

Теоретические основы органической ХИМИИ

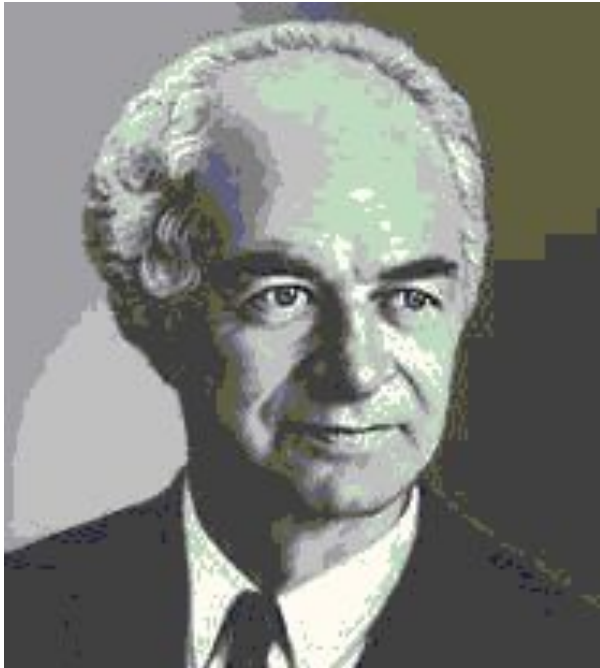
Теория гибридизации

Лекция 3

(электронно-лекционный курс)

Проф. Бородкин Г.И.

Теория гибридизации



Лайнус Полинг

Лаунус Полинг – американский химик, физик (1901-94 гг)

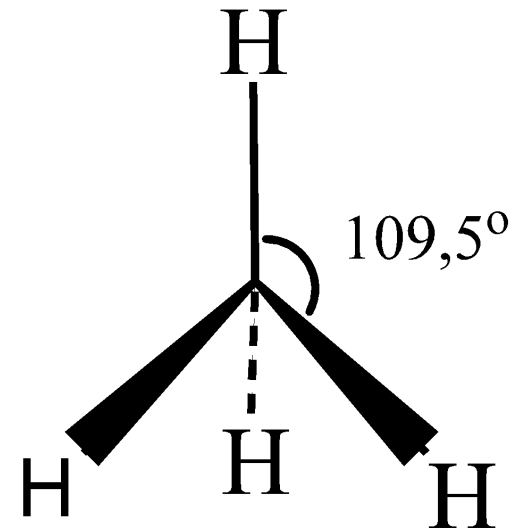
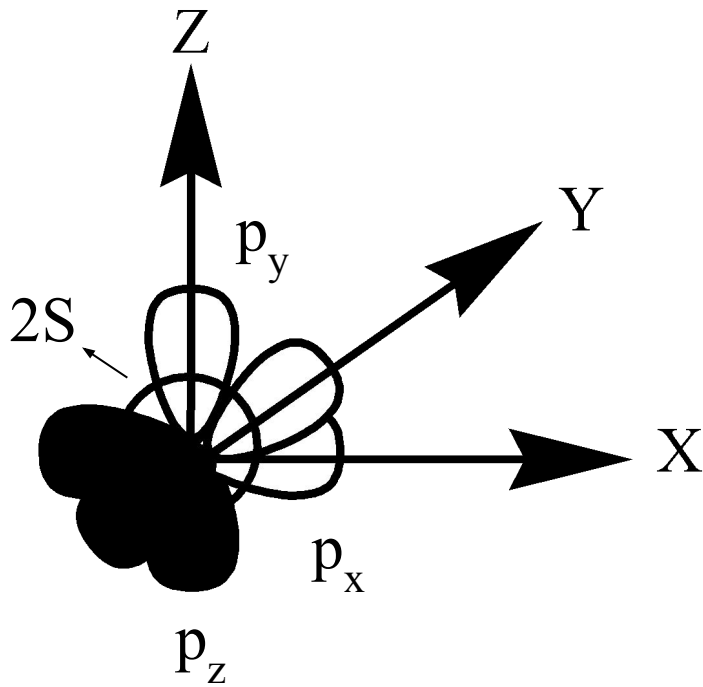
- Первые исследования по применению квантовой механики к теории химической связи
- Метод валентных связей, теория резонанса
- Теория гибридизации
- Электроотрицательность атомов
- Биохимические исследования

Нобелевская премия по химии (1954 г.)

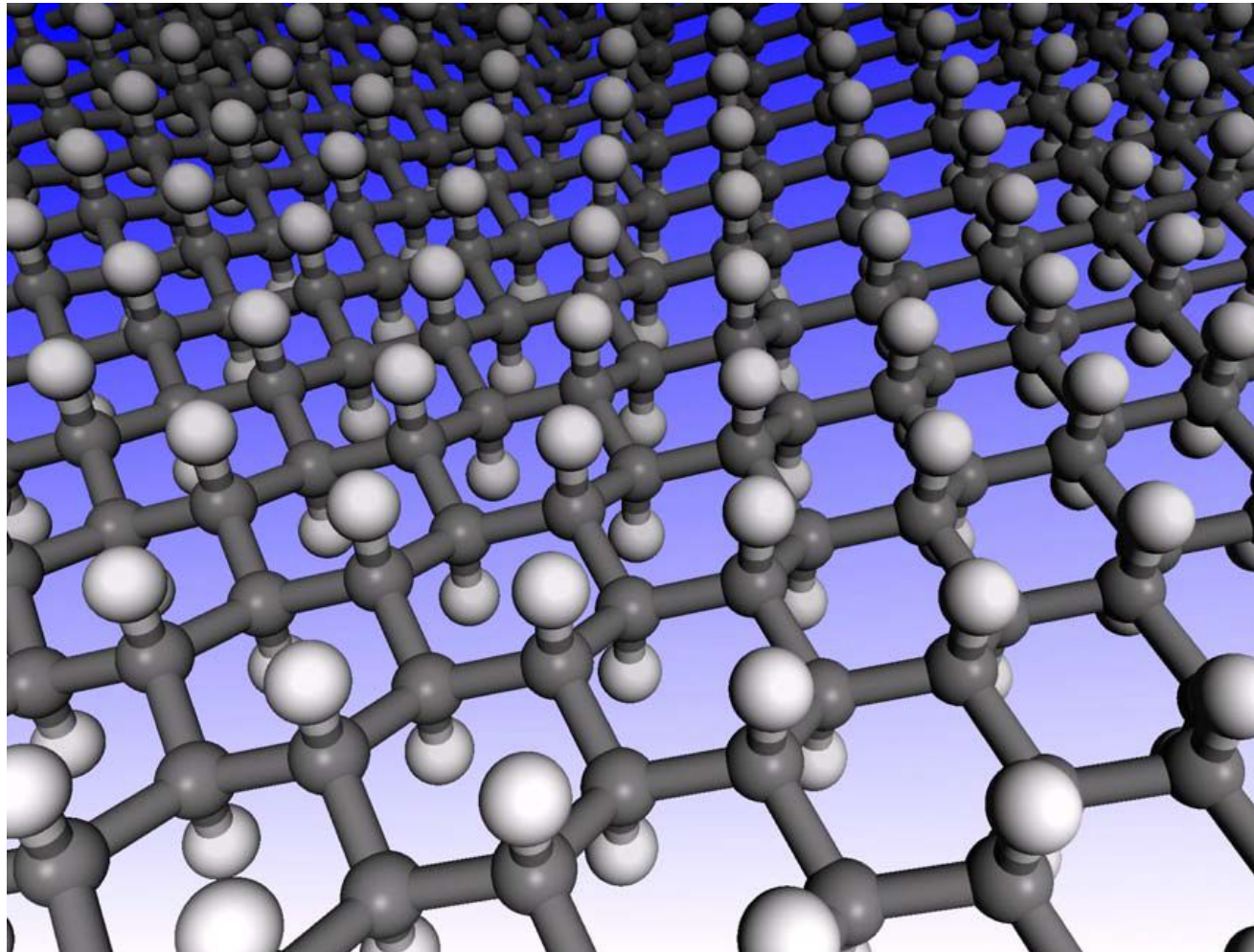
Нобелевская премия мира (1962 г.) – Пагуошское движение, против испытаний атомного оружия (11024 ученых)

Теория гибридизации

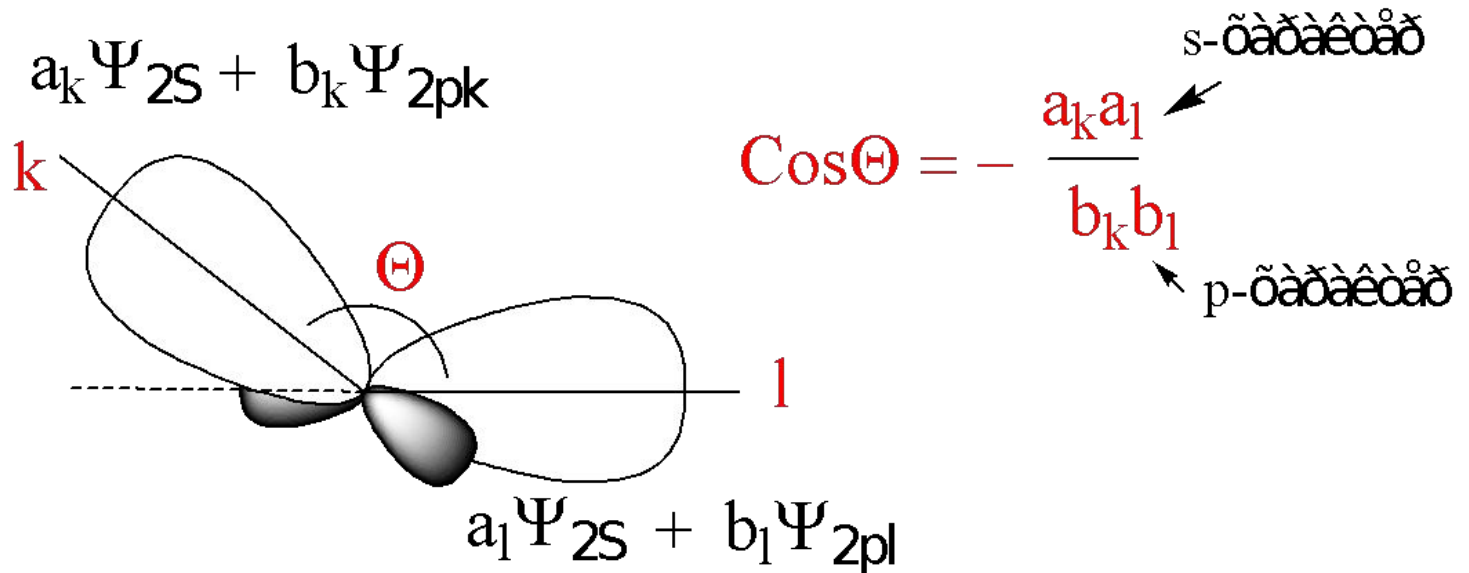
Лайнус Полинг



Графан



$$\Psi_{\text{total}} = a_1 \Psi_{2s} + b_1 \Psi_{2p_x} + b_2 \Psi_{2p_y} + b_3 \Psi_{2p_z}$$



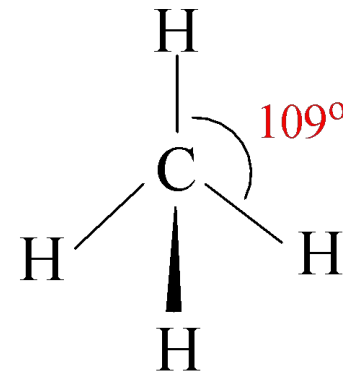
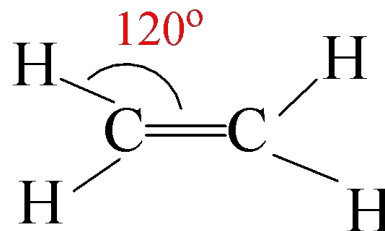
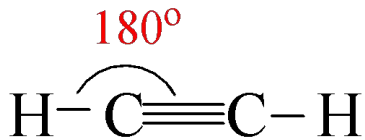
$$\int (a_k \Psi_{2s} + b_k \Psi_{2p_k}) (a_l \Psi_{2s} + b_l \Psi_{2p_l}) d\tau =$$

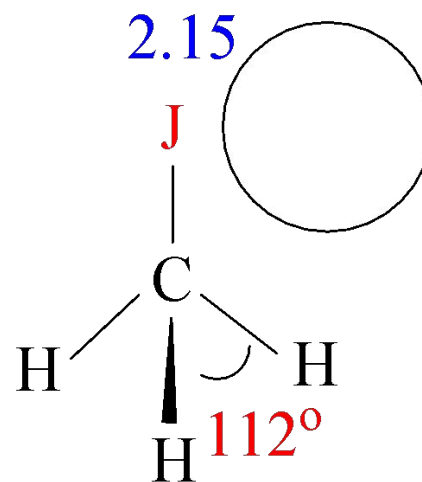
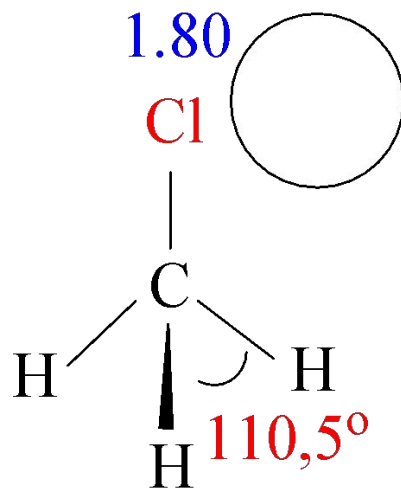
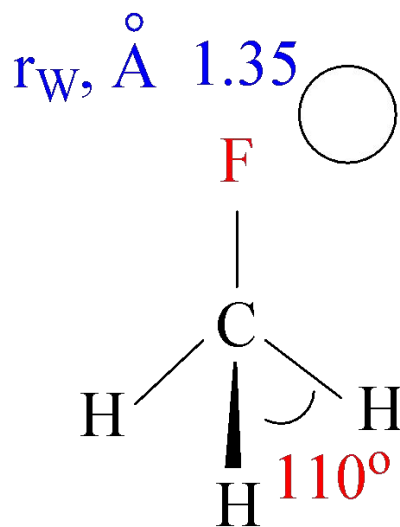
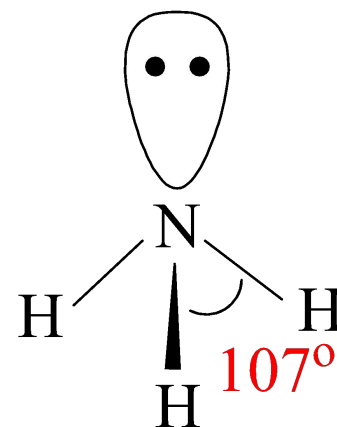
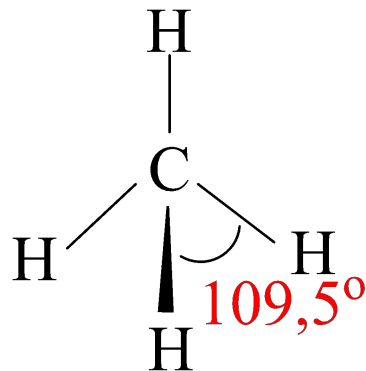
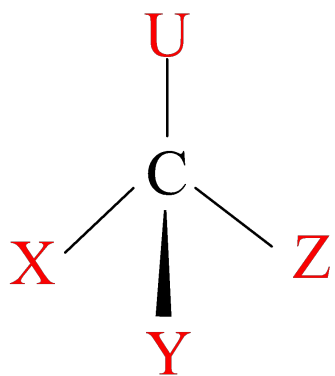
$$= a_k a_l + b_k b_l \text{Cos} \Theta = 0$$

$$\Rightarrow -\text{Cos} \Theta = \text{Cos}(180^\circ - \Theta)$$

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

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°				

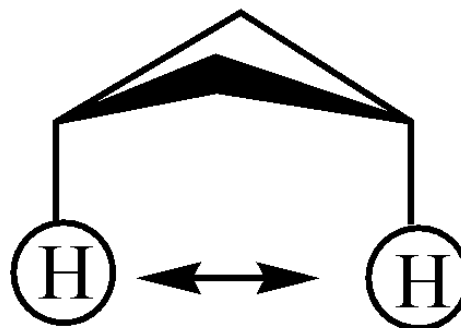
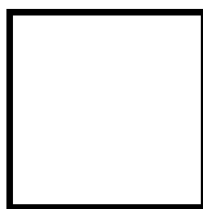
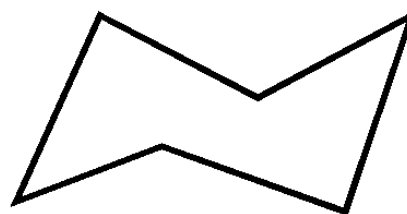
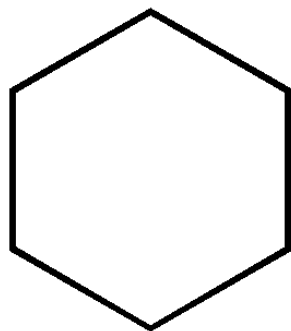




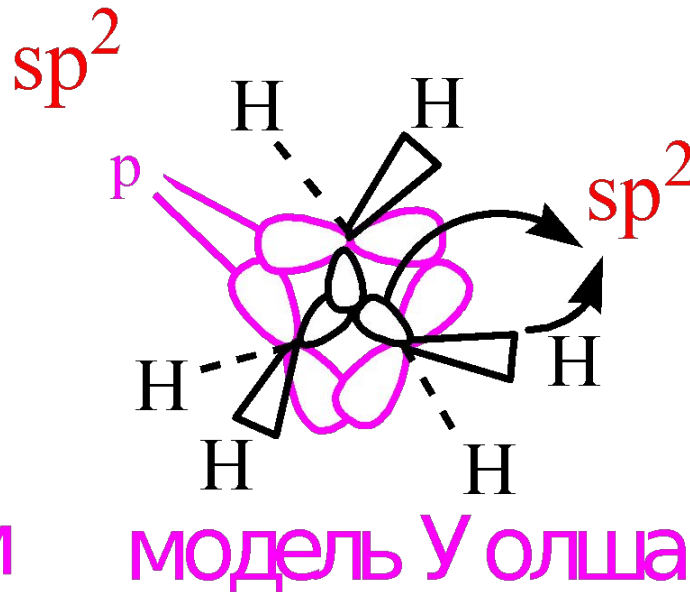
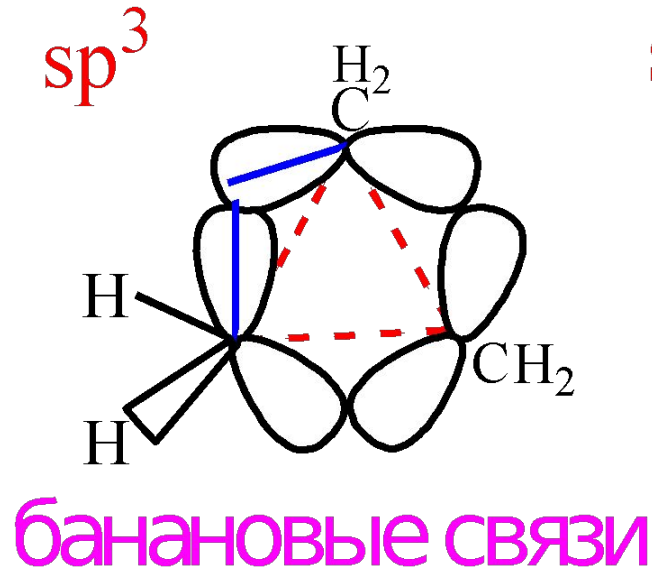
Правило Бента:

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

Напряженные системы



Циклопропан



Энергия напряжения – избыточная энергия невыделенная 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

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

h^2 - полярность связи С-Н

ΔE - энергия возбуждения связи С-Н до триплетного состояния

a^2 – s-характер связи С-Н

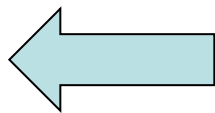
	CH_3CH_3	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
	sp^3	sp^2	sp
a^2	1/4	1/3	1/2
$J_{\text{CH}}^{\text{эксп}}$ (Гц)	125.0	156.4	248.3
$J_{\text{CH}}^{\text{расч}}$ (Гц)	125.0	166.7	250.0



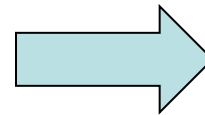
n	3	4	5	6	7	8
$J_{\text{CH}}^{\text{эксп}}(\text{Гц})$	161	134	128	124	123	122



рост s-характера связи C-H

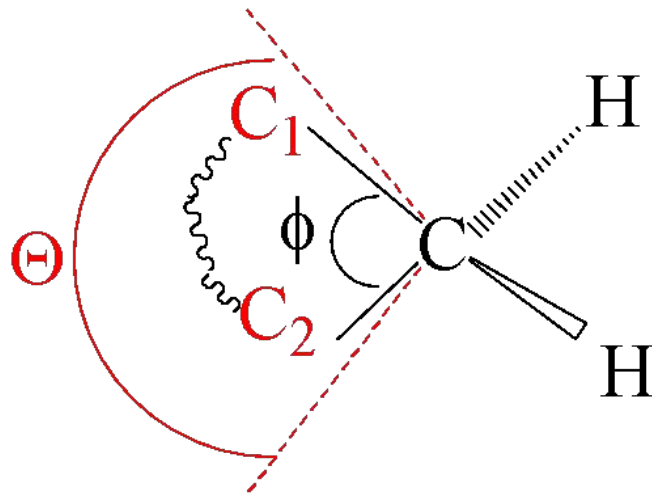


sp^2



sp^3

СВЯЗЬ Θ_{CCC} И $J_{\text{C-H}}$



Условия нормировки

$$2a^2_{\text{C}} + 2a^2_{\text{H}} = 1$$

Для каждой орбитали:

$$a^2_{\text{C}} + b^2_{\text{C}} = 1$$

$$a^2_{\text{H}} + b^2_{\text{H}} = 1$$

$$\text{Cos}\Theta_{\text{CCC}} = -\frac{a^2_{\text{C}}}{b^2_{\text{C}}} = \frac{a^2_{\text{C}}}{1 - a^2_{\text{C}}} = \frac{(1 - 2a^2_{\text{H}})/2}{(1 + 2a^2_{\text{H}})/2}$$

$$a^2_{\text{H}} = \frac{1}{2} \frac{1 + \text{Cos}\Theta_{\text{CCC}}}{1 - \text{Cos}\Theta_{\text{CCC}}} \quad J_{\text{CH}} \sim 250 \frac{1 + \text{Cos}\Theta_{\text{CCC}}}{1 - \text{Cos}\Theta_{\text{CCC}}}$$

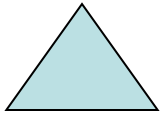
Принимаем:

$$\Theta = A\varphi + B$$

Найдем A и B

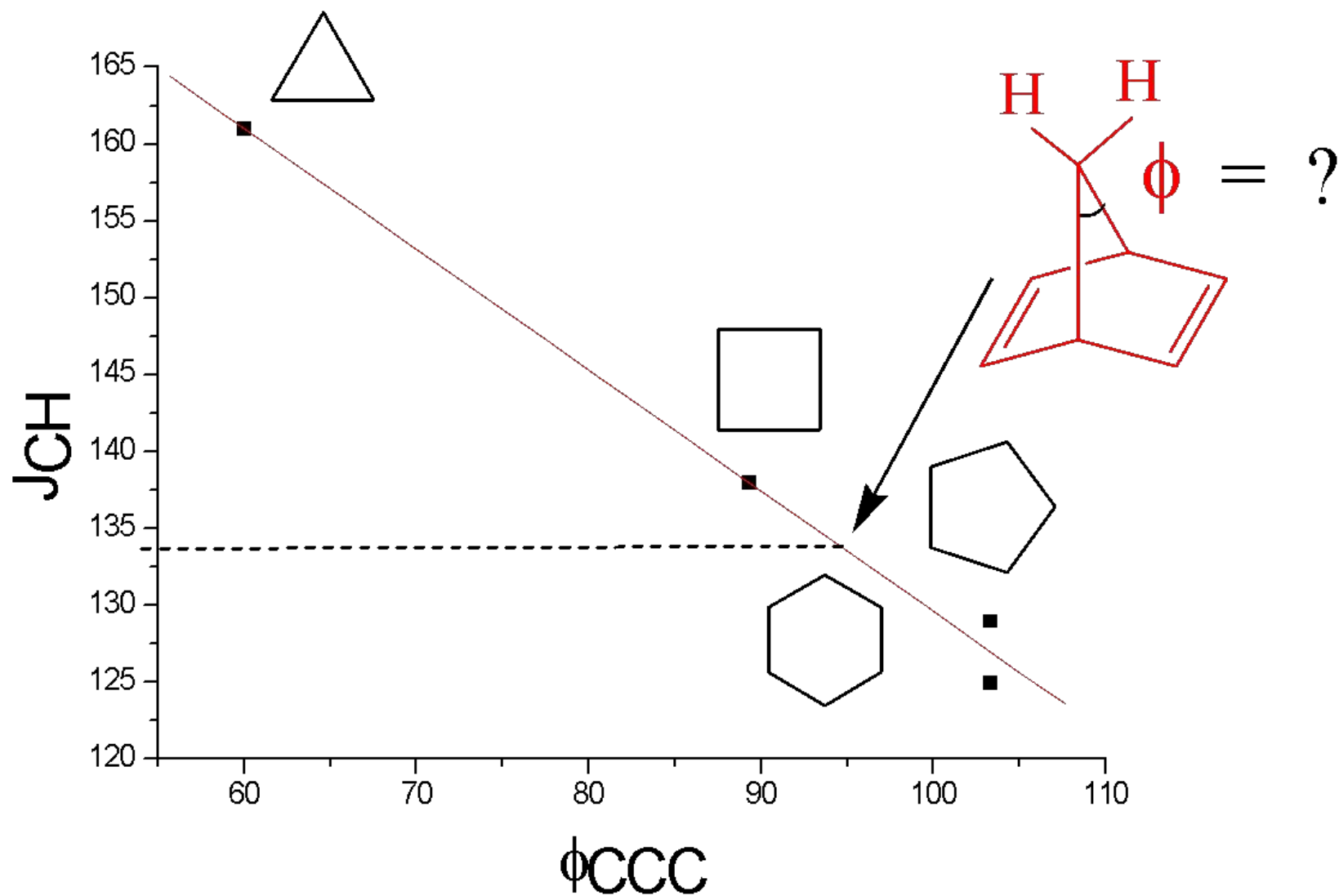
1-ая точка $\Theta = \varphi = 109.5^\circ$

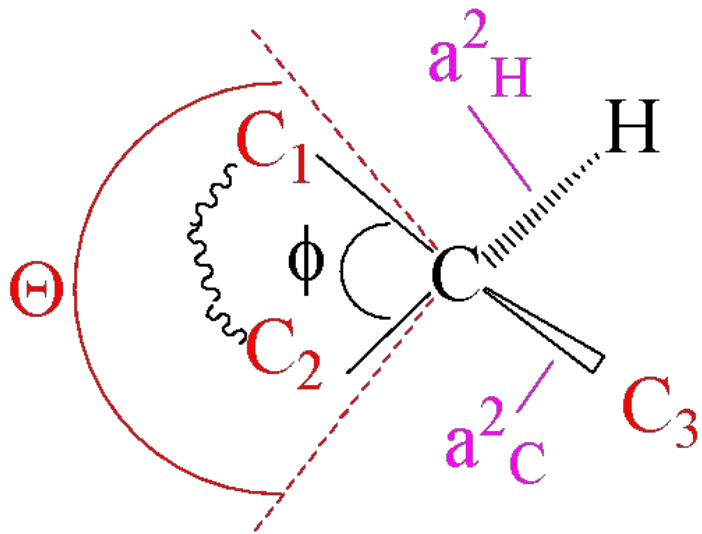
2-ая точка $\varphi = 60^\circ \quad J_{\text{CH}} = 161 \text{ Гц} \quad \Theta = 102^\circ$



Тогда: $\Theta = 0.134\varphi + 94.8 \quad (1)$

Геометрия молекул в растворе





Условия нормировки:

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

Для каждой орбитали:

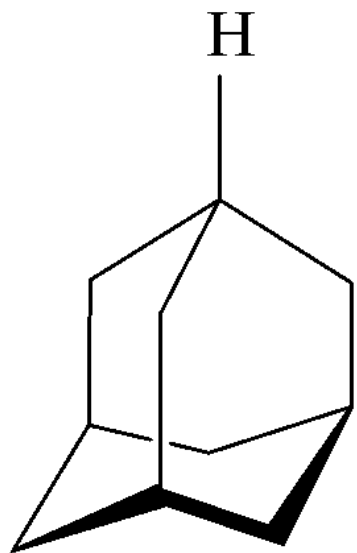
$$a^2_C + b^2_C = 1$$

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

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

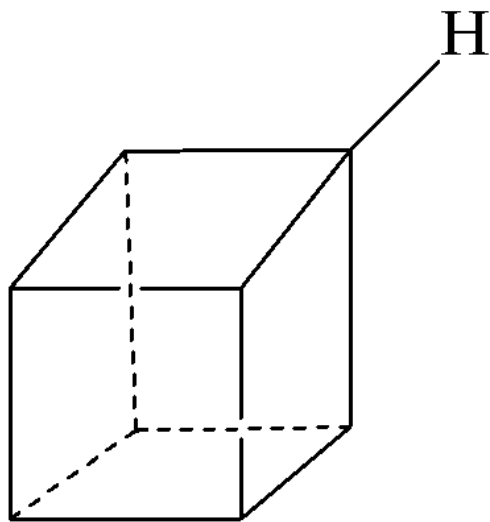
$$a^2_H = \frac{1+2\text{Cos}\Theta_{\text{CCC}}}{1-\text{Cos}\Theta_{\text{CCC}}}$$

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



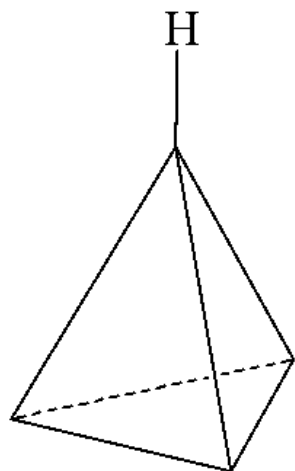
$$J_{\text{CH}}^{\text{ВЫЧ.}} = 125 \text{ Гц}$$

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



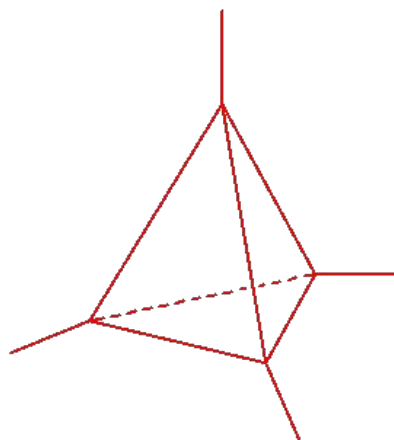
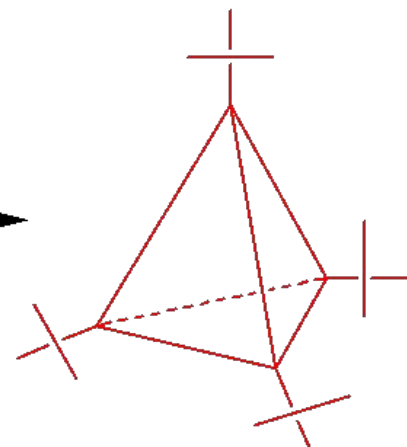
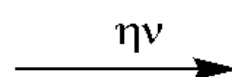
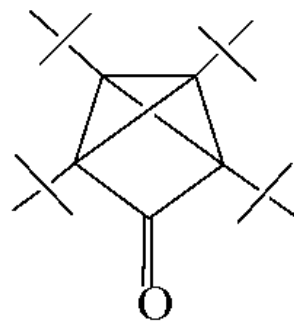
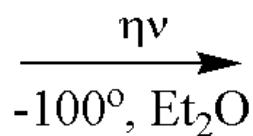
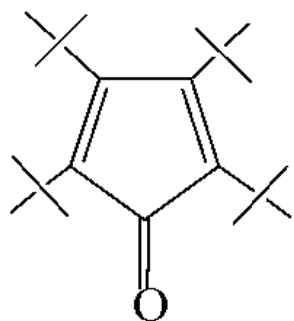
$$J_{\text{CH}}^{\text{ВЫЧ.}} = 162.5 \text{ Гц}$$

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



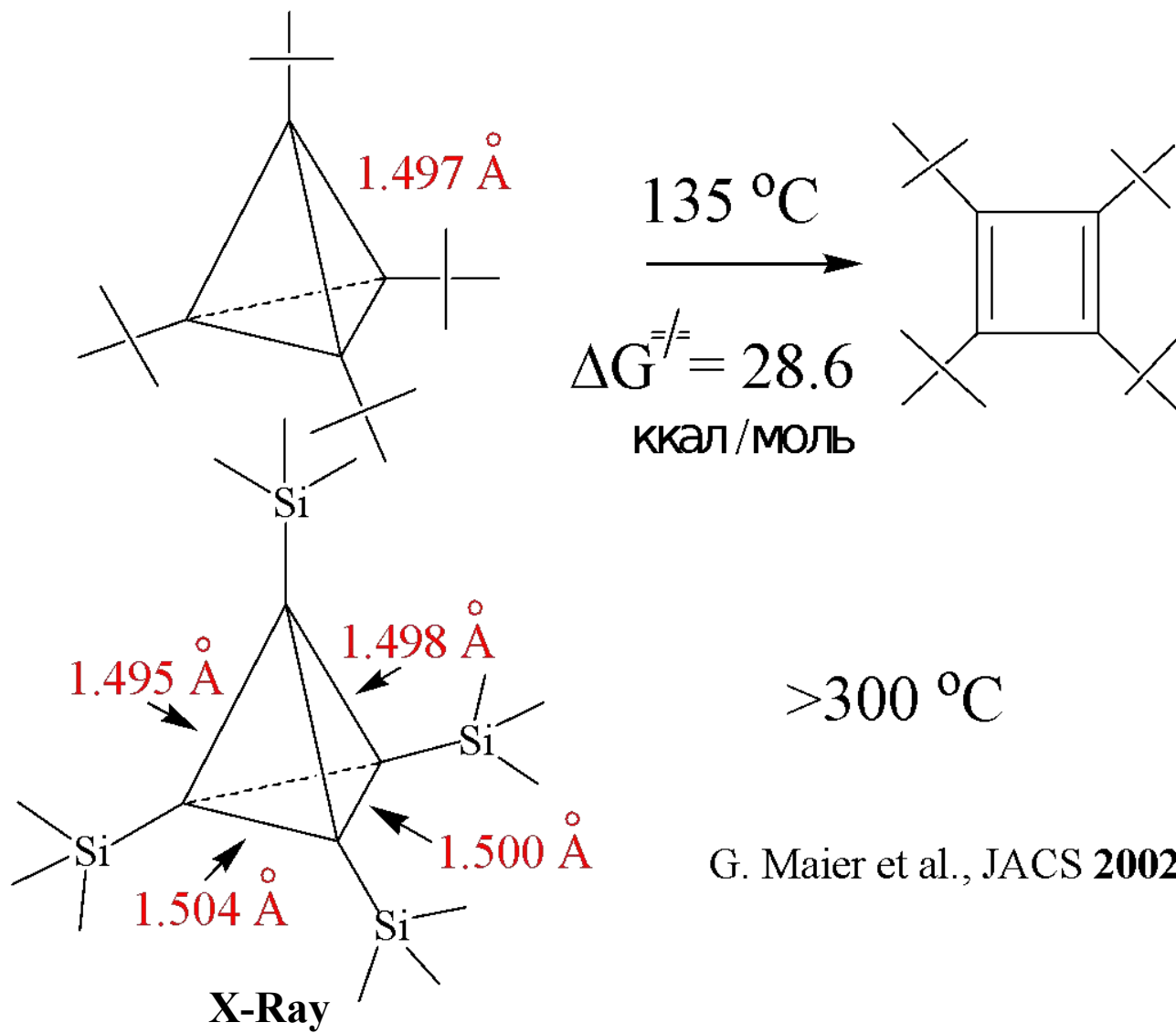
$$J_{\text{CH}}^{\text{выч.}} = 226.7 \text{ Гц}$$

$$E_{\text{напряж.}} = 129-137 \text{ ккал/моль}$$



ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.21
 ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 32.26,
 28.33, 10.20

Кинетическая стабильность



HF/6-31G(d)

ккал/моль

