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, ацетилена, 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-Be 297-311
- Н-В 375-385
- Н-С 405-430
- Основные закономерности изменнеия 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_3CBe-H 299

Второй подтип Н-Элемент

Второй подтип образован атомом водорода и атомом элемента с НЭП

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

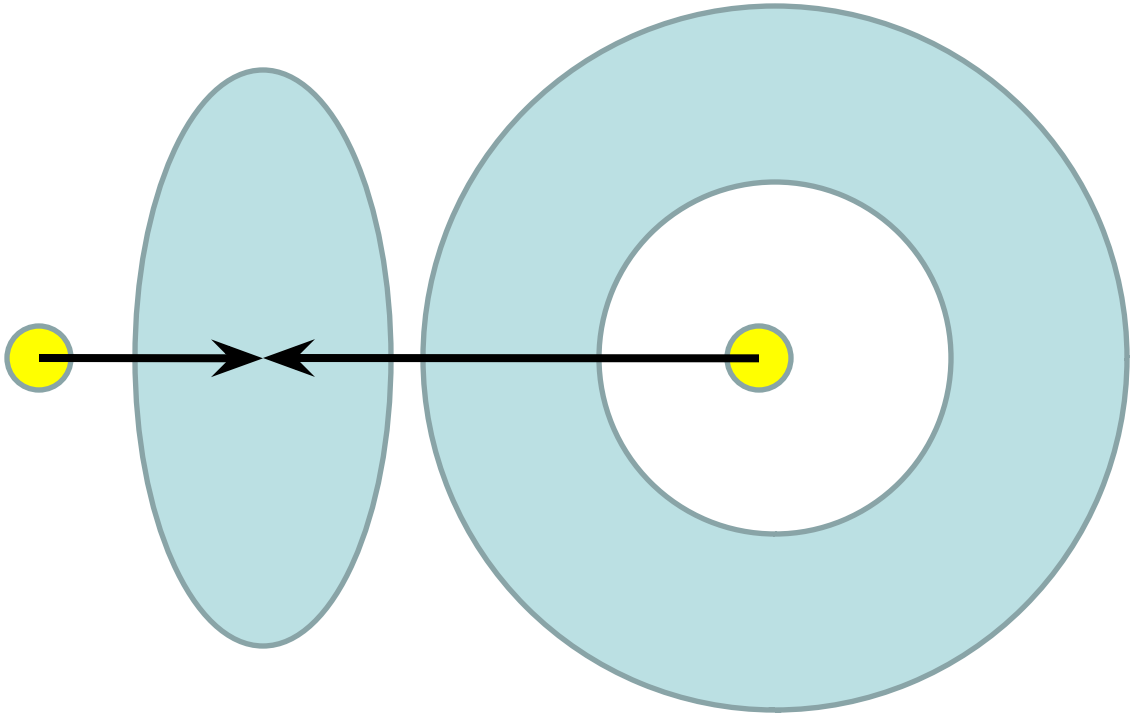
- При увеличении электроотрицательности в периоде энергии связи должны возрастать, однако экспериментально наблюдается обратная зависимость:

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 показательно 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**

Длины связей (Ao) в органических и неорганических молекулах

	As	B	Br	C	Cl	F	I	N	O	P	S	Se	Si	Te
As	2.52	2.05	2.33	1.96	2.26	1.71	2.56	1.86	1.82	2.36	2.28	2.38	2.36	2.57
B		1.70	1.89	1.60	1.84	1.31	2.12	1.40	1.37	1.89	1.81	1.96	1.91	2.16
Br			2.28	1.94	2.14	1.76	2.48	1.84	1.58	2.22	2.21	2.36	2.28	2.84
C				1.54	1.77	1.32	2.16	1.48	1.41	1.86	1.79	1.97	1.86	2.16
Cl					1.99	1.63	2.32	1.76	1.63	2.04	2.07	2.17	2.07	2.52
F						1.41	1.91	1.36	1.59	1.56	1.53	1.73	1.59	2.01
I							2.67	2.03	2.14	2.43	2.36	2.51	2.43	2.93
N								1.42	1.40	1.73	1.71	1.84	1.75	2.00
O									1.47	1.57	1.58	1.77	1.63	2.13
P										2.23	2.13	2.27	2.26	2.44
S											2.06	2.19	2.14	2.40
Se												2.37	2.27	2.54
Si													2.35	2.50
Te														2.89