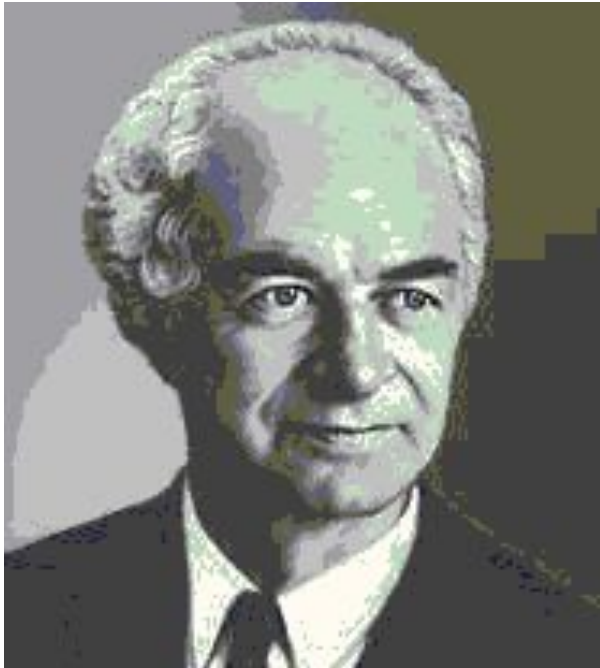


Теория гибридизации (теор. аспекты)

Теория гибридизации



Лайнус Полинг

Лаунус Полинг – американский химик, физик (1901-1994 гг)

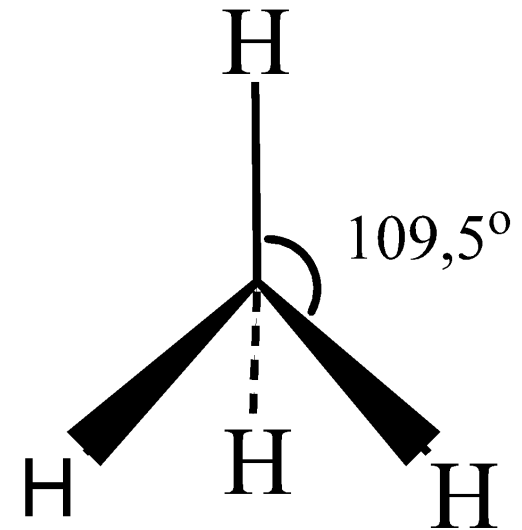
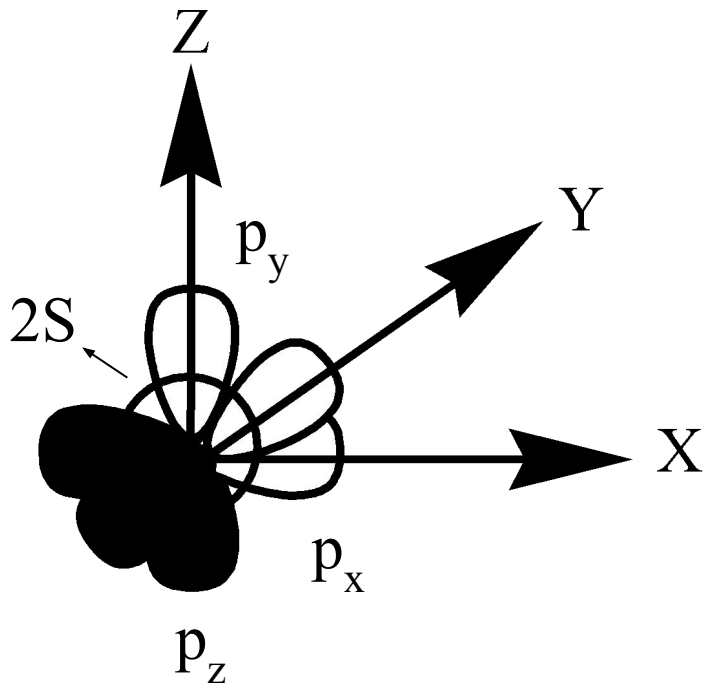
- Первые исследования по применению квантовой механики к теории химической связи
- Метод валентных связей, теория резонанса
- Теория гибридизации
- Электроотрицательность атомов
- Биохимические исследования

Нобелевская премия по химии (1954 г.)

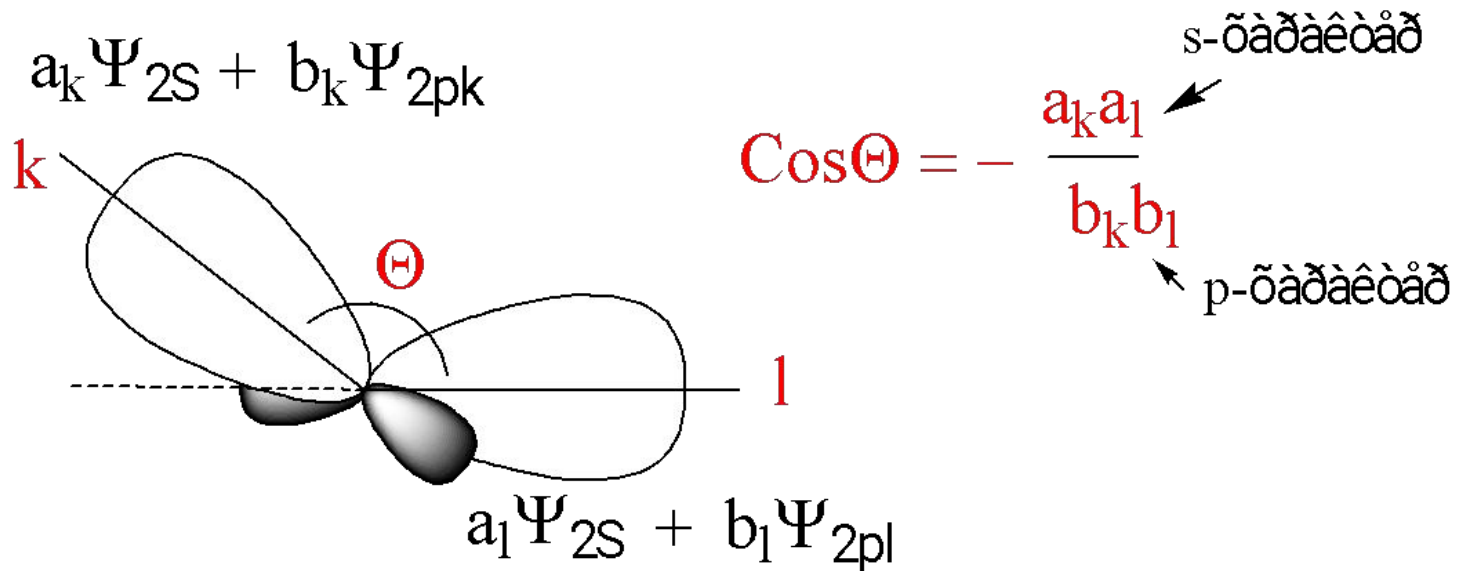
Нобелевская премия мира (1962 г.) – Пагуошское движение, против испытаний атомного оружия (11024 ученых)

Теория гибридизации

Лайнус Полинг



$$\Psi_{\text{total}} = a_1 \Psi_{2s} + b_1 \Psi_{2px} + b_2 \Psi_{2py} + b_3 \Psi_{2pz}$$



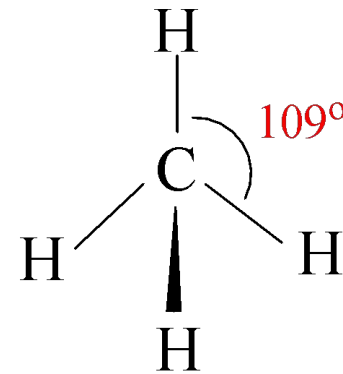
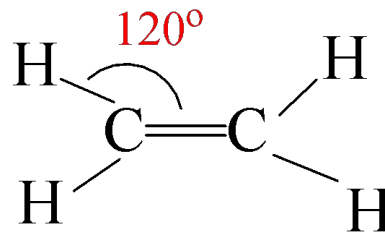
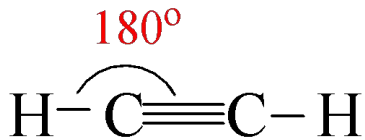
$$\int (a_k \Psi_{2s} + b_k \Psi_{2pk}) (a_l \Psi_{2s} + b_l \Psi_{2pl}) d\tau =$$

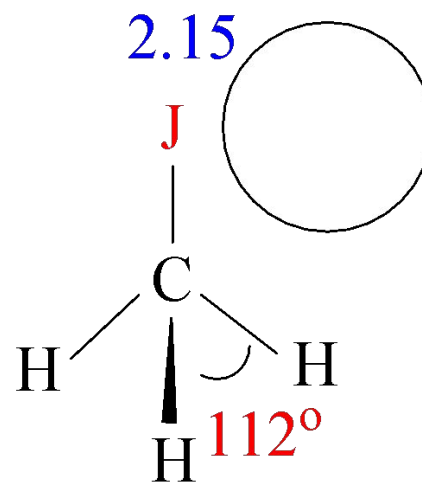
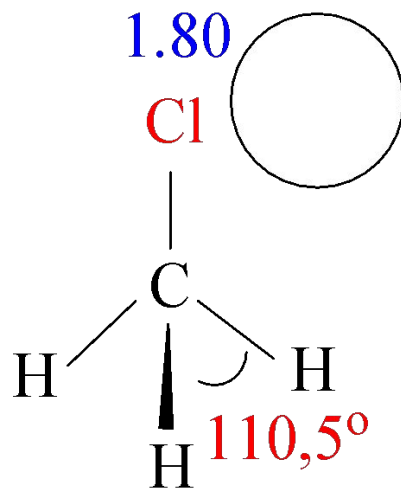
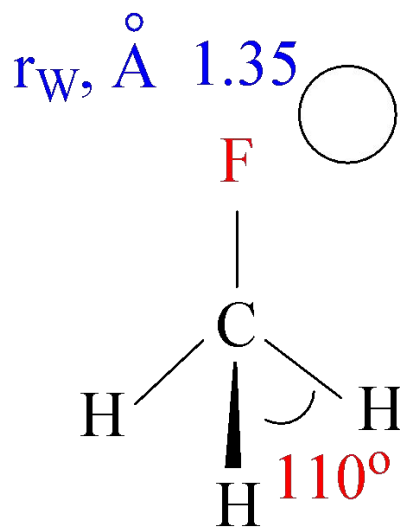
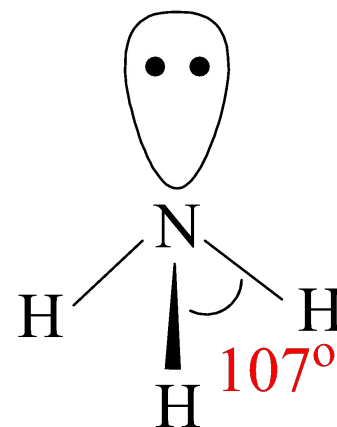
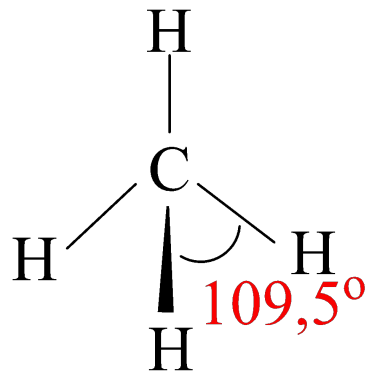
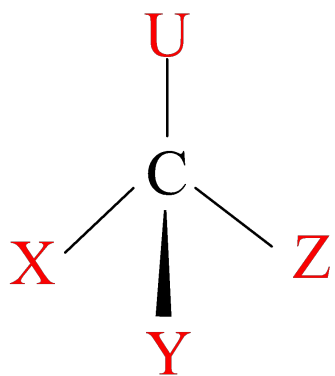
$$= a_k a_l + b_k b_l \cos \Theta = 0$$

$$\text{i.e. } -\cos \Theta = \cos(180^\circ - \Theta)$$

$$\cos\Theta = -a^2/b^2 = \text{s-характер/p-характер}$$

Гибридизация	sp	sp^2	sp^3	p
$\cos\Theta$	$-1/2:1/2 = -1$	$-1/3:2/3 = -1/2$	$-1/4:3/4 = -1/3$	0
Θ	180°	120°	$109,5^\circ$	
90°				





Правило Бента:

В соединениях углерода и некоторых других элементов 2-ого периода **s-характер** концентрируется преимущественно в направлении **электроположительного** заместителя, а **p-характер** – в направлении **электроотрицательного** заместителя.

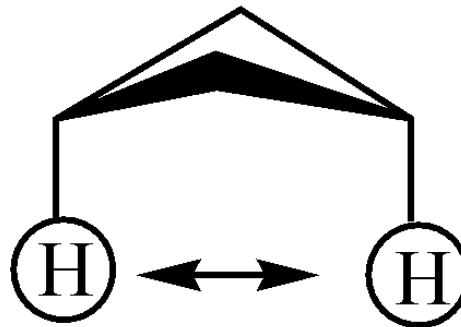
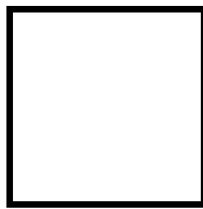
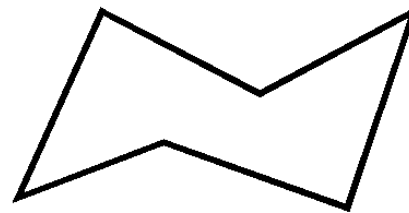
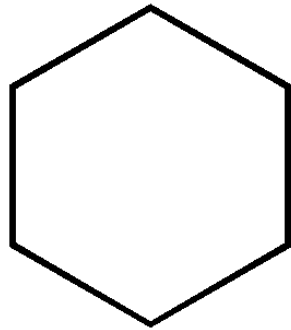


Электроотрицательность атомов: $C(sp^3)$ – 2,5; $C(sp^2)$ – 2,8; $C(sp)$ – 3,1

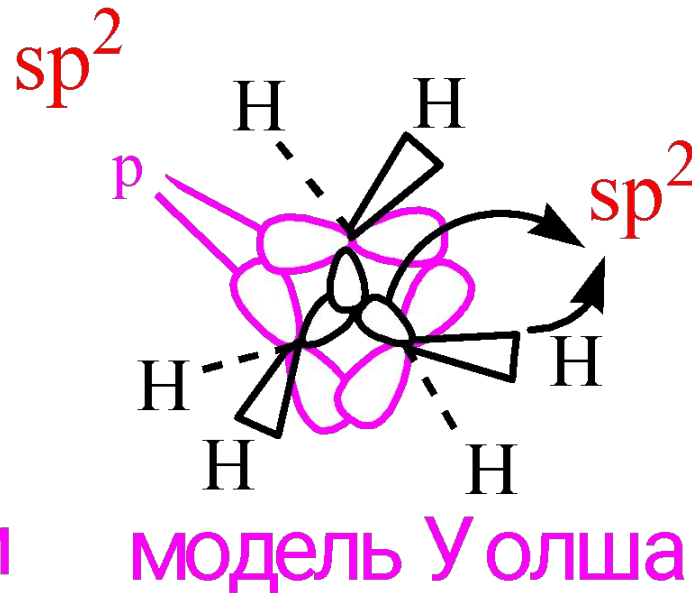
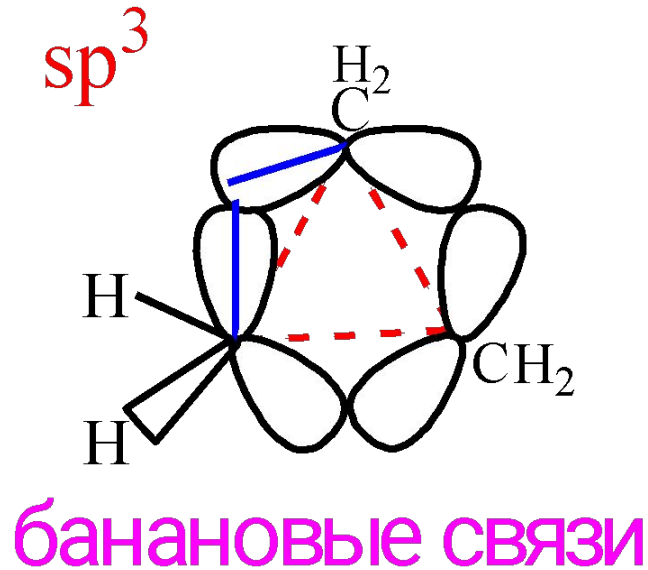
I – 2,5; Br – 2,8; Cl – 3,0; F – 4,0; S – 2,5; O – 3,5

Электроотрицательность групп: CN – 3,2; CH_3 – 2,5; CF_3 – 3,0; CBr_3 – 2,7

Напряженные системы



Циклопропан



Энергия напряжения – избыточная энергия
недовыделенная в процессе образования
связей.

Циклы (CH₂)_n

n	угол ССС, <i>град</i>	$\Delta H_{\text{сгор.}}/n$ <i>ккал/моль</i>	$(\Delta H_{\text{сгор.}}/n - 157.4)n$ <i>ккал/ моль</i>
3	60	166.6	27.6
4	89.3	164.0	26.4
5	103.3	158.7	6.5
6	109, 110	157.4	0
7	112	158.3	6.3
8	112	158.6	9.6

Константа спин-спинового взаимодействия $J^{13}\text{C-H}$ связана с χ -ром гибридизации sp^x

$$J_{\text{C}}^{13} \sim (Vh^2/\Delta E) a_{\text{H}}^2 \sim 500a_{\text{H}}^2$$

h^2 - полярность связи С-Н

ΔE - энергия возбуждения связи С-Н
до триплетного состояния

a^2 – s-характер связи С-Н

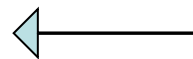
	CH_3CH_3	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
	sp^3	sp^2	sp
a^2	1/4	1/3	1/2
$J_{\text{CH}}^{\text{эксп}}$ (Гц)	125.0	156.4	248.3
$J_{\text{CH}}^{\text{расч}}$ (Гц)	125.0	166.7	250.0



n	3	4	5	6	7	8
$J_{\text{CH}}^{\text{эксп}} (\text{Гц})$	161	134	128	124	123	122

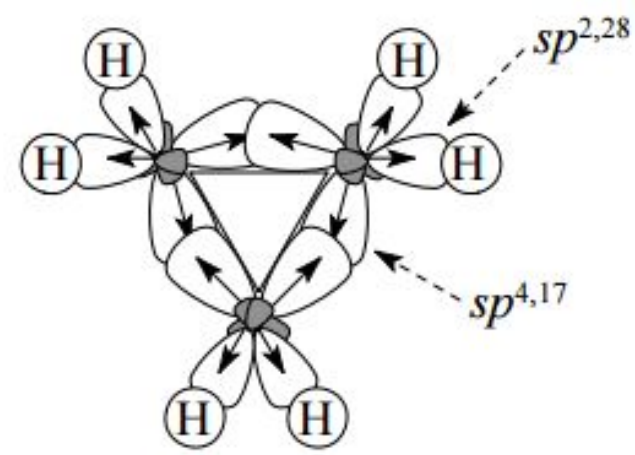


рост s-характера связи C-H

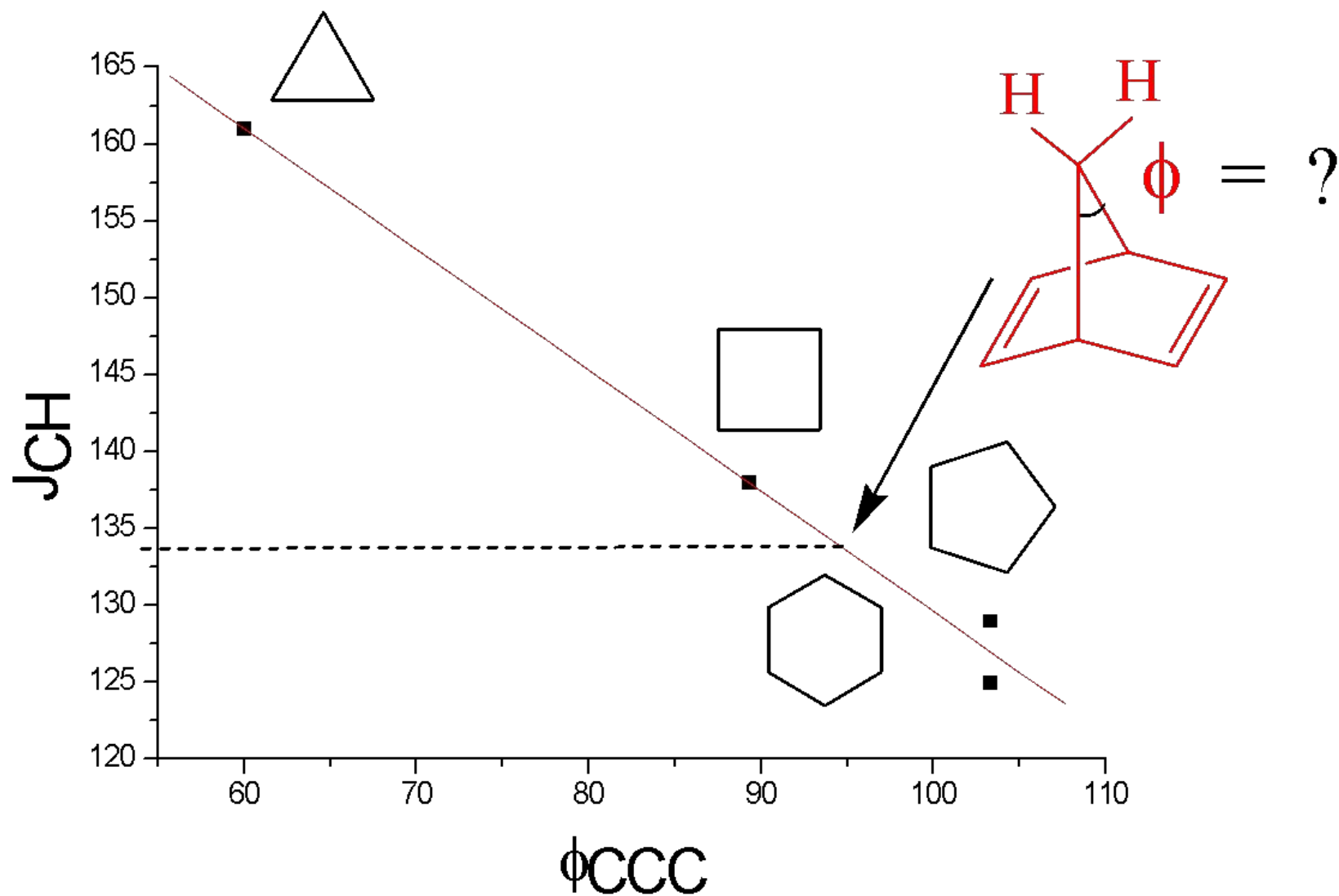


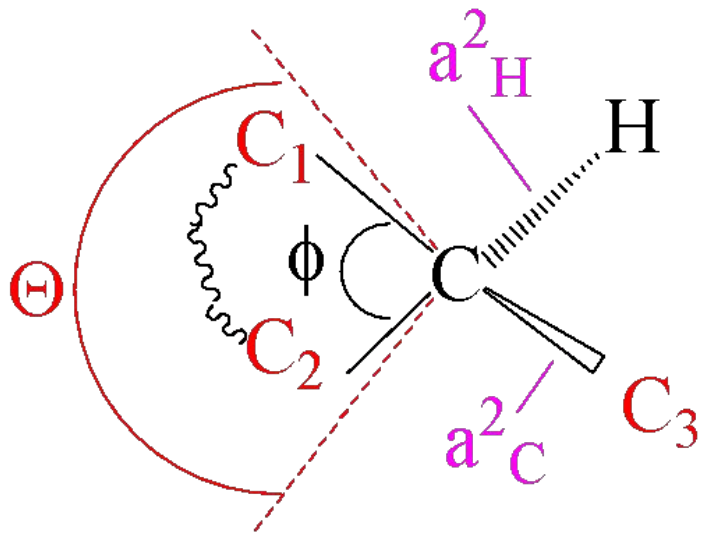
sp^2

sp^3



Геометрия молекул в растворе





Условия нормировки:

$$3a^2_C + a^2_H = 1$$

Для каждой орбитали:

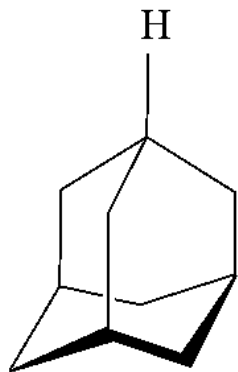
$$a^2_C + b^2_C = 1$$

$$a^2_H + b^2_H = 1$$

$$\cos\Theta_{CCC} = -\frac{a^2_C}{b^2_C} = -\frac{a^2_C}{1-a^2_C} = -\frac{1-a^2_H}{2+a^2_H}$$

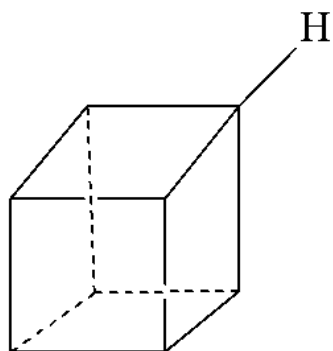
$$a^2_H = \frac{1+2\cos\Theta_{CCC}}{1-\cos\Theta_{CCC}}$$

$$J_{CH} \sim 500 \frac{1+2\cos\Theta_{CCC}}{1-\cos\Theta_{CCC}}$$



$$J_{\text{CH}}^{\text{ВЫЧ.}} = 125 \text{ Гц}$$

$$J_{\text{CH}}^{\text{ЭКСП.}} = 125 \text{ Гц}$$



$$J_{\text{CH}}^{\text{ВЫЧ.}} = 162.5 \text{ Гц}$$

$$J_{\text{CH}}^{\text{ЭКСП.}} = 160 \text{ Гц}$$

Метод Молекулярных Орбиталей Хюккеля

МО ЛКАО в варианте Хюккеля был разработан для расчета ненасыщенных углеводородов, обладающих системой сопряженных двойных связей.

(σ - π -приближение)

Хюккель предложил простую форму метода молекулярных орбиталей (ММО), которая дала возможность значительно упростить расчет.

Сущность этого упрощения заключается в том, что π - и σ -связи разделяются и рассматриваются только π -связи. Сделано 2 допущения:

1. Все π -орбитали имеют одну узловую плоскость.
2. Длина всех связей одинакова. Рассматриваются только соседние атомы, т.е. пренебрегается всеми несоседними взаимодействиями.

Рассматривается линейная комбинация $2p_z$ АО атома углерода, образующих нелокализованные π -связи. Атомы водорода в этом методе не рассматриваются.

Метод Хюккеля допускает следующие приближения:

1. Интегралы перекрывания для АО, относящихся к соседним атомам, считаются равными нулю:

$$S_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \mu = \nu \\ 0 & \mu \neq \nu \end{cases} \quad S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} dV$$

2. Интегралы полагаются одинаковыми для всех атомов. Их обозначают буквой α и называют кулоновским интегралом:

$$H_{\mu\mu} = \int \varphi_{\mu} \hat{H} \varphi_{\mu} dV = \alpha, \quad \alpha < 0$$

Эти интегралы характеризуют энергию электронов $2p_z$ АО углерода. Значение α обычно принимается равным потенциалу ионизации атомов углерода (с обратным знаком) в $2p$ валентном состоянии.

3. Интегралы принимаются одинаковыми для всех пар, непосредственно связанных между собой, с номерами μ и ν (т.е. соседние атомы:). Их обозначают буквой β и наз. резонансным интегралом:

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu} \hat{H} \varphi_{\nu} dV = \beta, \quad \beta < 0$$

Резонансный интеграл – это отрицательная величина, равная энергии заряда, распределенного с плотностью $\varphi_\mu \varphi_\nu$ в поле ядер, экранированных σ -электронами. **Резонансный интеграл характеризует энергию взаимодействия между двумя атомными орбиталями.**

4. Интеграл $H_{\mu\nu} = 0$ для всех атомов, непосредственно не связанных между собой. Величинами α и β пользуются как параметрами при расчетах. При этих предположениях уравнение:

$$\sum_v (H_{\mu v} - ES_{\mu v})c_v = 0$$

может быть записано:

$$\left. \begin{array}{l} c_1(\alpha - E) + c_2\beta_{12} + \dots + c_n\beta_{1n} = 0 \\ c_1\beta_{21} + c_2(\alpha - E) + \dots + c_n\beta_{2n} = 0 \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ c_1\beta_{n1} + c_2\beta_{n2} + \dots + c_n(\alpha - E) = 0 \end{array} \right\}$$

Эта система уравнений имеет решения, отличные от 0, если ее детерминант равен нулю, т.е.

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E) & \beta_{12} \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & (\alpha - E) & \beta_{2n} \\ \dots & \dots & \dots \\ \beta_{n1} & \beta_{n2} & (\alpha - E) \end{vmatrix} = 0$$

Систему уравнения можно записать в более упрощенном виде, если ввести следующие обозначения:

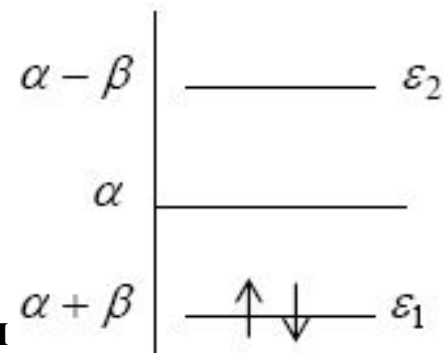
$$c_\mu(\alpha - E) + \sum_{\mu \rightarrow \nu} c_\nu \beta = 0$$

$$X = \frac{\alpha - E}{\beta} \quad Xc_\mu + \sum_{\mu \rightarrow \nu} c_\nu = 0$$

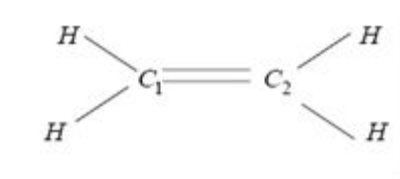
Решая уравнения, полученные при раскрытии детерминанта, получим значения для энергии, выше и ниже нулевого значения.

$$E_{\mu} = \alpha + m_{\mu} \beta \quad \mu = 1, \dots, n$$

За нуль энергии принимается значение величины α , т.е. энергия электрона на $2p_z$ АО изолированного атома углерода. Графически это изображается в следующем виде:



Пример. Расчет молекулы этилена (C_2H_4) методом Хюккеля



Обозначим π -электроны цифрами 1 и 2
Согласно формуле напишем систему уравнений и вычислим детерминант:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = (\alpha - \varepsilon)^2 - \beta^2 = 0$$

Решая уравнение, получаем орбитальные энергии: $\varepsilon_1 = \alpha + \beta$ и $\varepsilon_2 = \alpha - \beta$, подставив которые (12.4), найдем вид соответствующих им МО
Полная энергия этилена составит $E = 2\alpha + 2\beta$.

$$\left. \begin{array}{l} \mu = 1, \quad xc_1 + c_2 = 0 \\ \mu = 2; \quad c_1 + xc_2 = 0 \end{array} \right\}, \quad \begin{array}{l} |x \ 1| = x^2 - 1 = 0 \\ |1 \ x| \quad x^2 = 1 \\ x = \pm 1 \end{array}$$

$$x_1 = -1 \quad -c_1 + c_2 = 0 \quad \psi_1 = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 = c_1(\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$c_1 = c_2$$

$$x_2 = 1 \quad c_1 = -c_2 \quad \psi_2 = c_1(\varphi_1 - \varphi_2)$$

Коэффициенты «С» определим из условия нормировки:

$$\int \psi_1^2 dV = 1 \quad 1 = c_1^2 \int \varphi_1^2 dV + c_2^2 \int \varphi_2^2 dV + 2c_1 c_2 \int \varphi_1 \varphi_2 dV$$

$$1 = c_1^2 + c_2^2 = 2c_1^2 \quad c_1^2 = \frac{1}{2} \quad c_1 = \pm \sqrt{\frac{1}{2}} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$$

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

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$\psi_1 \rightarrow \frac{\alpha - E}{\beta} = X_1, \quad \alpha - E_1 = -\beta$$

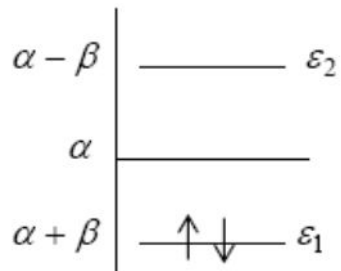
$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2)$$

$$E_1 = \alpha + \beta$$

$$\psi_2 \rightarrow \frac{\alpha - E}{\beta} = X_2, \quad \alpha - E_2 = \beta$$

$$E_\pi = 2(\alpha + \beta)$$

$$E_2 = \alpha - \beta$$



Функция ψ_1 характеризуется более низкой энергией электрона, чем в изолированном атоме углерода (величина α в приближении Хюккеля) и поэтому она является связывающей молекулярной орбиталью;

ψ_2 – разрыхляющая орбиталь, так как ей соответствует более высокая , чем в изолированном атоме , энергия электрона. Согласно принципу Паули, два π -электрона молекулы этилена находятся на уровне E_1 с противоположными спинами. Общее значение энергии этих электронов $E_\pi = 2 (\alpha + \beta)$

Для молекулы бутадиена в приближении Хюккеля получим вековое уравнение 4-ого порядка:

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

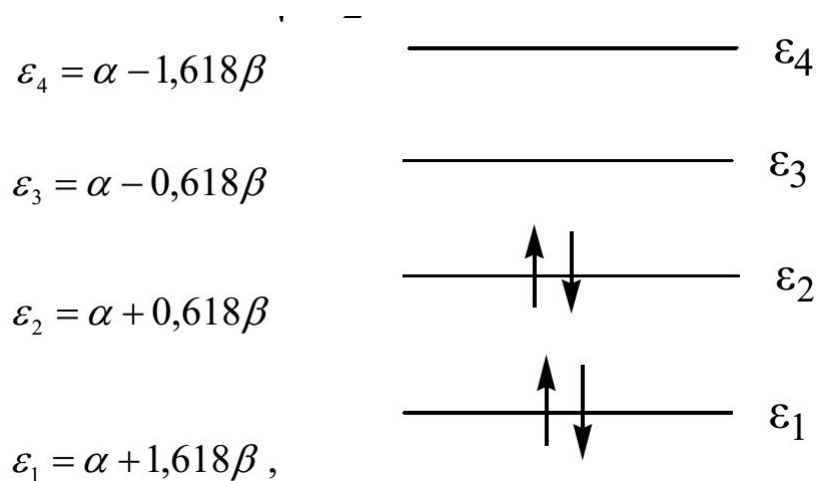
Разделив уравнение на β^4 и обозначив $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$, получим:

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

Разложив детерминант по минорам, получим характеристический полином вида $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$, с корнями

$$x = \pm \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}}$$

чему соответствует следующая диаграмма МО



Молекулярные орбитали бутадиена

$$\varphi_1 = 0,372(\chi_1 + \chi_4) + 0,602(\chi_2 + \chi_3);$$

$$\varphi_2 = 0,602(\chi_1 - \chi_4) + 0,372(\chi_2 - \chi_3);$$

$$\varphi_3 = 0,602(\chi_1 + \chi_4) - 0,372(\chi_2 + \chi_3);$$

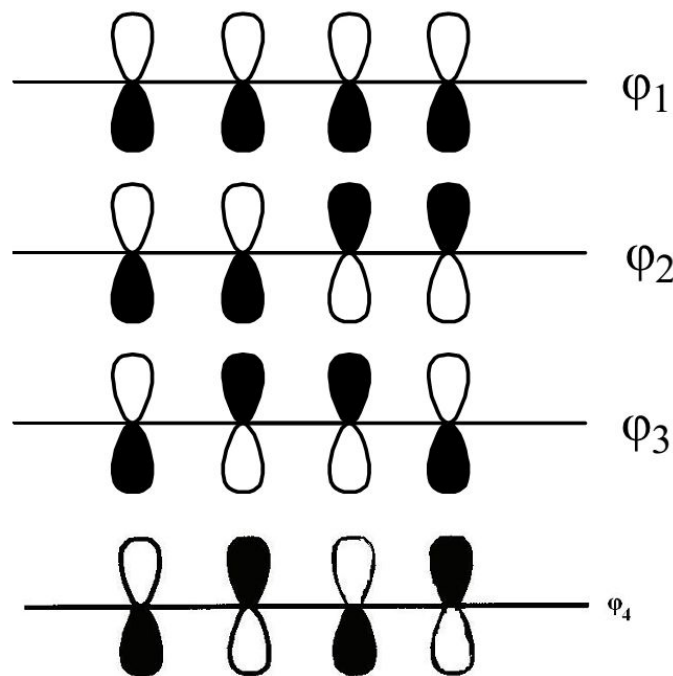
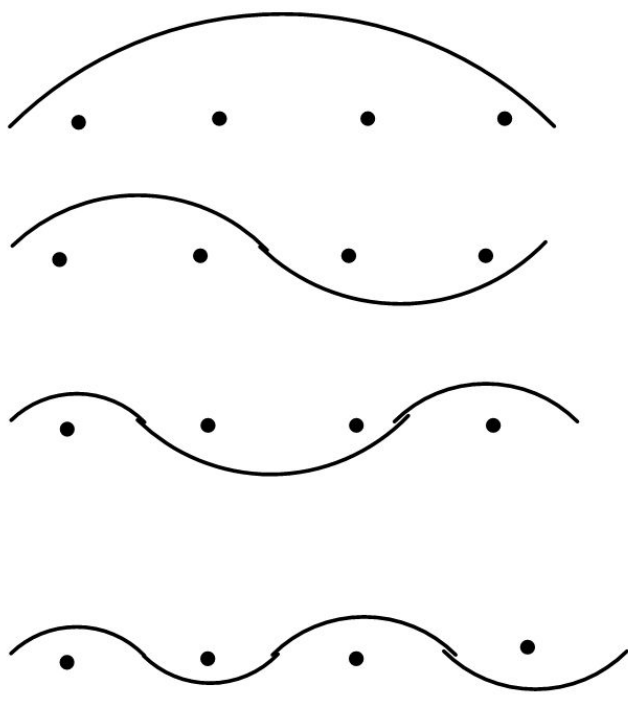
$$\varphi_4 = 0,372(\chi_1 - \chi_4) - 0,602(\chi_2 - \chi_3).$$

$$E = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 = 2\alpha + 4,472\beta.$$

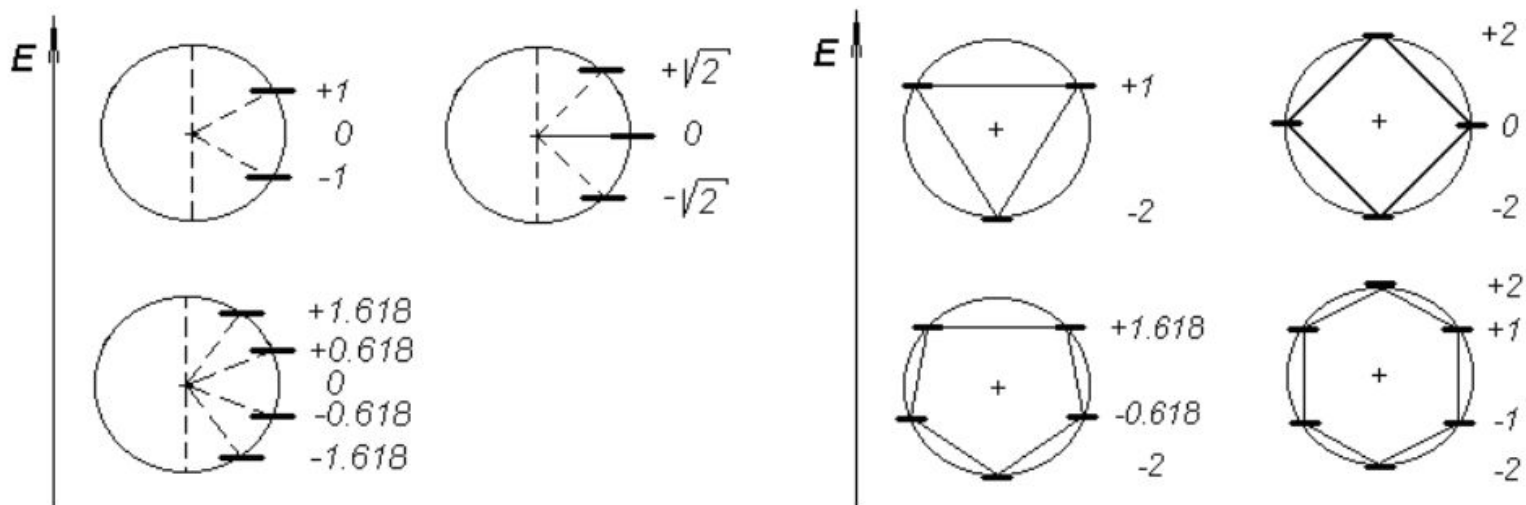
Заметим, что орбитальные энергии увеличиваются с увеличением числа узлов у волновой функции. Функция φ_1 не имеет узлов, функция φ_2 меняет знак между 2 и 3 ядрами, т.е. имеет один узел, φ_3 имеет 2 узла, т.к. меняет знак между ядрами 1, 2 и 3, 4, φ_4 обладает 3 узлами. Если $2p_z$ АО



изобразить как , где затемненная часть соответствует ее отрицательным значениям, то орбиталим бутадиена будет соответствовать схема:



Формулы для энергий МО N-атомных линейных и циклических полиенов удобно представить в графической форме. Для этого строится окружность с центром, ордината которого равна $E=\alpha$ и радиусом 2β . Для линейных полиенов левая (или правая) половина окружности разбивается на $N+1$ равных дуг; для аннуленов – в окружность вписывается правильный N-угольник, таким образом, что одна из его вершин находится в нижней точке окружности с координатой -2β . В обоих случаях ординаты точек разбиения окружности дадут нам энергии МО полиенов. Графическое представление формул называют диаграммой или кругом Фроста.



Диаграммы Фроста для линейных и циклических полиенов.

Заряды на атомах, порядок связи, свободная валентность.

В приближении МО ЛКАО распределение электронной плотности вблизи ядер характеризуется электронной плотностью (**зарядом**) на атоме, а химическая связь – **порядком связи**. Кроме этих величин иногда используют так называемую **свободную валентность** как критерий реакционной способности эффективных атомов.

Заряд

$$N = \sum_{i=1}^N n_i \sum_{\alpha=1}^K \sum_{k=1}^{M_{\alpha}} c_{ik}^{*\alpha} c_{ik}^{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^K \left(\sum_{i=1}^N n_i \sum_{k=1}^{M_{\alpha}} c_{ik}^{*\alpha} c_{ik}^{\alpha} \right) = \sum_{\alpha=1}^K P_{\alpha\alpha},$$

Где K – число ядер в молекуле, M_{α} – число АО, центрированных на ядре α , и верхний индекс в обозначениях коэффициентов МО введен, чтобы подчеркнуть принадлежность k -ой АО к α – ому ядру. Суммы $P_{\alpha\alpha}$ называют **электронной плотностью** на α – ом атоме. Если учесть, что атом α имеет ядро с зарядом Z_{α} , то полный эффективный заряд атома будет $q_{\alpha} = Z_{\alpha} - P_{\alpha\alpha}$. **Р. Малликен**

Для характеристики электронной плотности в пространстве между ядрами α и β Ч. Коулсон предложил использовать так называемый **порядок связи**, или:

В приближении МОХ на основании порядков связей можно определить валентность атома. Эта величина для атома α в молекуле оценивается путем суммирования порядков связей этого атома:

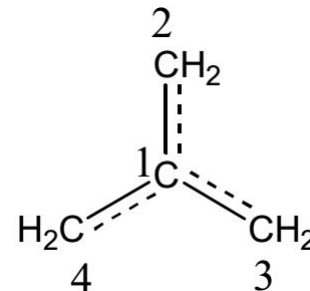
Индекс свободной валентности:

$$F_{\alpha} = N_{\alpha}^{\max} - N_{\alpha},$$

$$P_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N n_i \left(\sum_k^{M_{\alpha}} \sum_l^{M_{\beta}} c_{ik}^{*\alpha} c_{il}^{\beta} \right)$$

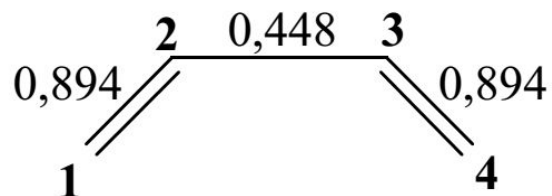
$$N_{\alpha} = \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}$$

$$F_{\alpha} = N_{\alpha}^{\max} - N_{\alpha}, \quad N_{\alpha}^{\max} = 4,732,$$



Пример: Вычислить порядки π -связей и свободные валентности в приближении МОХ для молекулы бутадиена.

Коэффициенты АО возьмем из формул



$$\varphi_1 = 0,372(\chi_1 + \chi_4) + 0,602(\chi_2 + \chi_3);$$

$$\varphi_2 = 0,602(\chi_1 - \chi_4) + 0,372(\chi_2 - \chi_3);$$

$$\varphi_3 = 0,602(\chi_1 + \chi_4) - 0,372(\chi_2 + \chi_3);$$

$$\varphi_4 = 0,372(\chi_1 - \chi_4) - 0,602(\chi_2 - \chi_3).$$

$$P_{12}^{\pi} = P_{34}^{\pi} = 2(0,3717)(0,6015) + 2(0,3717)(0,6015) = 0,894,$$

$$P_{23}^{\pi} = 2(0,6015)^2 - 2(0,3717)^2 = 0,448.$$

валентности внешнего (крайнего) и внутреннего

$$C_1: N_{C_1} = P_{1H}^{\sigma} + P_H^{\sigma} + P_{C_1C_2}^{\sigma} + P_{C_1C_2}^{\pi} = 3,894;$$

$$C_2: N_{C_2} = P_H^{\sigma} + P_{C_1C_2}^{\sigma} + P_{C_2C_3}^{\sigma} + P_{C_1C_2}^{\pi} + P_{C_2C_3}^{\pi} = 4,341.$$

Свободные валентности атомов углерода в молекуле бутадиена будут 0,838 для внешнего и 0,391 для внутреннего атомов,

