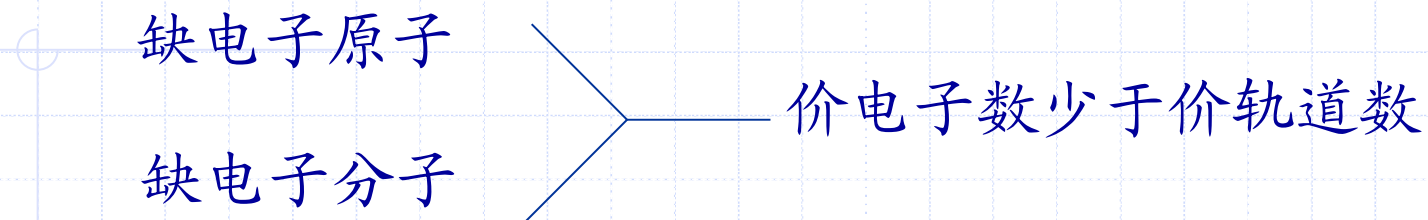


## § 2-6 多中心键与缺电子分子结构



如: B. Al. Be 等

如乙硼烷分子 $B_2H_6$

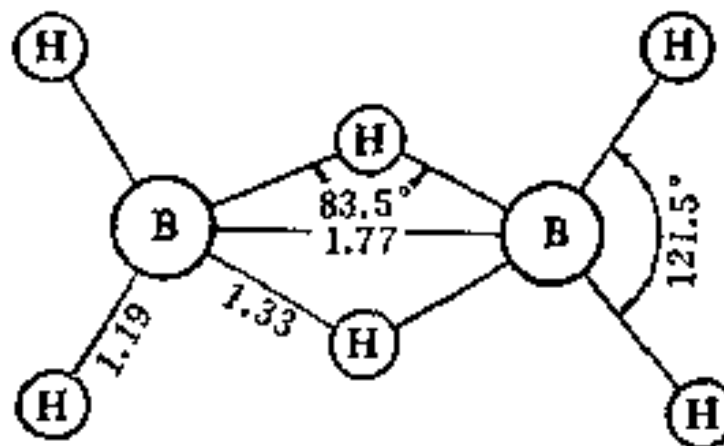
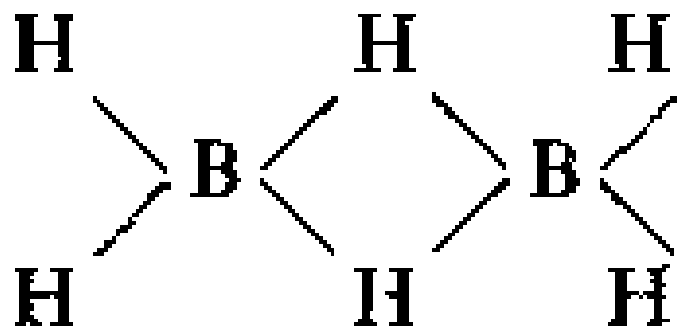
12个价电子

14个价轨道

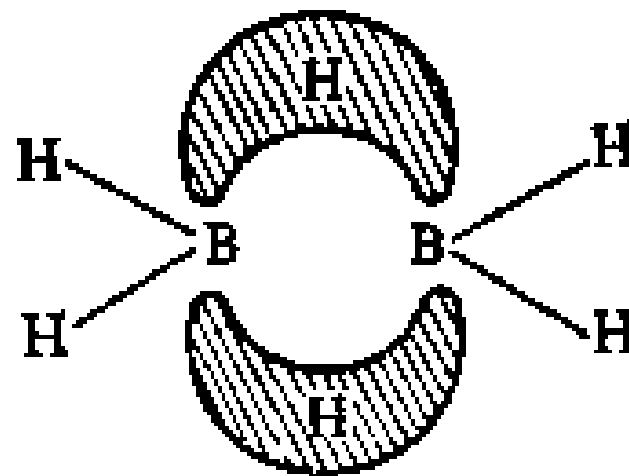
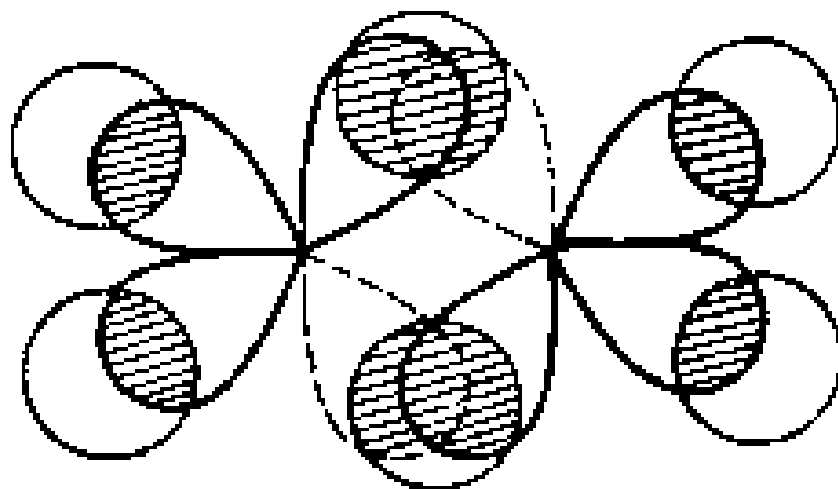
几何构型如何描述?

# 1. $B_2H_6$

1951年Heaberg和Schomaker电子衍射确定:



即: 具有双电子桥式三中心键模型

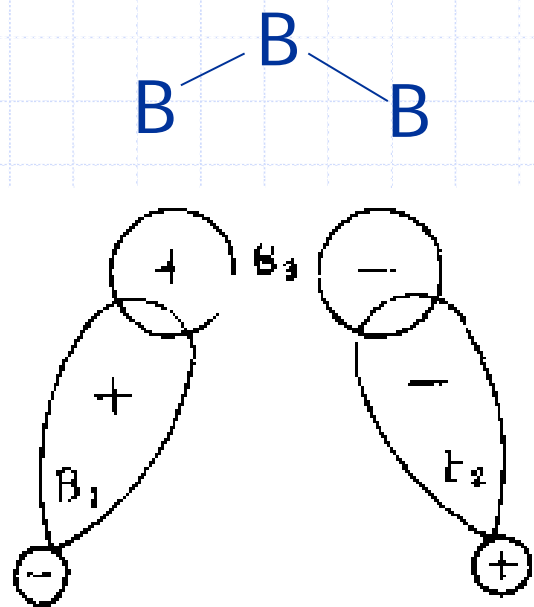


两个B原子的  $Sp^3 + 1S_H \longrightarrow$  桥式三中心 MO

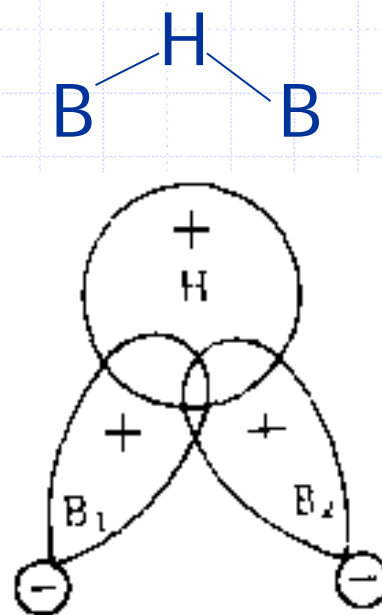
形成两电子在三原子间运动的离域键型，可用HMO处理。

## 2. 硼化学中的两类三中心键

### 1) 开放型三中心键(3c-2e)

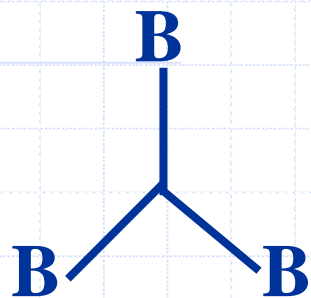


$$\psi_1 = \frac{1}{2} [(\phi_{B_1} - \phi_{B_2}) + \sqrt{2}\phi_{B_3}]$$

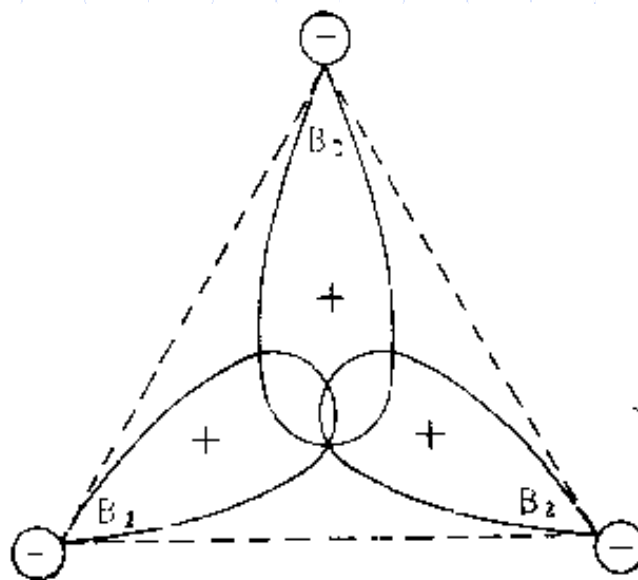


$$\psi_1 = \frac{1}{2} [(\phi_{B_1} + \phi_{B_2}) + \sqrt{2}\phi_H]$$

## 2) 向心型三中心键(3c-2e)



$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_{B_1} + \phi_{B_2} + \phi_{B_3})$$

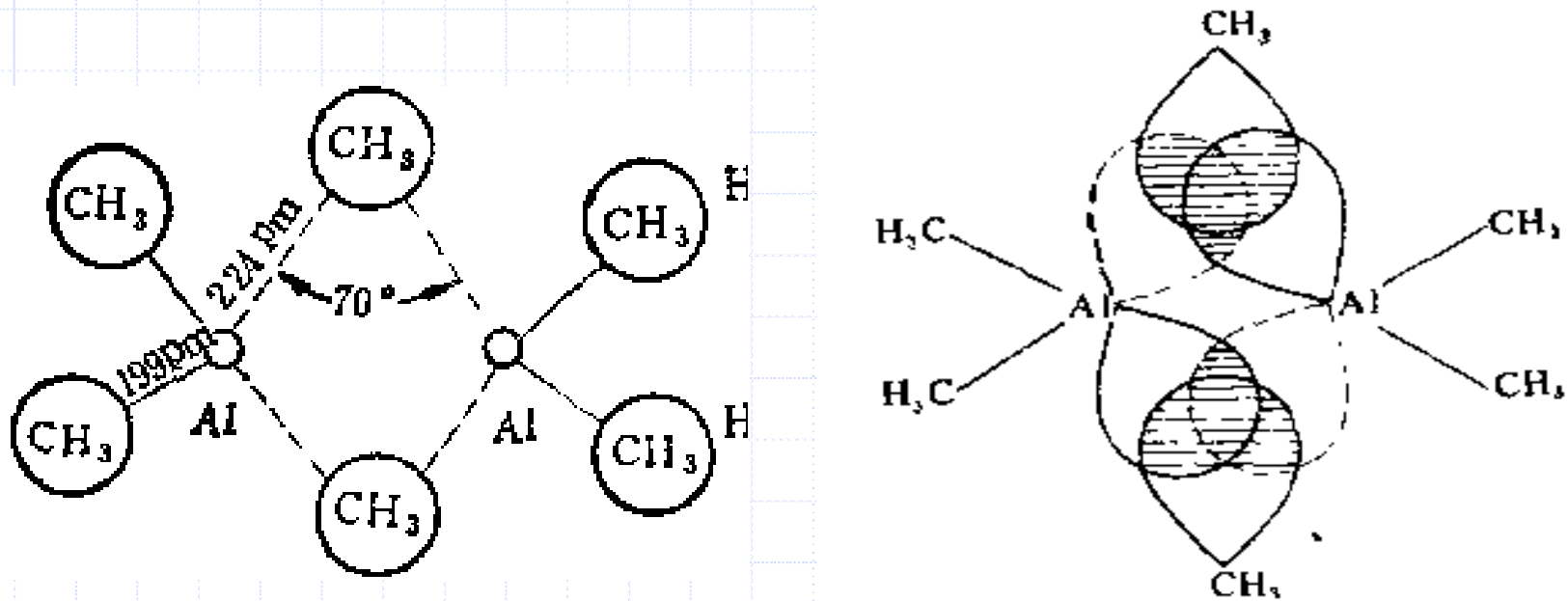


## 3) 结论:

- 三中心键一般比双中心键稳定
- 向心型三中心键比开放型三中心键稳定
- 开放型三中心键中, B-H-B比B-B-B(一节面)稳定

### 3. 三甲基铝

在溶液中及蒸气中常以双聚体存在，具有桥式结构



$\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ 的三中心键