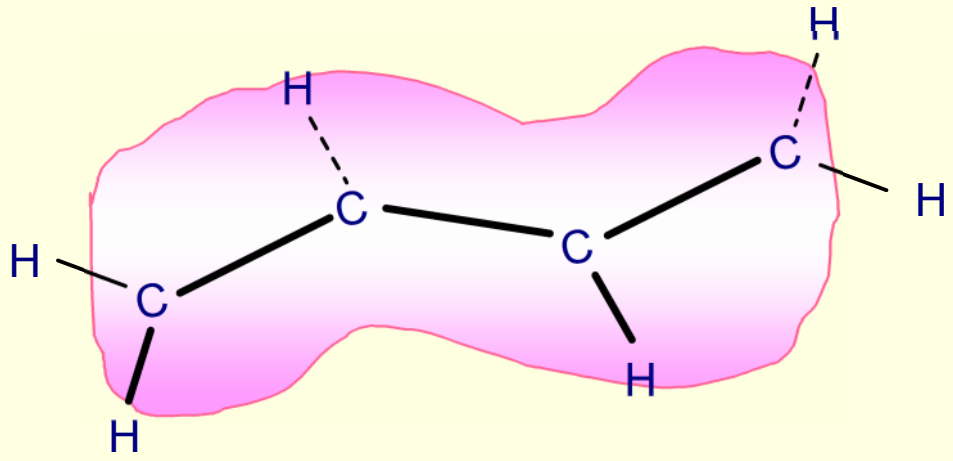
- **- 4 electron π sẽ phân bố như sau: 2 electron ở mức năng lượng E_1 ứng với hàm sóng Ψ_1; 2 electron ở mức năng lượng E_2 ứng với hàm sóng Ψ_2.**
- **- Hàm sóng Ψ_1 và Ψ_2 là các hàm liên kết, Hàm sóng Ψ_3 và Ψ_4 là các hàm phản liên kết.**
- **- Bình phương các giá trị Ψ_1^2, Ψ_2^2, Ψ_3^2, và Ψ_4^2 là sự phân bố mật độ electron trong toàn bộ phân tử.**
- **- Liên kết không được tạo thành giữa các nguyên tử khi $\Psi=0$ và $\Psi^2=0$.**
- **- Năng lượng toàn phần của liên kết π trong phân tử Butadien là:**
  - $E_\pi = 2E_1 + 2E_2 = 2.(\alpha + 1{,}618\beta) + 2.(\alpha + 0{,}618\beta) = 4\alpha + 4{,}472\beta$

- **Orbital có mức năng lượng cao nhất là orbital tạo sự phân cắt đối với các cặp nhân; Orbital có mức năng lượng thấp nhất là orbital không có một nút nào và hoàn toàn liên kết.**

Hệ liên hợp trong phân tử Butadien

Trong phân tử C_4H_6 các orbital p không ở trạng thái độc lập tạo nên các liên kết π riêng rẽ mà chúng xen phủ lẫn nhau thành một hệ liên hợp và nhờ có sự liên hợp mà phân tử trở nên bền hơn.





Mật độ điện tử

- Obitan phân tử Ψ_i trong hệ liên hợp:

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^{n} C_{ij}\chi_j$$

- Điều kiện chuẩn hóa:

$$\int \Psi_i^2 d\tau = \sum_{j=1}^{n} C_{ij}^2 \int \chi_j^2 d\tau = 1$$

- Nếu tất cả các obitan đều chuẩn hóa: $\int \chi_j^2 d\tau = 1$

- Suy ra: $\sum_{j=1}^{n} C_{ij} = 1$

Mật độ điện tử

- Nếu trên mỗi orbital có n_i electron π thì mật độ electron tổng cộng bằng tổng mật độ electron của tất cả các electron trên các MO. Vì vậy, mật độ electron π đối với nguyên tử thứ r được tính bằng hệ thức:

$$q_r = \sum_i n_i . c_{ir}^{\ 2}$$

- Trong đó: q_r: mật độ electron π trên nguyên tử thứ r;

  n_i: số electron π trong MO-Ψ_i;

  c_{ir}: hệ số orbital ứng với nguyên tử thứ r ở MO-Ψ_i.

Mật độ điện tử trong Butadien

- Trong phân tử C_4H_6 có 4 nguyên tử C (r = 1, 2, 3, 4).
- 2 electron π ở mức năng lượng E_1 ứng với hàm sóng:

$$\Psi_1 = 0{,}3717\psi_1 + 0{,}6015\psi_2 + 0{,}6015\psi_3 + 0{,}3717\psi_4$$

- 2 electron π ở mức năng lượng E_2 ứng với hàm sóng:

$$\Psi_2 = 0{,}6015\psi_1 + 0{,}3717\psi_2 - 0{,}3717\psi_3 - 0{,}6015\psi_4$$

Đối với nguyên tử cacbon thứ nhất (C-1), mật độ electron là:

$$q_1 = 2c_{11}^2 + 2c_{12}^2 = 2.(0{,}3717)^2 + 2(0{,}6015)^2 = 1$$

- Tương tự, đối với nguyên tử cacbon thứ hai (C-2), thứ ba (C-3), và thứ tư (C-4) mật độ electron là:

$$q_2 = 2c_{12}^2 + 2c_{22}^2 = 2.(0{,}6015)^2 + 2(0{,}3717)^2 = 1$$

$$q_3 = 2c_{13}^2 + 2c_{23}^2 = 2.(0{,}6015)^2 + 2(-0{,}3717)^2 = 1$$

$$q_4 = 2c_{14}^2 + 2c_{24}^2 = 2.(0{,}3717)^2 + 2(-0{,}6015)^2 = 1$$

- Như vậy, trong phân tử Butadien, mật độ electron tại các nguyên tử cacbon đều bằng 1:

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 1$$

Thứ bậc liên kết

- Trong Hóa học Hữu cơ cổ điển,bậc liên kết luôn là số nguyên (ví dụ: 1 đối với liên kết đơn, 2 đối với liên kết đôi, 3 đối với liên kết ba).
- Theo quan niệm hiện nay, bậc liên kết là những số thập phân.
- Như đã biết, độ bền liên kết phụ thuộc vào tích phân xen phủ giữa hai nguyên tử r và s; độ bền liên kết tỷ lệ với tích ($c_{ir}.c_{is}$) trong MO-Ψ_i.
- Từ các hệ số đứng trước hàm sóng nguyên tử trong hàm sóng phân tử cũng có thể xác định được bậc liên kết *p* cho liên kết giữa hai nguyên tử r và s đứng cạnh nhau theo hệ thức:

$$P_{rs} = \sum_{i}^{n} n_i . c_{ir} . c_{is}$$

- Trong đó: c_{ir}: hệ số orbital của nguyên tử r của MO-Ψ_i;

  c_{is}: hệ số orbital của nguyên tử s của MO-Ψ_i;

  n_i: số electron p trên MO-Ψ_i.

Thứ bậc liên kết trong Butadien

- Với các nguyên tử đứng xa nhau thì: $P_{rs} = 0$.
- Bậc liên kết tính theo hệ thức trên là bậc liên kết *p*.
- Ở các liên kết đôi, ngoài liên kết *p* còn có liên kết *s* nên bậc liên kết toàn phần sẽ là:
- $P_{rs} = 1 + p_{rs}$

Bậc liên kết P_{rs} đối với từng nguyên tử cacbon trong phân tử Butadien:

- Trong phân tử C_4H_6 mỗi orbital liên kết Ψ_1, Ψ_2 (i = 1, 2) có 2 electron ($n_i = n_1 = n_2 = 2$).

$$\Psi_1 = 0{,}3717\psi_1 + 0{,}6015\psi_2 + 0{,}6015\psi_3 + 0{,}3717\psi_4$$

$$\Psi_2 = 0{,}6015\psi_1 + 0{,}3717\psi_2 - 0{,}3717\psi_3 - 0{,}6015\psi_4$$

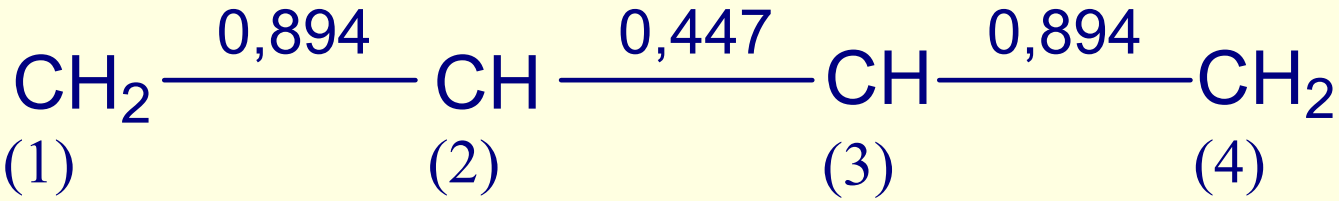
- Từ đó có thể tính được bậc liên kết như sau:

$P_{12} = 2.c_{11}.c_{12} + 2.c_{21}c_{22} = 2.0{,}3717.0{,}6015 + 2.0{,}6015.0{,}3717 = 0{,}894$

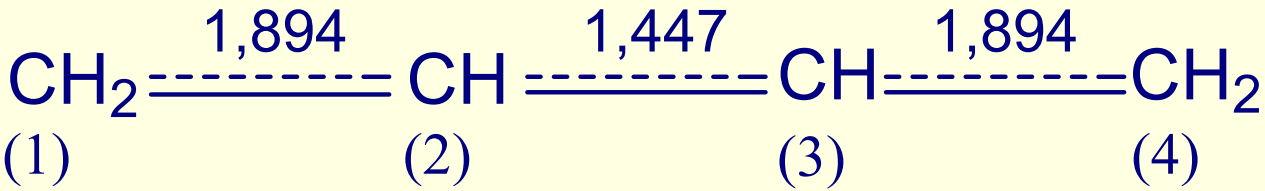
$P_{23} = 2.c_{12}.c_{13} + 2.c_{22}c_{23} = 2.0{,}6015.0{,}6015 + 2.0{,}3717.(-0{,}3717) = 0{,}447$

$P_{34} = 2.c_{13}.c_{14} + 2.c_{23.}c_{24} = 2.0{,}3717.0{,}6015 + 2.(-0{,}3717).(-0{,}6015) = 0{,}894$

- *Như vậy*:
- Bậc liên kết *p* giữa các nguyên tử C trong phân tử Butadien là:



- Bậc liên kết toàn phần (tính cả liên kết *s*) là:



Ý nghĩa của bậc liên kết:

- - Từ thực nghiệm thấy rằng luôn có mối quan hệ trực tiếp giữa bậc liên kết và độ dài liên kết. Bậc liên kết càng lớn thì độ dài liên kết càng nhỏ. Nếu biết được bậc liên kết có thể suy ra độ dài liên kết. Đối với các hydrocacbon có liên kết đôi thì độ dài liên kết là:

$$d_{rs}\ (Å) = 1,52 - 0,19.p_{rs}$$

- Ví dụ: đối với phân tử butadien: $d_{12} = d_{34} = 1,52 - 0,19.0,8942 = 1,35Å$

$$d_{23} = 1,52 - 0,19.0,447 = 1,43Å$$

- Các giá trị này rất gần với các giá trị thực nghiệm tương ứng là 1,37Å và 1,47Å.
- - Sự xác định bậc liên kết *p* còn cho phép đánh giá về mức độ định cư của liên kết *p*.
- Ví dụ: đối với phân tử butadien: $P_{23}= 0,443 < P_{12} = P_{34} = 0,8942$. Do đó, các electron *p* có xác suất tập trung ở khoảng giữa các nguyên tử C-1 và C-2, C-3 và C-4; các liên kết *p* được coi là có mức độ định cư xác định

Chỉ số hóa trị tự do

- Muốn nghiên cứu khả năng phản ứng của phân tử cần phải xác định về mặt lý thuyết khả năng cực đại mà nguyên tử trong phân tử có thể liên kết với các nguyên tử lân cận. Nếu nguyên tử chưa sử dụng hết khả năng cực đại của nó để tạo thành liên kết thì nguyên tử đó còn "hóa trị tự do" và vẫn còn khả năng phản ứng nhất định.
- Khái niệm "chỉ số hóa trị tự do" đặc trưng một cách định lượng cho "độ chưa bão hoà" của một nguyên tử r nào đó trong phân tử.

- Chỉ số hóa trị tự do của nguyên tử r được xác định theo công thức:

$$F_r = N_{max} - N_r$$

- Trong đó:

  F_r: chỉ số hóa trị tự do của nguyên tử r;

  N_r: tổng số bậc liên kết tính cho nguyên tử r;

  N_{max}: giá trị cực đại hay số liên kết cực đại;

- Đối với nguyên tử cacbon, giá trị N_{max} tìm thấy là:

$$N_{max} = = 3+1,732 = 4,732$$

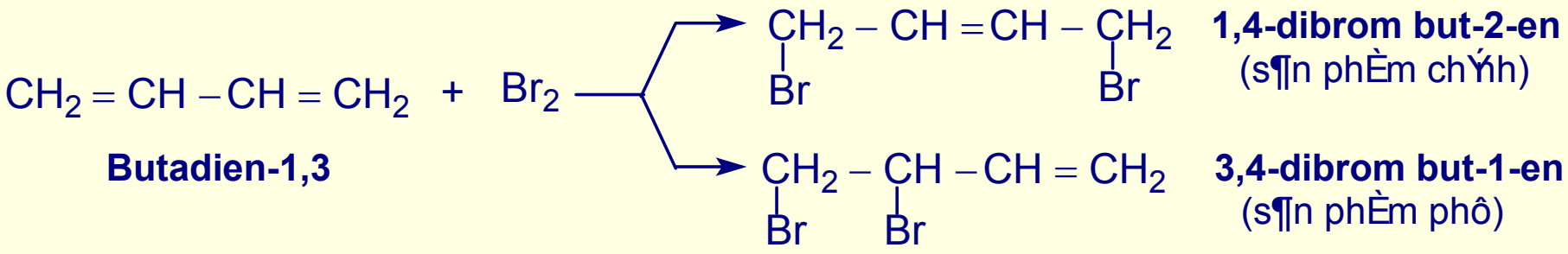
- (chính là giá trị cực đại của tổng các bậc liên kết p mà nguyên tử C có thể tham gia).
- Trị số N_{max} = 4,732 thu được từ việc tính toán đối với nguyên tử cacbon trung tâm C-2 trong gốc trimetylen metan.

Chỉ số hóa trị tự do F_r đối với từng nguyên tử cacbon trong phân tử Butadien:

- Chỉ số hóa trị tự do: $F_1 = F_4$ (đối với nguyên tử C-1 và C-4);
- $F_2 = F_3$ (đối với nguyên tử C-2 và C-3).
- Nhận thấy:
- + Nguyên tử C-1/C-4 tham gia tạo thành 2 liên kết s_{C-H} với nguyên tử H và 1 liên kết s_{C-C} với nguyên tử C-2 /C-3. Bậc liên kết của các liên kết s này bằng 1.
- Nguyên tử C-1/C-4 còn tham gia tạo thành liên kết *p* với nguyên tử C-2 /C-3 nên bậc liên kết *p* bằng 0,894.
- Do đó: $F_1 = F_4 = 4,732 – N_1 = 4,732 – N_4 = 4,732 – (3.1 + 0,894) = 0,838$
- + Nguyên tử C-2 tham gia tạo thành 3 liên kết s (1 liên kết s_{C-H} với nguyên tử H và 2 liên kết s_{C-C} với nguyên tử C-1 và C-3). Bậc liên kết của các liên kết s này bằng 1.
- Nguyên tử C-2 còn tham gia tạo thành 1 liên kết *p* với nguyên tử C-1 với bậc liên kết *p* là $p_{12} = 0,894$ và 1 liên kết *p* với nguyên tử C-3 với bậc liên kết *p* là $p_{23} = 0,447$.
- Nguyên tử C-3 cũng tương tự như nguyên tử C-2.
- Do đó: $F_2 = F_3 = 4,732 – N_2 = 4,732 – N_3 = 4,732 – (3.1 + 0,894 + 0,447) = 0,391$.

Ý nghĩa của chỉ số hóa trị tự do:

- Chỉ số hóa trị tự do đặc trưng cho khả năng tham gia phản ứng của nguyên tử trong phân tử với các gốc tự do hoặc các nguyên tử trung hoà khác.
- Ví dụ:
- Các nguyên tử C-1 và C-4 trong phân tử butadien có chỉ số hóa trị tự do lớn ($F_1 = F_4 = 0,838$) nên trong phản ứng brom hóa thì brom sẽ kết hợp vào C-1 và C-4:

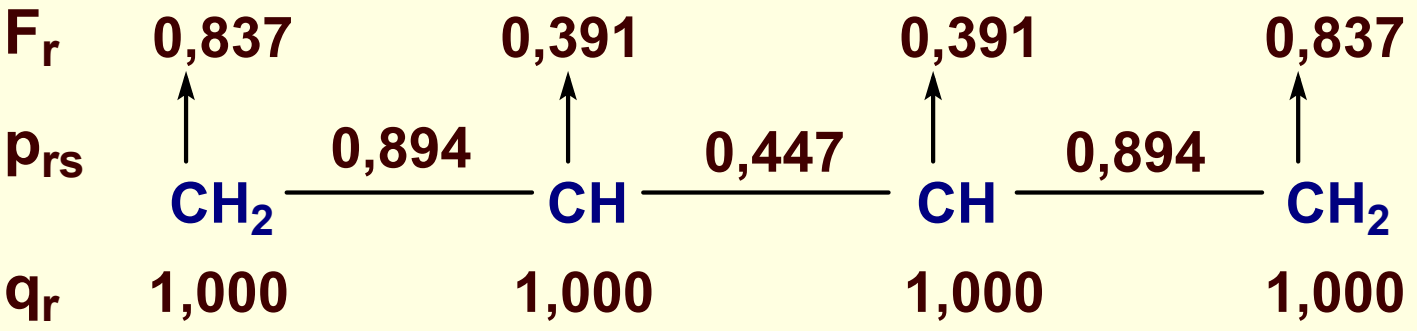


TỔNG KẾT CÁC TÍNH CHẤT CỦA PHÂN TỬ BUTADIEN THEO PHƯƠNG PHÁP MO

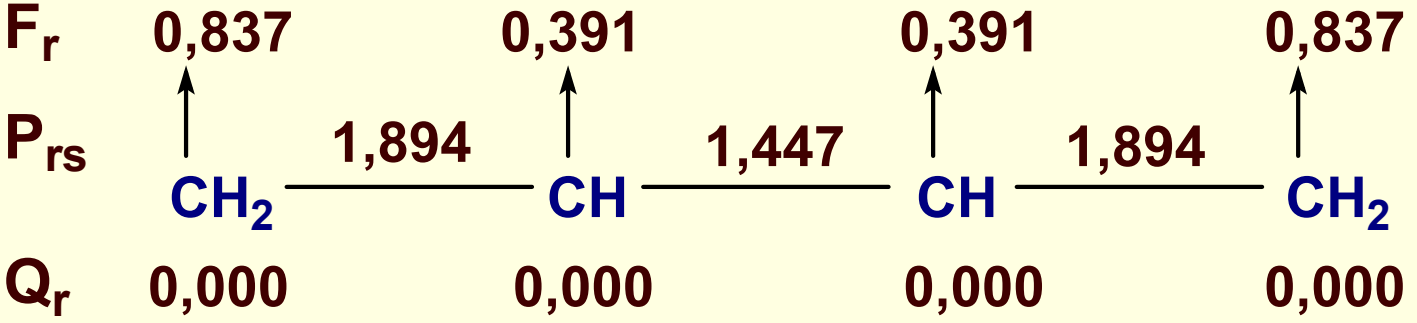
Các tính chất	**Công thức tính**	**Phân tử Butadien**
Mật độ electron q_r	$q_r = \sum_{i=1}^{n} n_i . C_{ir}^2$	$q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 1$
Điện tích Q_r	$Q_r = Z_r - q_r$	$Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_4 = 0$
Bậc liên kết p_{rs}	$p_{rs} = \sum_{i=1}^{n} n_i . C_{ir} . C_{is}$	$p_{12} = p_{34} = 0,894$ $p_{23} = 0,447$
Bậc liên kết toàn phần P_{rs}	$P_{rs} = 1 + p_{rs}$	$P_{12} = P_{34} = 1,894$ $P_{23} = 1,447$
Chỉ số hóa trị tự do F_r	$F_r = N_{max} - N_r$ hay $F_r = 4,732 - N_r$	$F_1 = F_4 = 0,837$ $F_2 = F_3 = 0,391$

Biểu đồ phân tử (Giản đồ phân tử)

- Biểu đồ phân tử là sơ đồ biểu diễn khung của phân tử mà trên đó có ghi rõ các giá trị:
- Mật độ electron *p* (q_r) hay điện tích *p* (Q_r);
- Chỉ số hóa trị tự do (F_r);
- Bậc liên kết *p* (p_{rs}) hay bậc liên kết toàn phần (P_{rs}).
- Trong đó:
- Mật độ q_r hay điện tích Q_r ghi tại vị trí nguyên tử tương ứng;
- Bậc liên kết p_{rs} hay P_{rs} ghi dọc theo trục liên kết;
- Chỉ số hóa trị tự do F_r ghi ở đầu mũi tên xuất phát từ vị trí các nguyên tử tương ứng.



a) BiÓu ®å ph©n tö π



b) BiÓu ®å ph©n tö