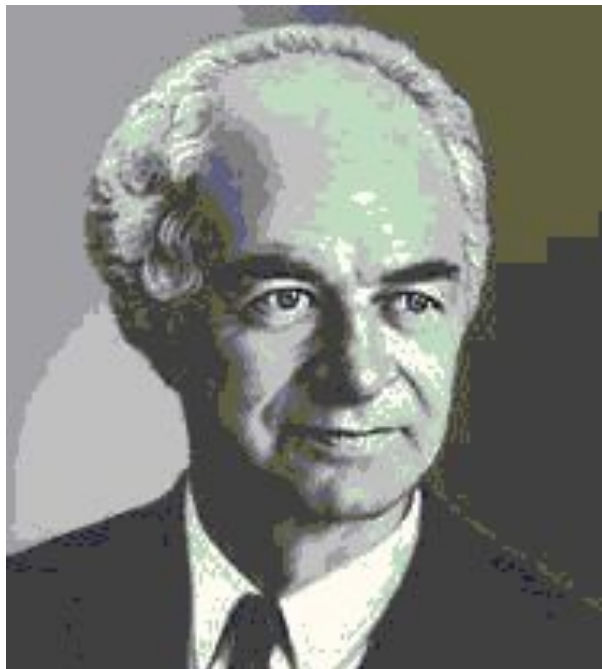


# Теория гибридизации (теор. аспекты)

# Теория гибридизации



Лайнус Полинг

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

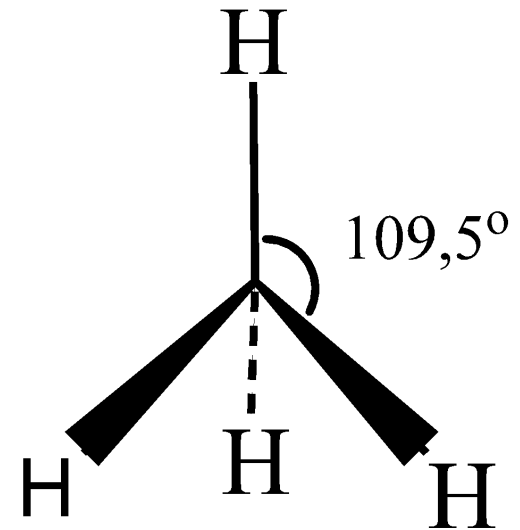
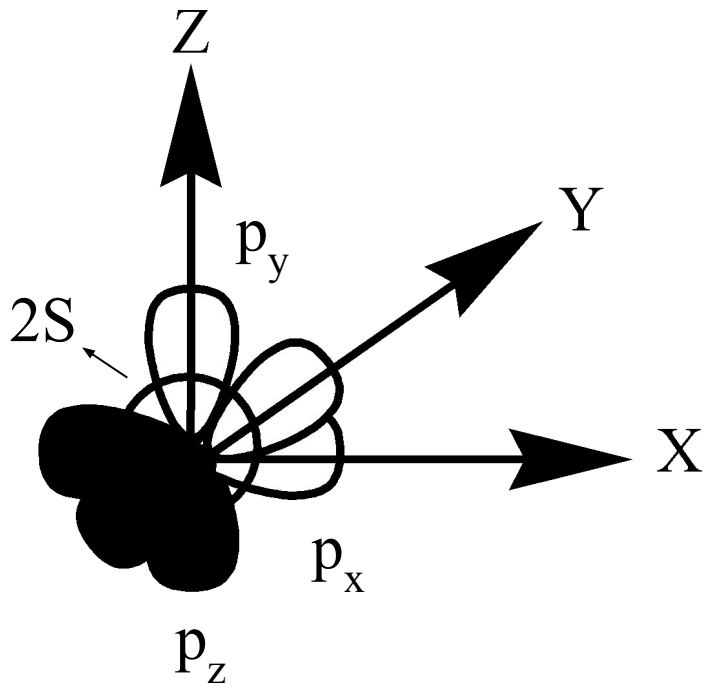
- Первые исследования по применению квантовой механики к теории химической связи
- Метод валентных связей, теория резонанса
- Теория гибридизации
- Электроотрицательность атомов
- Биохимические исследования

Нобелевская премия по химии (1954 г.)

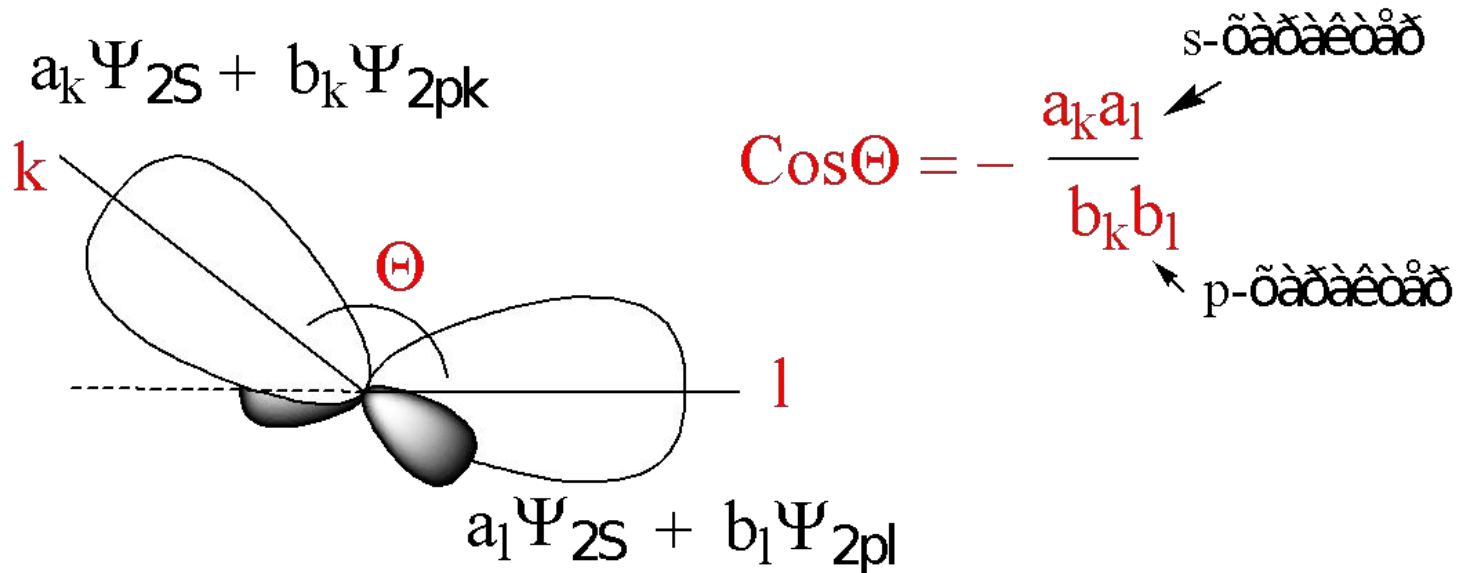
Нобелевская премия мира (1962 г.) – Пагуошское движение, против испытаний атомного оружия (11024 ученых)

# Теория гибридизации

Лайнус Полинг



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



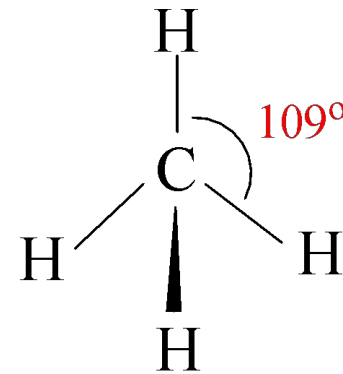
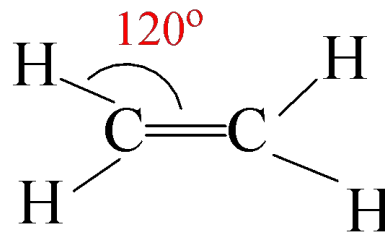
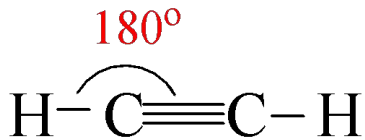
$$\int (a_k \Psi_{2s} + b_k \Psi_{2pk}) (a_l \Psi_{2s} + b_l \Psi_{2pl}) d\tau =$$

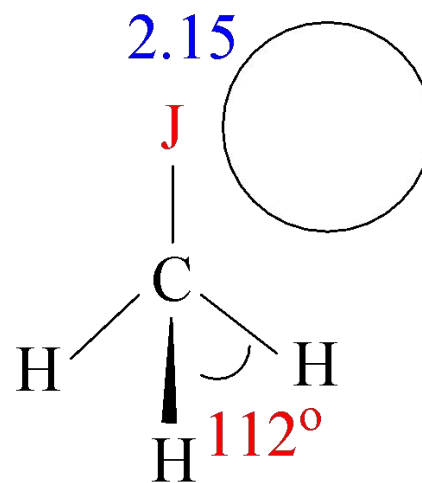
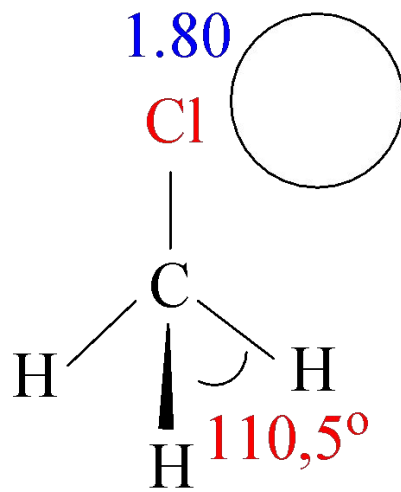
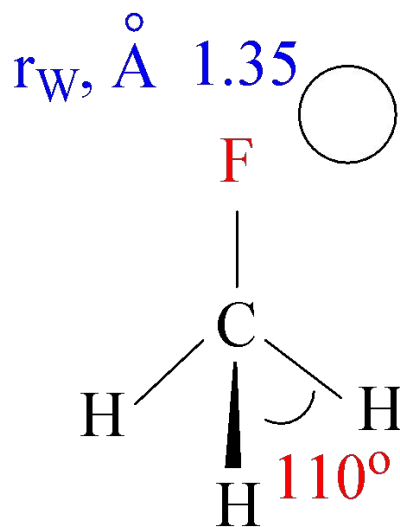
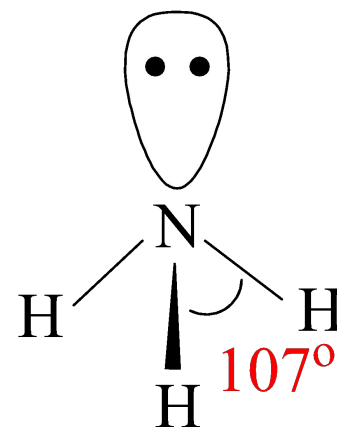
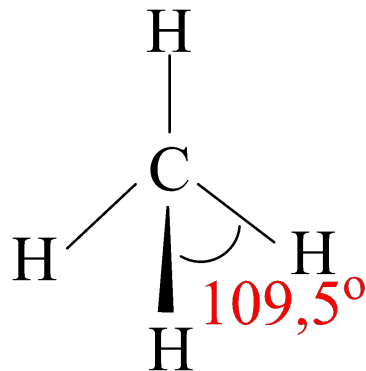
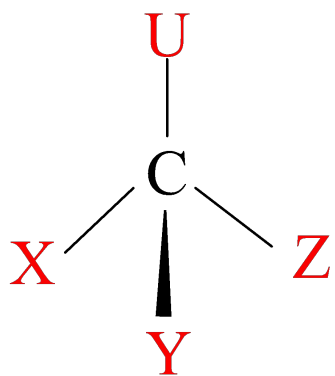
$$= a_k a_l + b_k b_l \text{Cos} \Theta = 0$$

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

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

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





## 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.

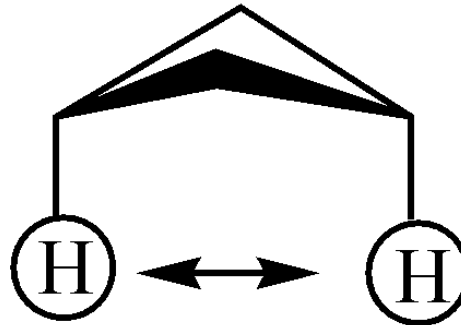
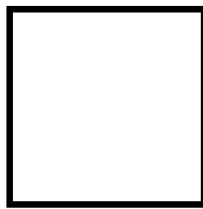
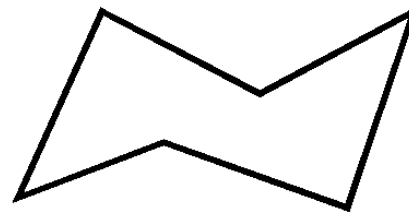
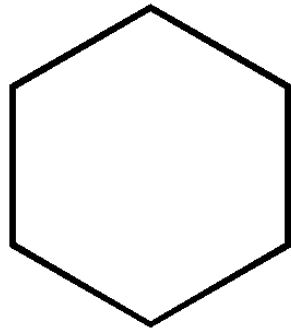


Электроотрицательность атомов:  $C(sp^3)$  – 2,5;  $C(sp^2)$  – 2,8;  $C(sp)$  – 3,1

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

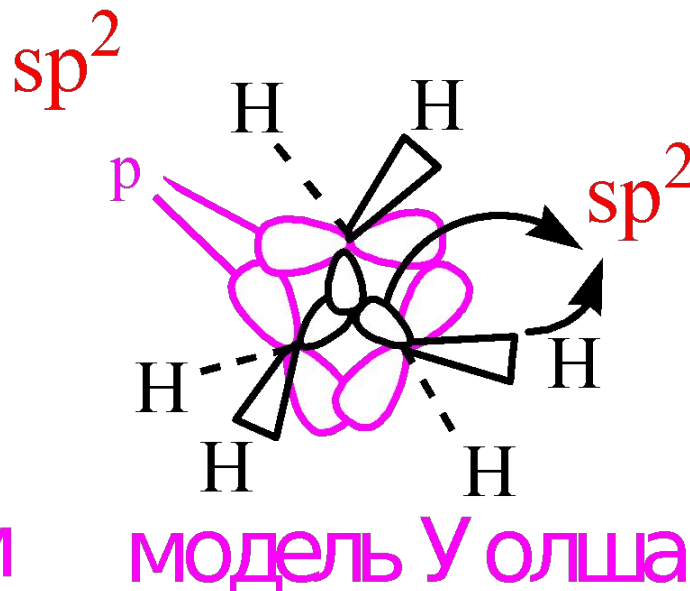
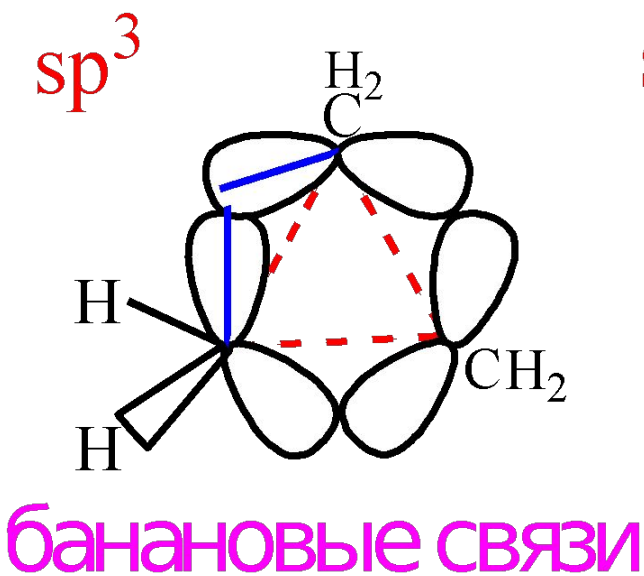
Электроотрицательность групп: CN – 3,2;  $CH_3$  – 2,5;  $CF_3$  – 3,0;  $CBr_3$  – 2,7

# Напряженные системы





# Циклопропан



Энергия напряжения – избыточная энергия невыделенная в процессе образования связей.

## Циклы (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

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  $x$ -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

$\Delta E$  - энергия возбуждения связи С-Н  
до триплетного состояния

$a^2$  –  $s$ -характер связи С-Н

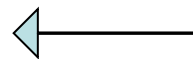
	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
	$sp^3$	$sp^2$	$sp$
$a^2$	1/4	1/3	1/2
$J_{\text{CH}}^{\text{эксп}}$ (Гц)	125.0	156.4	248.3
$J_{\text{CH}}^{\text{расч}}$ (Гц)	125.0	166.7	250.0



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

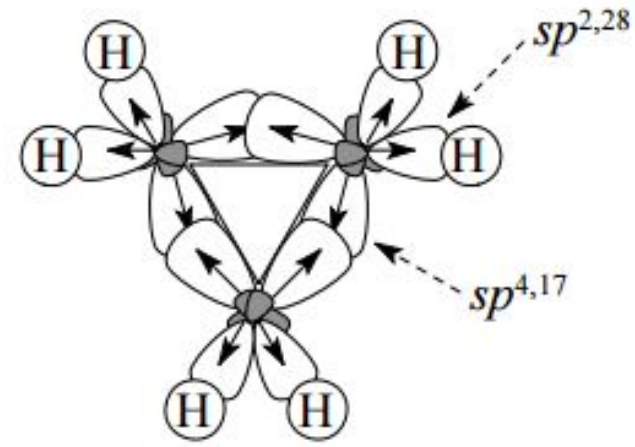


рост s-характера связи C-H

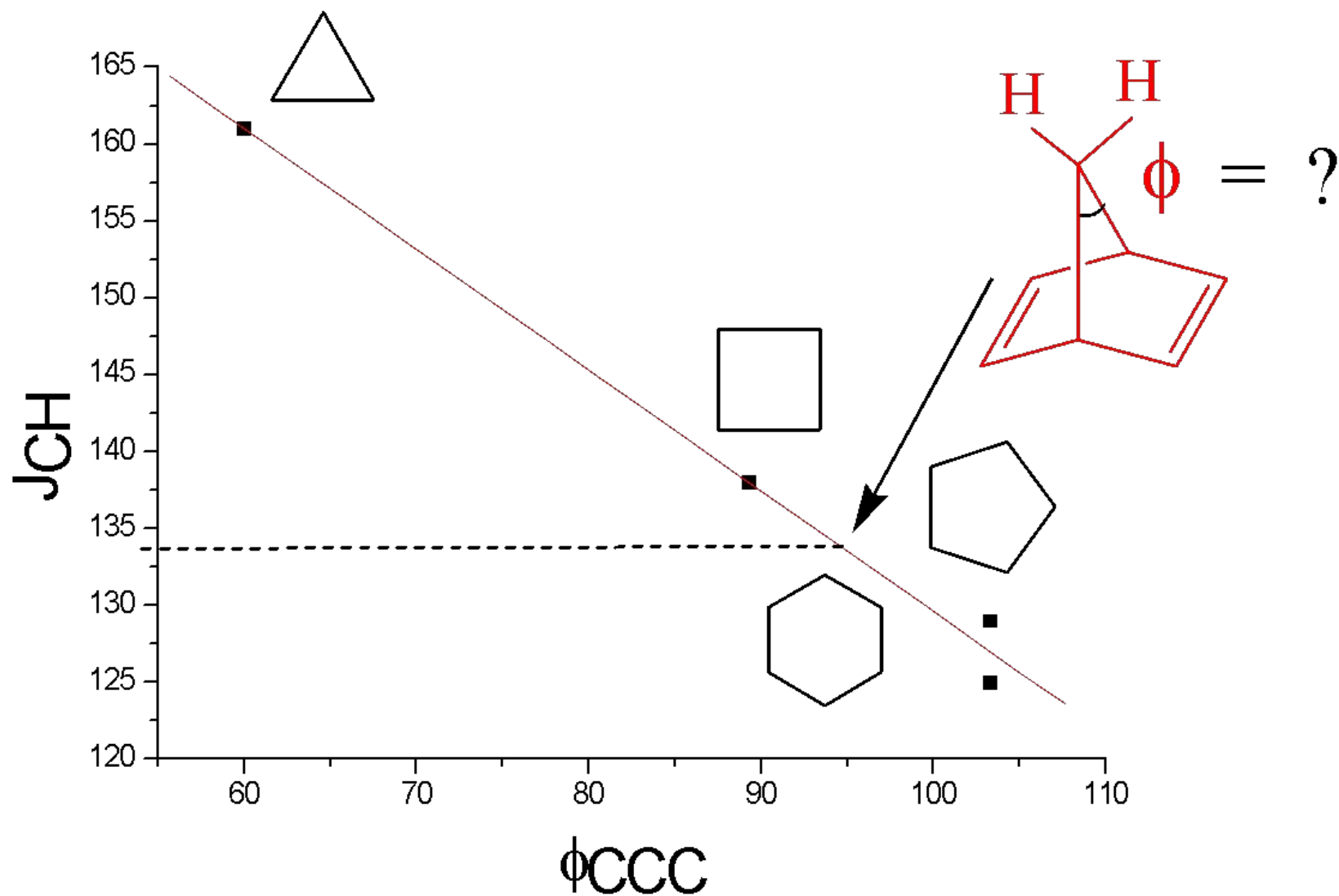


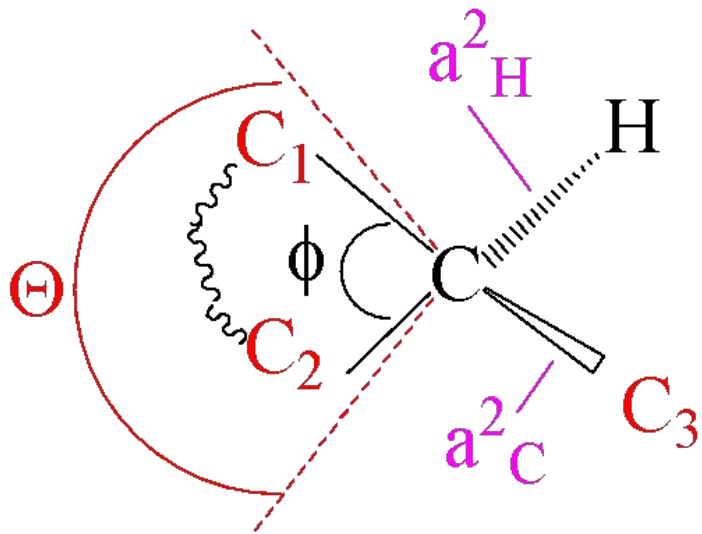
$sp^2$

$sp^3$



# Геометрия молекул в растворе





Условия нормировки:

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

Для каждой орбитали:

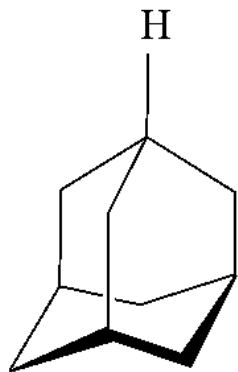
$$a^2_C + b^2_C = 1$$

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

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

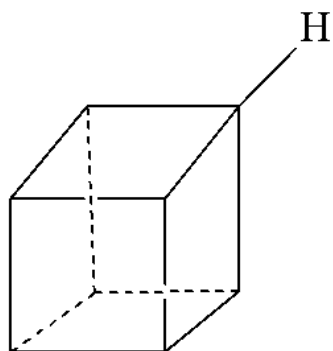
$$a^2_H = \frac{1+2\cos\Theta_{CCC}}{1-\cos\Theta_{CCC}}$$

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



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

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



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

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

# **Метод Молекулярных Орбиталей Хюккеля**



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

( $\sigma$ - $\pi$ -приближение)

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

Сущность этого упрощения заключается в том, что  $\pi$ - и  $\sigma$ -связи разделяются и рассматриваются только  $\pi$ -связи. Сделано 2 допущения:

1. Все  $\pi$ -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  $\pi$ -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  $\alpha$  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  $\alpha$  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  $\mu$  и  $\nu$  (т.е. соседние атомы: ). Их обозначают буквой  $\beta$  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  $\sigma$ -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  $\alpha$  и  $\beta$  пользуются как параметрами при расчетах. При этих предположениях уравнение:

$$\sum_{\nu} (H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu})c_{\nu} = 0$$

может быть записано:

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

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:

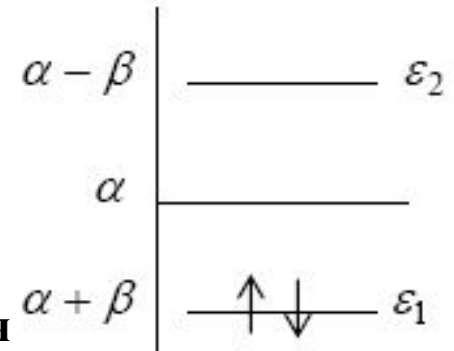
$$c_{\mu}(\alpha - E) + \sum_{\mu \rightarrow \nu} c_{\nu}\beta = 0$$

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

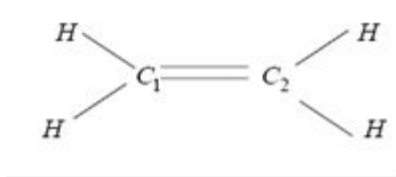
Решая уравнения, полученные при раскрытии детерминанта, получим значений для энергии, выше и ниже нулевого значения.

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

За нуль энергии принимается значение величины  $\alpha$ , 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  $\pi$ -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  $E = 2\alpha + 2\beta$ .

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

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

$$c_1 = c_2$$

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

Коэффициенты «С» определим из условия нормировки:

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

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

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

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

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

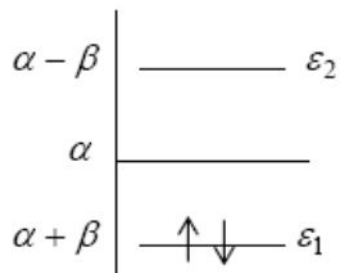
$$\psi_1 \rightarrow \frac{\alpha - E}{\beta} = X_1, \quad \alpha - E_1 = -\beta$$

$$E_1 = \alpha + \beta$$

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

$$E_2 = \alpha - \beta$$

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



Функция  $\psi_1$  характеризуется более низкой энергией электрона, чем в изолированном атоме углерода ( величина  $\alpha$  в приближении Хюккеля ) и поэтому она является связывающей молекулярной орбиталью;

$\psi_2$  – разрыхляющая орбиталь, так как ей соответствует более высокая , чем в изолированном атоме , энергия электрона. Согласно принципу Паули, два  $\pi$ -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:

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

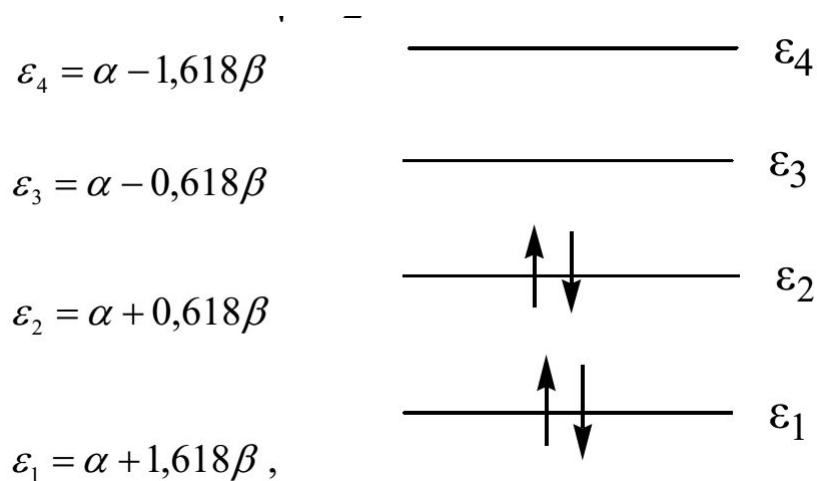
Разделив уравнение на  $\beta^4$  и обозначив  $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$ , получим:

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

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

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

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

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

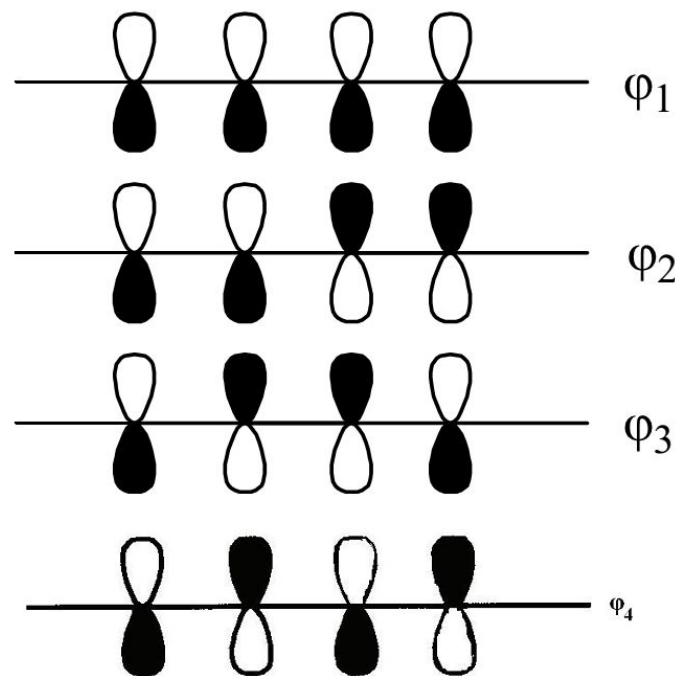
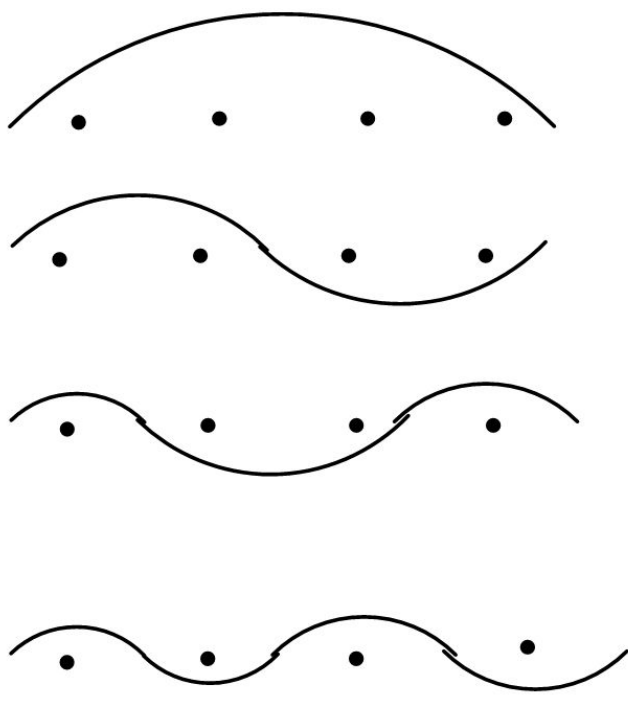
$$\varphi_4 = 0,372(\chi_1 - \chi_4) - 0,602(\chi_2 - \chi_3).$$

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

Заметим, что орбитальные энергии увеличиваются с увеличением числа узлов у волновой функции. Функция  $\varphi_1$  не имеет узлов, функция  $\varphi_2$  меняет знак между 2 и 3 ядрами, т.е. имеет один узел,  $\varphi_3$  имеет 2 узла, т.к. меняет знак между ядрами 1, 2 и 3, 4,  $\varphi_4$  обладает 3 узлами. Если  $2p_z$  АО

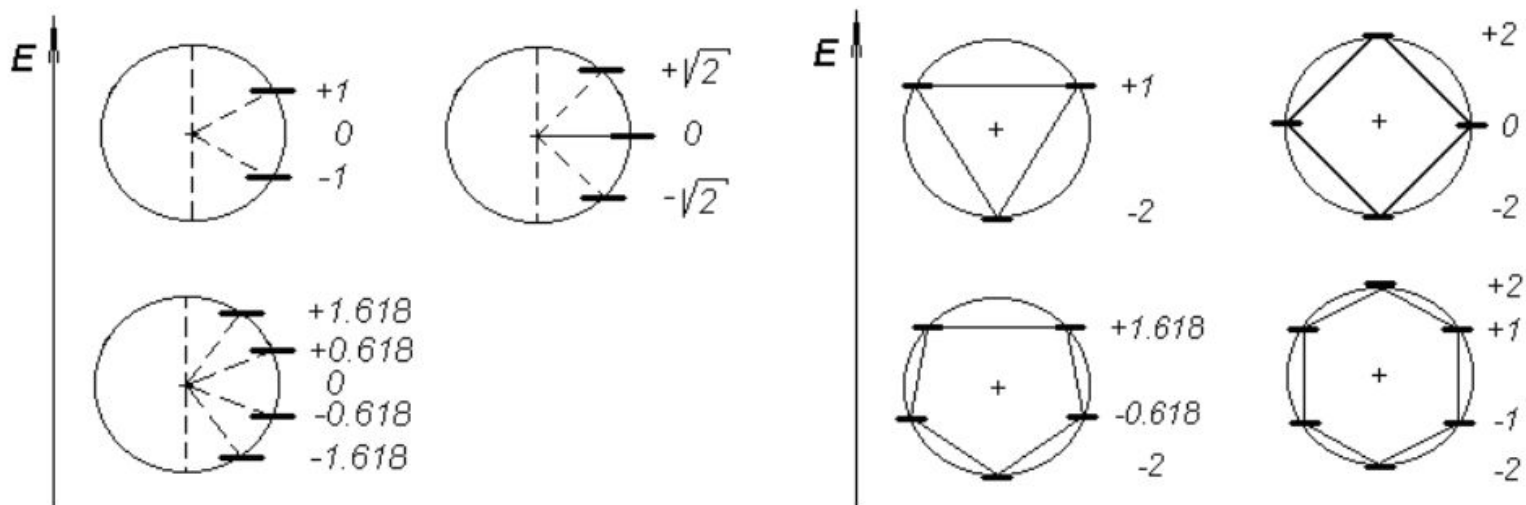


изобразить как , где затемненная часть соответствует ее отрицательным значениям, то орбиталим бутадиена будет соответствовать схема:





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  $2\beta$ . 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  $-2\beta$ . 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,  $M_{\alpha}$  – число АО, центрированных на ядре  $\alpha$ , и верхний индекс в обозначениях коэффициентов МО введен, чтобы подчеркнуть принадлежность  $k$ -ой АО к  $\alpha$  – ому ядру. Суммы  $P_{\alpha\alpha}$  называют **электронной плотностью** на  $\alpha$  – ом атоме. Если учесть, что атом  $\alpha$  имеет ядро с зарядом  $Z_{\alpha}$ , то полный эффективный заряд атома будет  $q_{\alpha} = Z_{\alpha} - P_{\alpha\alpha}$ . **Р. Малликен**

Для характеристики электронной плотности в пространстве между ядрами  $\alpha$  и  $\beta$  Ч. Коулсон предложил использовать так называемый **порядок связи**, или:

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

Индекс свободной валентности:

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

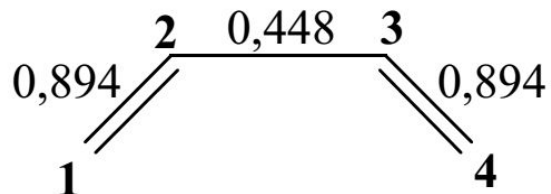
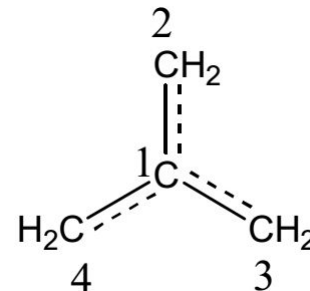
$$P_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N n_i \left( \sum_k^{M_{\alpha}} \sum_l^{M_{\beta}} c_{ik}^{*\alpha} c_{il}^{\beta} \right)$$

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

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

**Пример: Вычислить порядки  $\pi$ -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,

