

Природа и классификация химических связей

проф.Е.Н.Офицеров

Типы химических связей в органических соединениях и концепция гибридизации (Из программы курса)

Гибридные орбитали и их свойства. Причины понижения энергии молекулы при гибридизации. Принцип максимального перекрывания. Минимизация кулоновского отталкивания (на примере молекулы аммиака). Интерпретация молекулярной структуры метана, этана, этилена, ацетилен, бензола и циклопропана на основе концепции гибридизации. Простые (σ -) и кратные (π -) связи. Энергия связей и (простых и кратных) в молекулах органических соединений. **Область корректного применения концепции гибридизации. Неадекватность концепции гибридизации при описании электронной структуры молекул органических соединений.** Фотоэлектронная спектроскопия. Энергия ионизации. Молекулярные состояния и молекулярные орбитали. Теорема Коопманса. Фотоэлектронный спектр метана. Многоцентровые молекулярные орбитали метана.

Д.х.н. Зибарев Андрей Викторович

Три типа связей

- - группа молекулы водорода,
- - группа Н-Элемент (Н-Э),
- - группа Элемент-Элемент (Э-Э).

Первый тип

- **Тип водорода**
- Образуют молекулы атомы без внутренних электронных оболочек (H и He).
- Отличает большая энергия связи, например, H-H - 436 кДж/моль.
- Электростатическая составляющая энергии связи обусловлена прямым взаимодействием центроида электронной плотности и зарядов ядер.
- Связь должна быть прочнее, но сказывается очень сильно отталкивание ядер, так как нет внутренних электронных оболочек

Второй тип

- **Тип Н-Элемент**
- Образуют молекулы составленные с одной стороны атомом водорода, а с другой стороны атомами элементов.
- В зависимости от атома элемента выделяют **два подтипа**:
 - - элемент без НЭП
 - - элемент с НЭП.

Первый подтип

- **Первый подтип Н-Элемент без НЭП:**
- Связь Энергия, кДж/моль
- Н-Ве 297-311
- Н-В 375-385
- Н-С 405-430
- Основные закономерности изменения энергии связи

Зависимость от второго заместителя

- Энергия связи в этом подтипе очень мало зависит от второго заместителя:
- | Связь | Энергия, кДж/моль |
|------------------------|-------------------|
| • LiBe-H | 297 |
| • (Be, B, C)H-B | 298 |
| • F ₃ CBe-H | 299 |

Второй подтип Н-Элемент

Второй подтип образован атомом водорода и атомом элемента с НЭП

- Связь Энергия, кДж/моль
- Н-N 370-400
- Н-O 430-470
- Н-F
- Н-P 300-320
- Н-S 346-355
- Н-Cl

Основные закономерности по периоду и ряду ПС

Третий тип Элемент-Элемент (Э-Э)

Три подтипа:

Э-Э

Э-Э^{нэп}

Э^{нэп}-Э^{нэп}

Первый подтип третьего типа

- изменения энергий связей, образованных элементами без НЭП.
- Энергия связей изменяется в соответствии с величиной размеров атомов или ковалентных радиусов – растет в периоде и уменьшается в группе.

Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль
Be-Be	119	B-B	286	C-C	357
				Si-Si	266
				Ge-Ge	188
				Sn-Sn	151

Подход Полинга и реальность

- Подтверждением тому, что подход Л.Полинга применим только в узких рядах, свидетельствует рассмотрение связей, образованных в этом подтипе разными элементами. Так для связи Be-B, энергия которой составляет 186 кДж/моль, подход Л.Полинга даёт значение равное $59.5 + 143 + 23 \times 0.5^2 = 208.5$, где третий член – ионный вклад.
- Для связи Be-C, энергия которой 232 кДж/моль, подсчёт по Полингу даёт значение $(59.5 + 178.5 + 23 \times 12) = 261$ кДж/моль, что существенно выше экспериментальных данных.
- Для связи B-C, энергия которой 323 кДж/моль, подсчёт по Полингу даёт
- $143 + 178.5 + 23 \times 0.52 = 327.2$ кДж/моль.
- **Во всех приведенных примерах расчётные данные больше на величину ионного вклада, вычисляемого по Полингу, следовательно, существует систематическая ошибка .**

Второй подтип Элемент-Элемент, где один из элементов имеет НЭП

- Ниже приведены изменения энергий связей, образованных элементами, когда один из элементов имеет НЭП. Энергия связей так же изменяется в соответствии с величиной размеров атомов или ковалентных радиусов – растет в периоде и уменьшается в группе.

Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль
• C-N	319	C-O	383	C-F	486
• C-P	271	C-S	301	C-Cl	359
• C-As		C-Se		C-Br	300
•				C-I	234

Третий подтип Элемент-Элемент, где Элементы имеют ЦЭП НЭП

- Так при переходе от связи С-С к связям С-N и N-N, энергии последних должны возрасти в связи с увеличением электростатической составляющей при уменьшении размера атома.
- Однако из экспериментальных данных следует нижеприведенная зависимость:
- **С-С – 357, С-N - 319, N-N - 211** кДж/моль,

что формально противоречит периодическому закону, в соответствии с которым энергии должны увеличиваться, и энергия связи азот-азот должна быть существенно больше 360 кДж/моль. следовательно энергию отталкивания ЦЭП НЭП в молекулах, образованных атомами азота можно оценить в 150 кДж/моль, а это очень много и эту величину нельзя выбрасывать

- При увеличении электроотрицательности в периоде энергии связи должны возрасти, однако экспериментально наблюдается обратная зависимость:

СВЯЗИ:	C-C	N-N	O-O	F-F
энергии,				
кДж/моль	357	211	192	159

-
- Полученный ряд легко объясняется увеличением количества ЦЭП НЭП при переходе от азота к фтору. И в случае фтора энергия отталкивания составляет уже величину, существенно большую, чем 200 кДж/моль.
- **Именно энергия отталкивания ЦЭП четырёх НЭП в молекуле кислорода делает более выгодной триплетную его форму. Вероятно триплетным будет и бирадикал дикатиона молекулы фтора**

- Очень показательное сравнение в рамках ПЗ двух рядов:

C-C	357	C-N	319	C-O	389	C-F	486
•		N-N	211	O-O	192	F-F	159
•	Δ		108		197		327

