

# Периодичность свойств и особенности химической связи

Наиболее неоднозначно  
трактуемые студентами и  
преподавателями закономерности  
неорганической химии

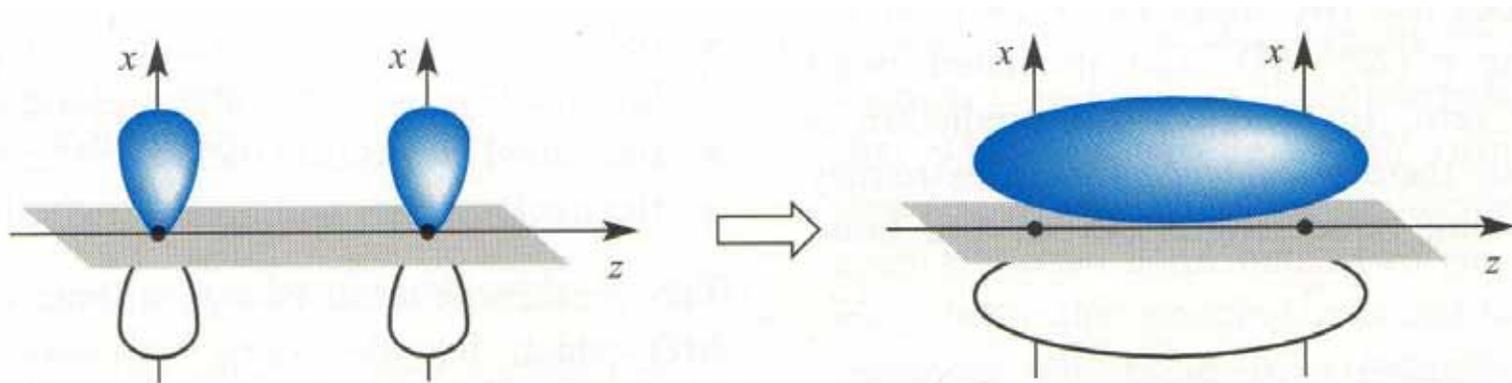
# Темы обсуждения

- Кратная связь или катенация?
- Чего нет у Гиллеспи и ограниченность теории гибридизации
- Участвуют ли экзоорбитали в образовании химической связи?

# Кратная связь или катенация?

1. Почему только для элементов 2-го периода характерно образование кратной связи?
2. Почему из элементов 2-го периода только для углерода характерна катенация, а для бора – образование кластеров?
3. Почему способность к катенации уменьшается “вниз по группе”?

# Особенности $\pi$ -взаимодействия

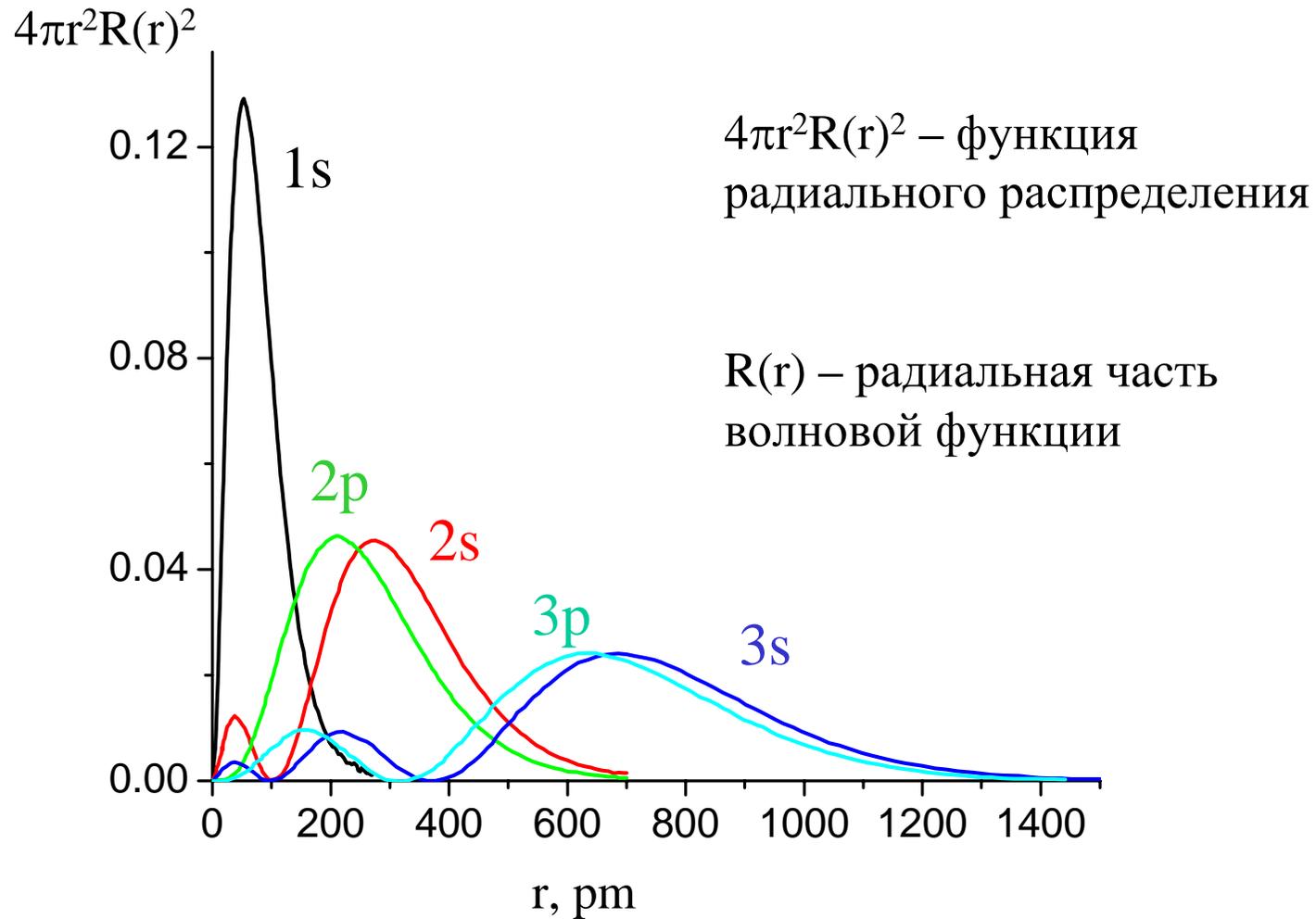


Для образования прочной  $\pi$ -связи необходимы: сильное сближение атомов (малые межатомные расстояния) и большая электроотрицательность атомов (удержать  $e$ -плотность)

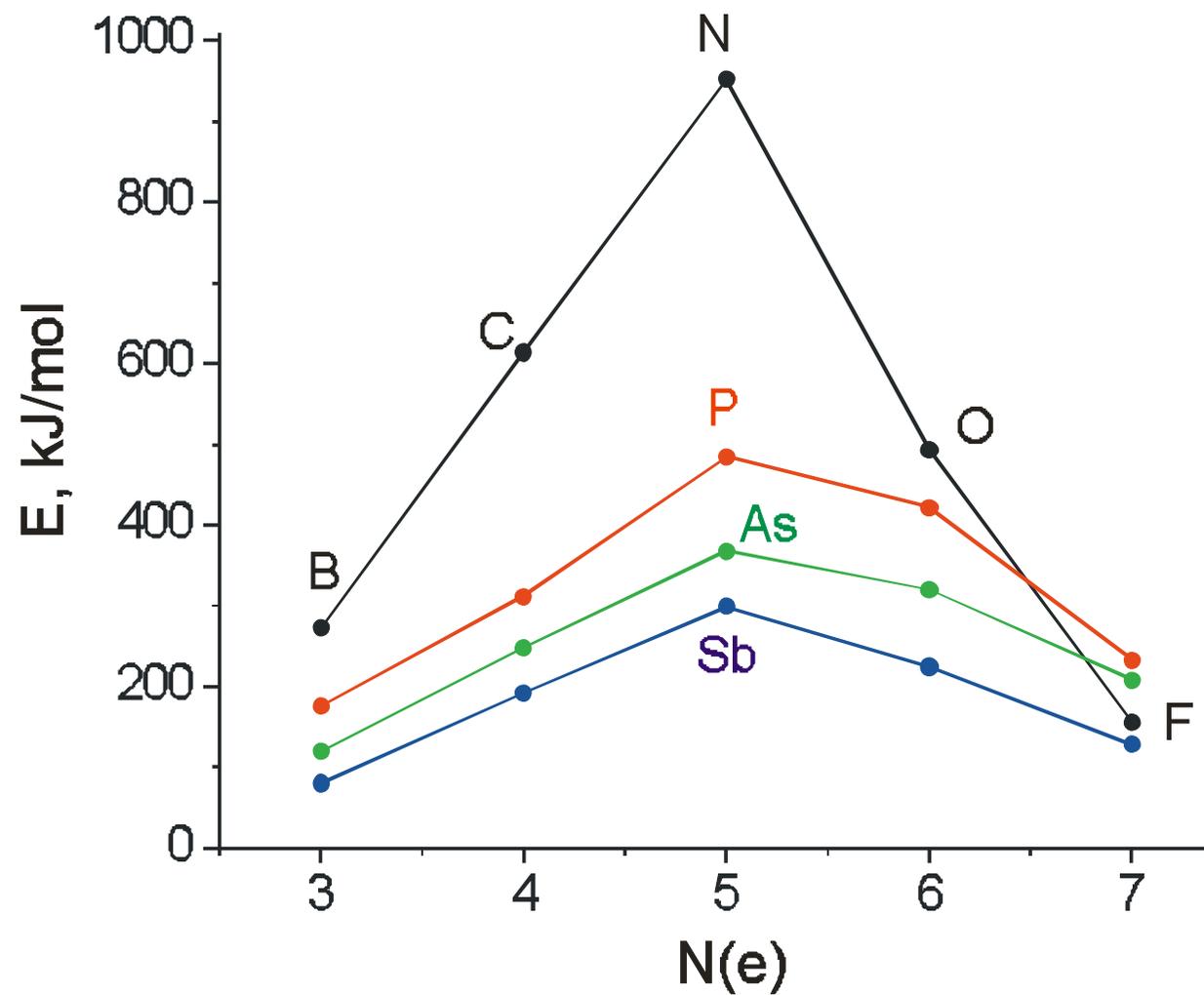
Для элементов 3-го периода препятствием служит отталкивание заполненных оболочек [Ne]

Для элементов 2-го периода такого препятствия нет –  $1s^2$  внутренний слой ([He]) очень компактен.

# Протяженность орбиталей



# Энергия связи $X_2$



# Относительная прочность $\pi$ -связи

Элементы 2го периода:

двухатомные молекулы  
 $N_2$  и  $O_2$  с кратной связью



$$E(N_2) - 3E(N-N) = 476 \text{ кДж}$$

$$E(O_2) - 2E(O-O) = 209 \text{ кДж}$$



Предпочтение кратной  
связи

Элементы 3го периода:

тетраэдрическая молекула  $P_4$   
циклическая молекула  $S_8$



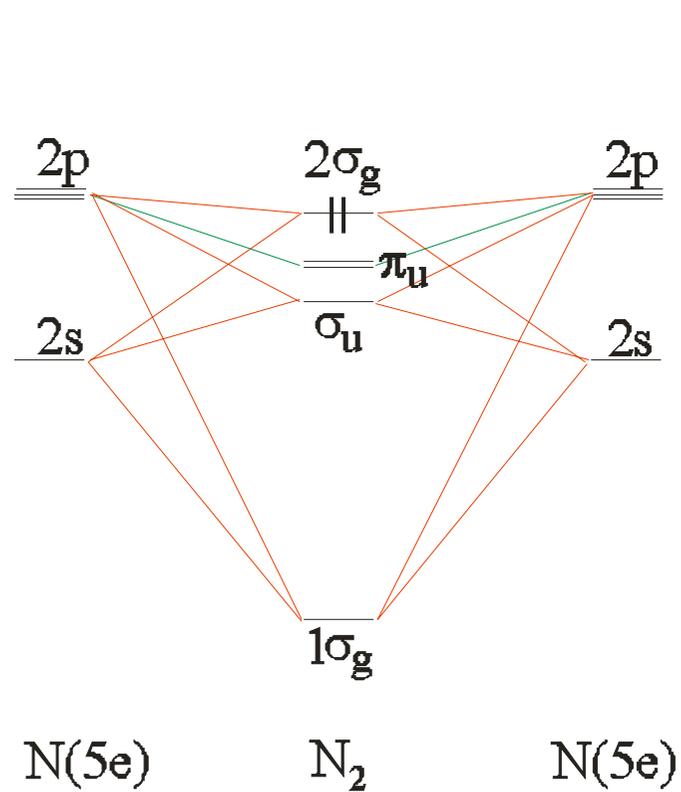
$$2E(P_2) - E(P_4) = -259 \text{ кДж}$$

$$4E(S_2) - E(S_8) = -418 \text{ кДж}$$



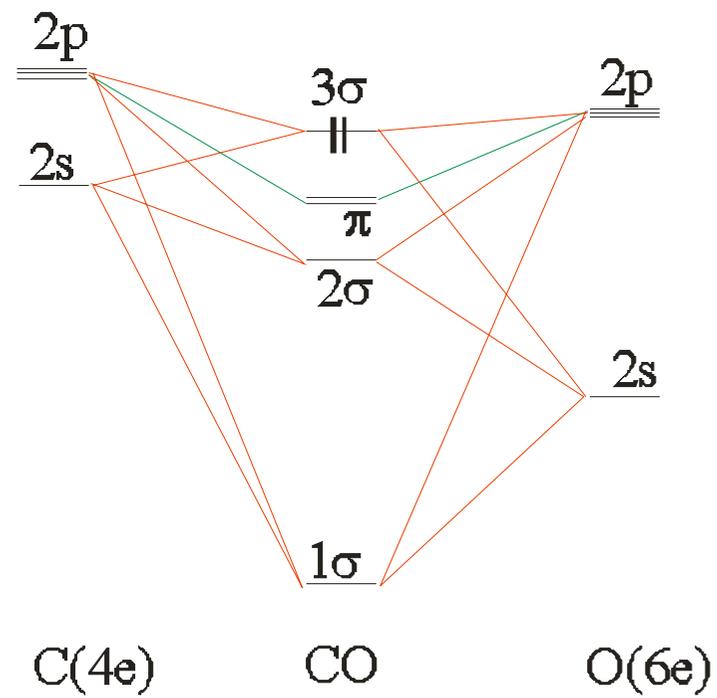
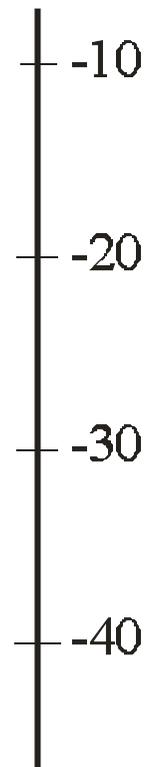
Предпочтение катенации

# Изоэлектронность



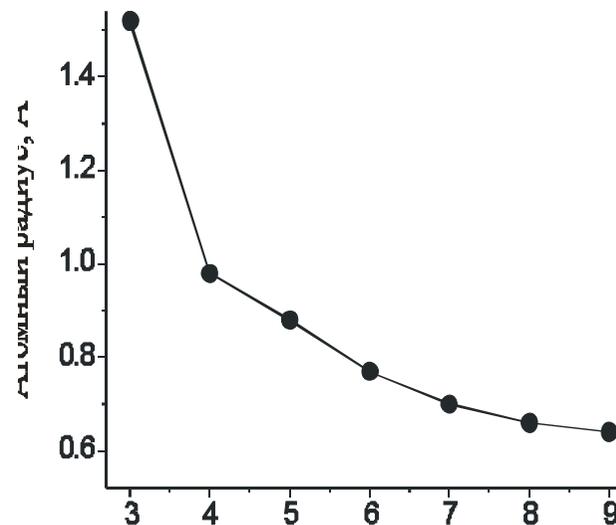
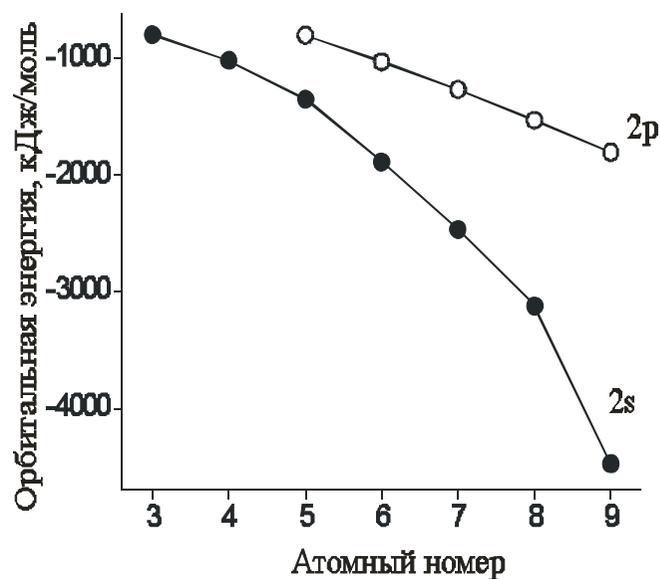
$E = 946 \text{ кДж}$

$E, eV$



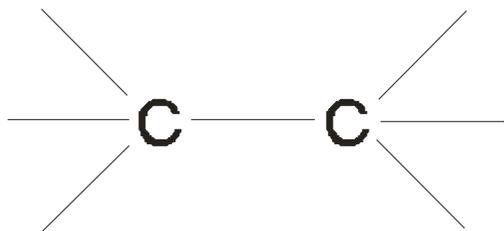
$E = 1075 \text{ кДж}$

# Орбитальные радиус и энергия

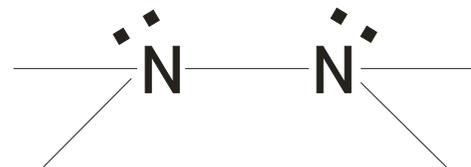


Только для элементов 2-го периода:  
малый радиус + высокая электроотрицательность  
Но! Малые различия между C и N не объясняют особой склонности углерода к катенации

# Катенация во 2м периоде



347 кДж



159 кДж



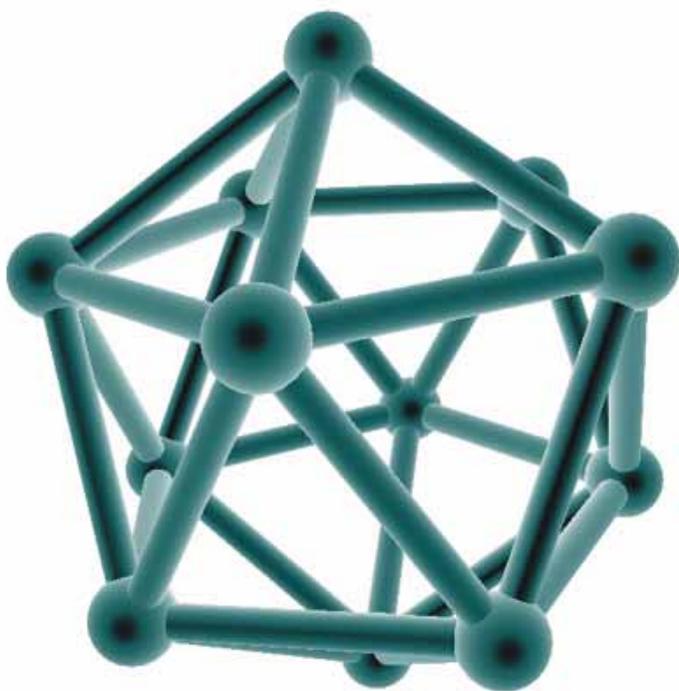
142 кДж



155 кДж

Роль неподеленных электронных пар !

# Особенности бора



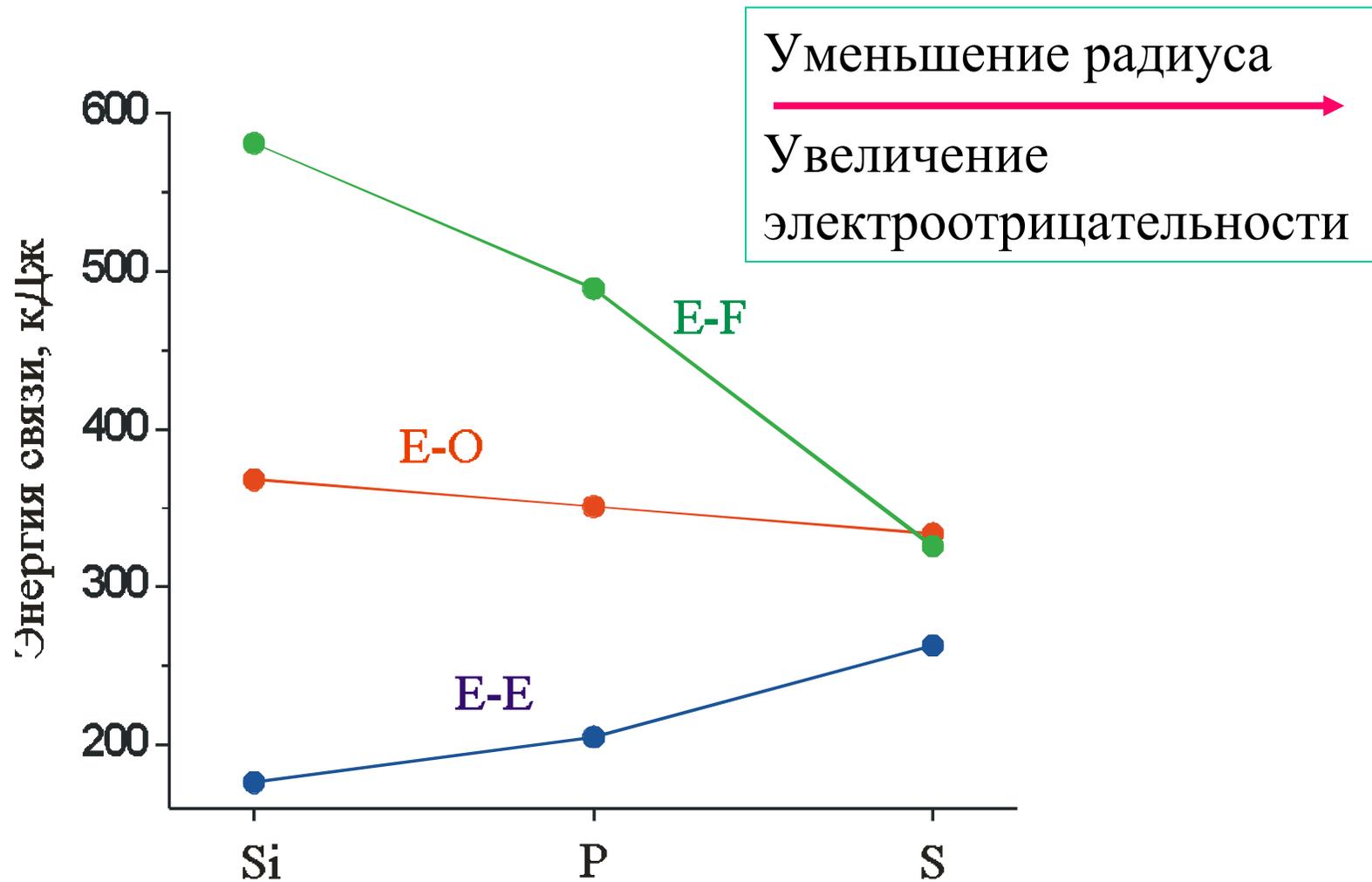
$d(\text{B}-\text{B}) = 147 \text{ pm}$   
к.ч. = 5

1. Относительно большой радиус
2. Число валентных электронов меньше числа валентных орбиталей
3. Малая разница энергии 2s и 2p орбиталей

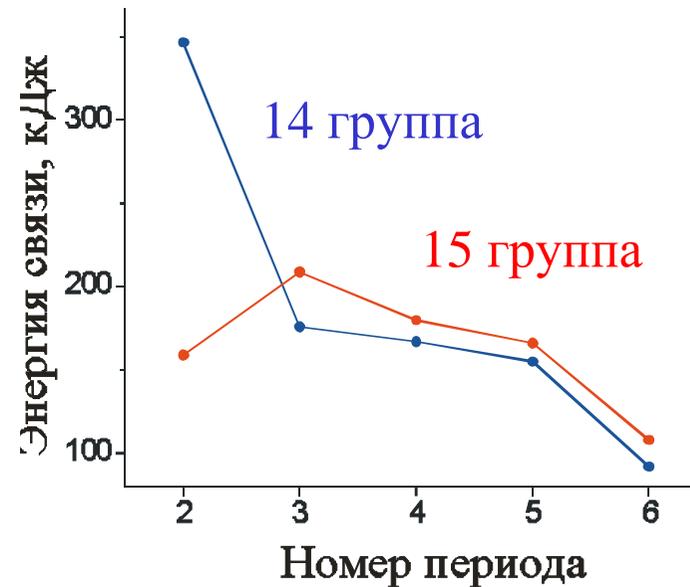
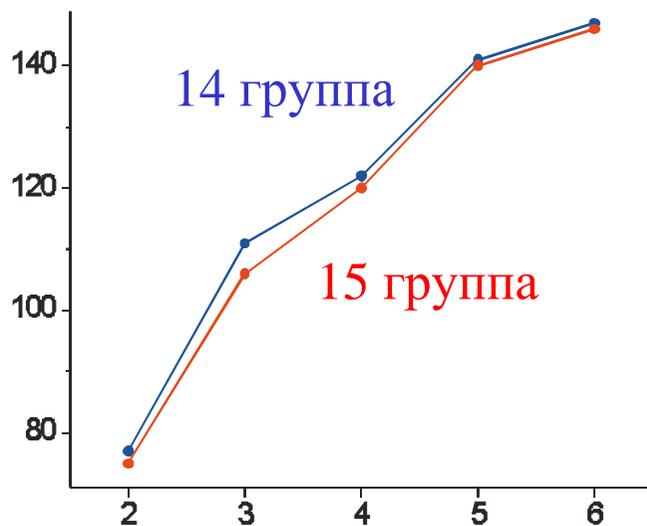
↓

Образование  
электрондефицитных  
молекул

# Катенация в 3м периоде



# Катенация в группе



Увеличение радиуса – ослабление гомоядерной  $\sigma$ -связи

# Резюме-1

1. Прочность кратной связи элементов 2-го периода определяется эффективным перекрыванием p-орбиталей и отсутствием отталкивания заполненных оболочек (2 фактора)
2. Склонность углерода к прочной катенации связана с отсутствием отталкивающих друг друга неподеленных электронных пар
3. Прочность гомоядерных  $\sigma$ -связей уменьшается от элементов 3-го периода вниз по группе с увеличением радиуса

# Геометрия молекул

Любая молекула в основном состоянии имеет ту геометрическую форму, которая соответствует минимуму полной энергии и, соответственно, максимуму суммарной энергии всех химических связей

В основе метода Гиллеспи: минимизация ослабления химической связи при минимализации отталкивания электронных пар (связывающих и неподеленных)

# Метод Гиллеспи

## Основные положения:

1. Электронные пары располагаются с максимальным удалением друг от друга
2. Несвязывающая пара занимает больший объем, чем связывающая

## Ограничения:

1. Не применим для соединений с большой ионностью и d-металлов
2. Не применим для молекул с большими к.ч. ( $> 6$ )

# Геометрия и гибридизация?

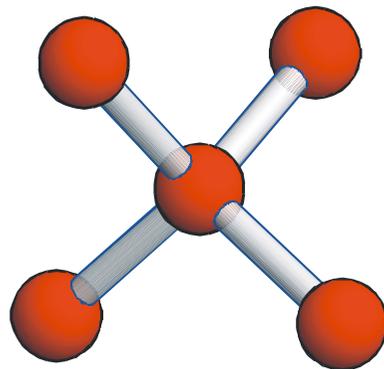
$AH_2$	линейная
$AH_3$	треугольник
$AH_4$	тетраэдр
$AH_6$	октаэдр

↑  
Определяется оптимальным  
расположением электронных пар

<del><math>sp</math> или <math>sd</math></del>
<del><math>sp^2</math></del>
<del><math>sp^3</math> или <math>d^3s</math></del>
<del><math>sp^3d^2</math></del>
↑
<del>“Соответствующая” схема гибридизации ???</del>

# Гибридизация и локализация

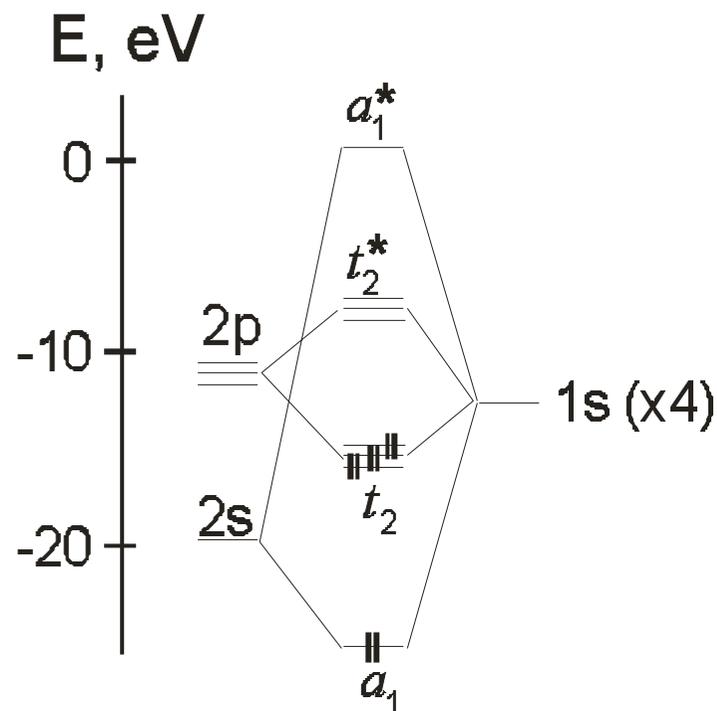
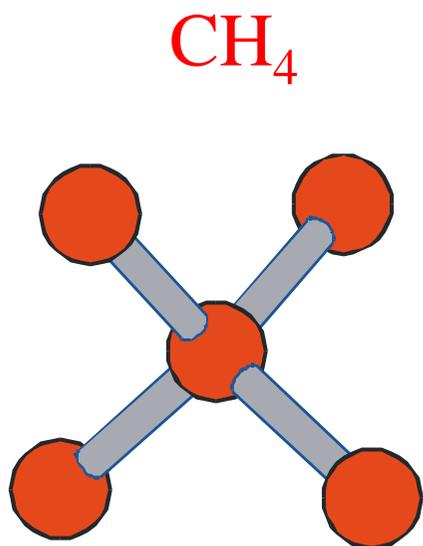
Понятие о гибридизации вводят для объяснения геометрической и энергетической равноценности химических связей, которые представляются как локализованные между взаимодействующими атомами.



Но:

Только в двухатомных молекулах химическая связь полностью локализована !

# Гибридные орбитали



Вывод гибридных орбиталей:

$$h_1 = \phi(s) + \phi(p_x) + \phi(p_y) + \phi(p_z)$$

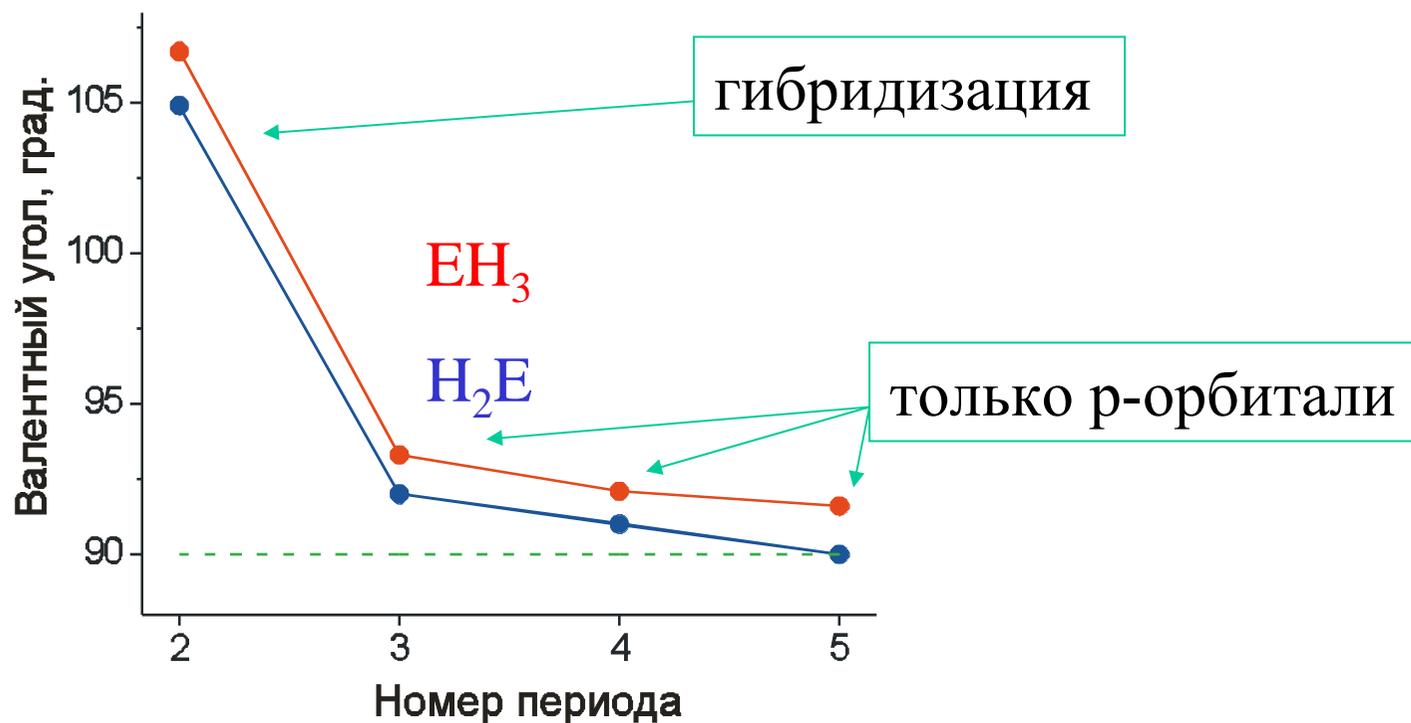
$$h_2 = \phi(s) - \phi(p_x) - \phi(p_y) + \phi(p_z)$$

$$h_3 = \phi(s) - \phi(p_x) + \phi(p_y) - \phi(p_z)$$

$$h_4 = \phi(s) + \phi(p_x) - \phi(p_y) - \phi(p_z)$$

# Особенности 2го периода

Только у атомов элементов 2го периода остов состоит из 1s-оболочки. Как следствие, валентные 2s и 2p орбитали находятся в одной и той же области пространства –  
– смешивание орбиталей реально!

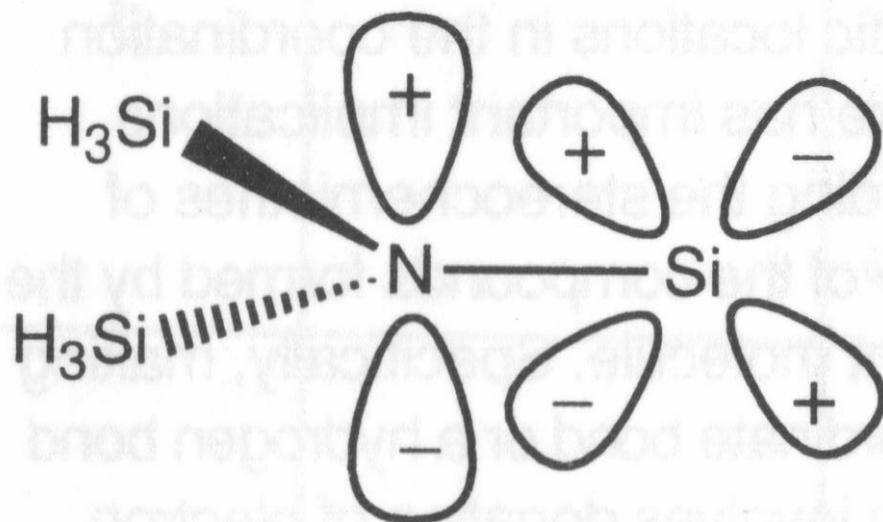


## Резюме-2

1. Геометрия молекул, определяемая из правила Гиллеспи, не имеет отношения к гибридизации орбиталей
2. Гибридизация с помощью математических операций помогает представить ковалентные связи направленными
3. Реальная гибридизация как механизм, а не как модель, может проявляться только у элементов 2-го периода

# Экзоорбитали и химическая связь

В методе ВС используется понятие о достижимых по энергии и участвующих в гибридизации экзоорбиталях.



Молекула  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$   
плоская –  $d_\pi$ - $p_\pi$   
взаимодействие ?

3d-орбитали Si ?

Но:

молекула  $\text{NPr}^i_3$  тоже плоская в отсутствие d-орбиталей !

# Энергия экзоорбиталей

В методе ВС используется понятие о достижимых по энергии и участвующих в гибридизации экзоорбиталях.

Другие примеры:  $\text{PF}_5$  и  $\text{SF}_6$  –  $sp^3d$  и  $sp^3d^2$  гибридизация  
Насколько обоснованно такое предположение?

Энергия возбужденных состояний (эВ):

	P (x=3)	S (x=4)	Cl (x=5)
$3s^23p^x \rightarrow 3s^23p^{x-1}4s^1$	7.06	6.69	9.10
$3s^23p^x \rightarrow 3s^23p^{x-1}4p^1$	8.31	7.94	10.40
$3s^23p^x \rightarrow 3s^23p^{x-1}3d^1$	8.90	8.55	9.78

# XeF<sub>2</sub>: участие d-орбиталей?

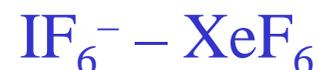
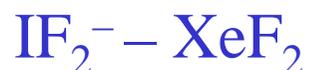
Для Xe:  $E(5s^25p^6 \rightarrow 5s^25p^55d^1) = 1022$  кДж/моль



Следовательно,  $E(\text{Xe-F}) = 642.5$  кДж, если принять участие d-орбиталей в образовании связи.

Для сравнения:  $E(\text{Si-F}) = 581$  кДж,  $E(\text{H-F}) = 564$  кДж.

Изоэлектронность:



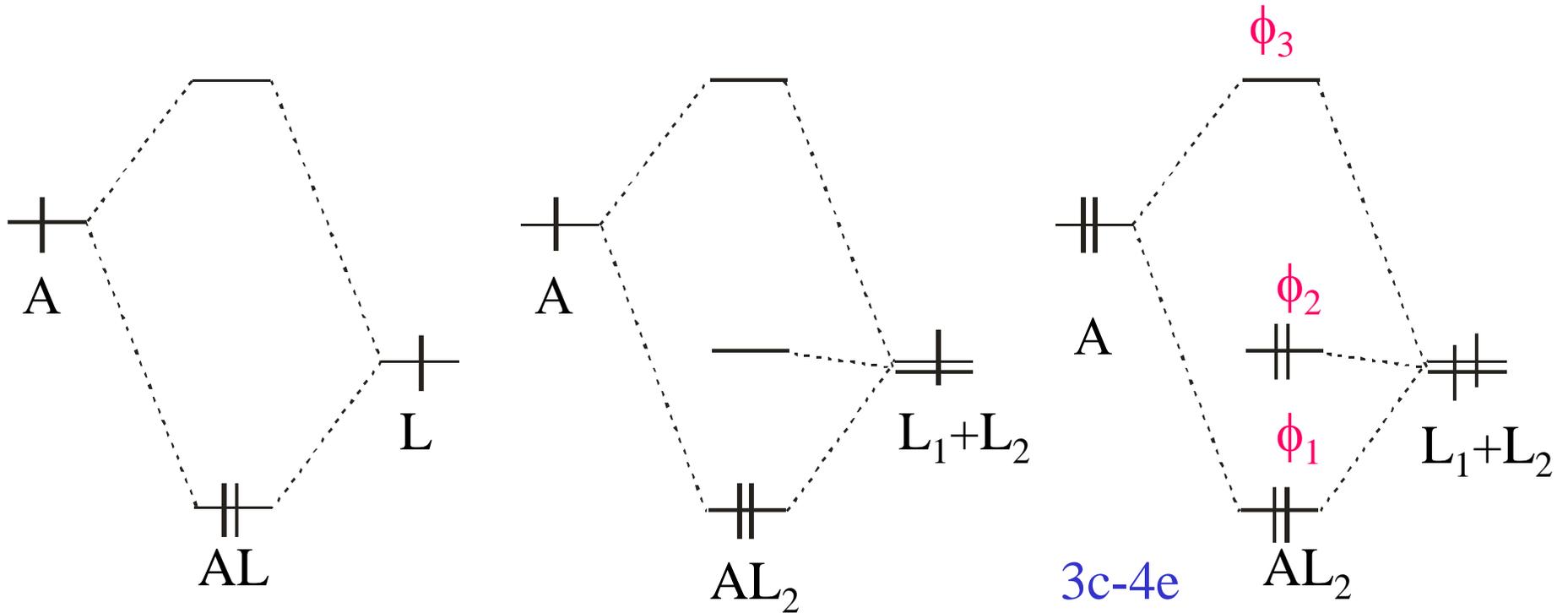
Аналогичное описание электронного строения!

# Гипервалентность

## Концепция гипервалентности:

В соединениях непереходных элементов  $AL_n$  центральный атом  $A$  использует  $np^x$  электроны и, если необходимо,  $ns^2$  электроны для образования трехцентровых, четырехэлектронных связей при взаимодействии с валентными орбиталями лигандов.

# Трехцентровые связи



$2c-2e$

$3c-2e$

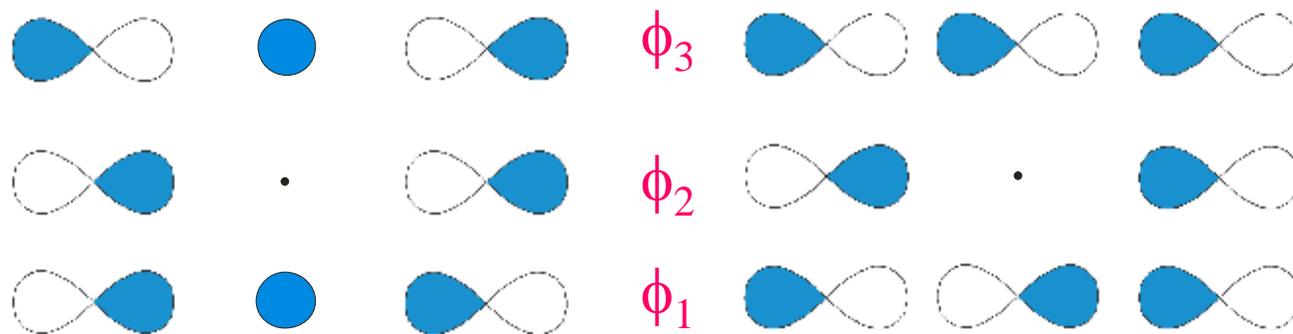
$3c-4e$

$$\phi_1 = c_1\chi_{L(1)} + c_2\chi_A + c_3\chi_{L(2)}$$

$$\phi_2 = c_4\chi_{L(1)} - c_5\chi_{L(2)}$$

$$\phi_3 = c_6\chi_{L(1)} - c_7\chi_A + c_8\chi_{L(2)}$$

# HF<sub>2</sub><sup>-</sup> и XeF<sub>2</sub>: трехцентровые связи



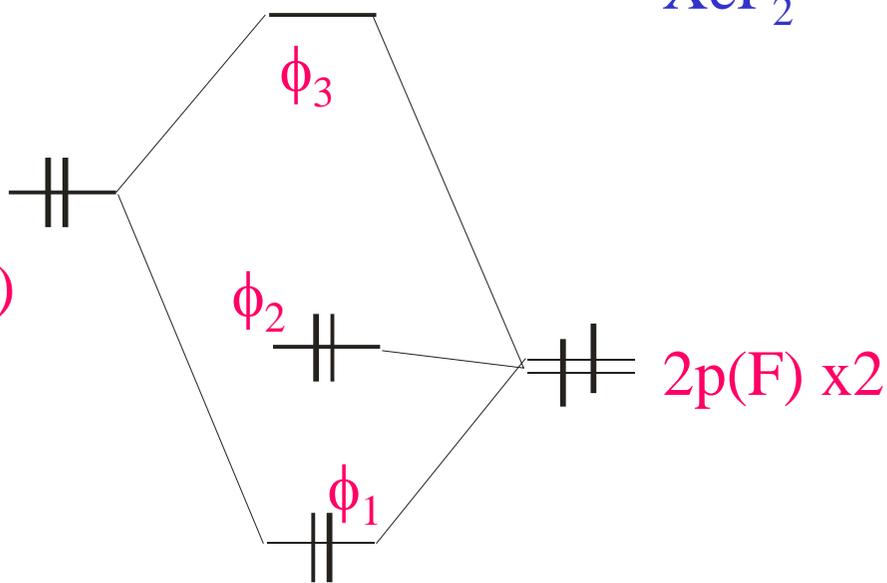
HF<sub>2</sub><sup>-</sup>

XeF<sub>2</sub>

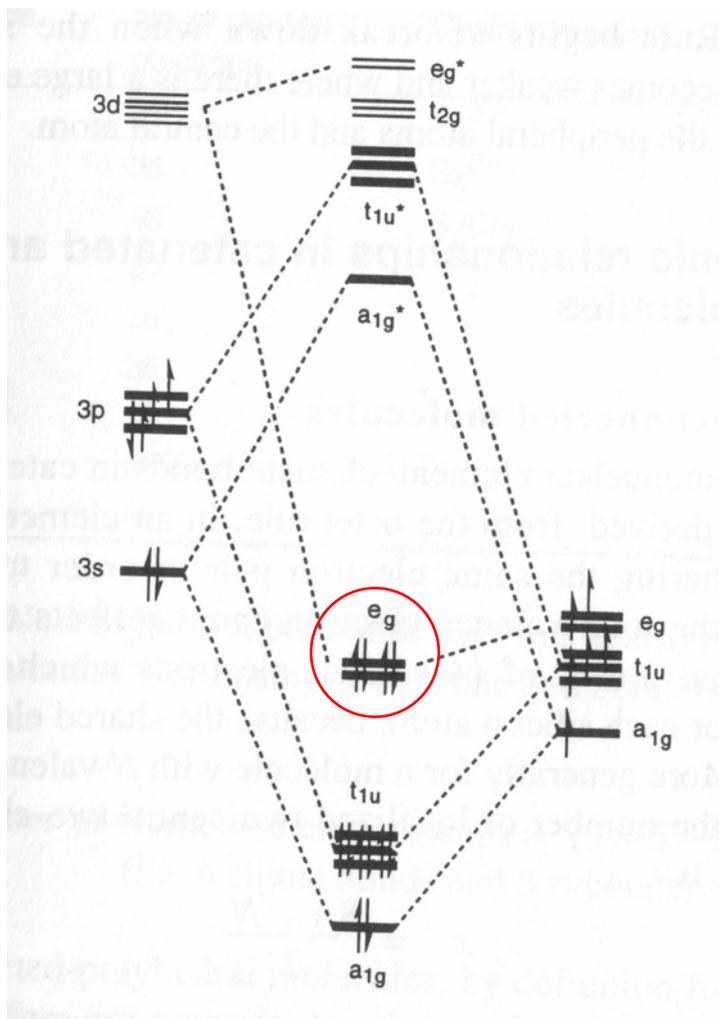
1s(H)

или

5p(Xe)



# Строение SF<sub>6</sub>



## Особенности SF<sub>6</sub>:

1. Гипервалентная молекула
2. Участие s-орбиталей в образовании связей с F
3. Очень малый вклад d-орбиталей (2-3%)
4. Формальная кратность связи = 2/3, но молекула прочная
5. Разрушается только под действием сильных кислот Льюиса

# Резюме-3

1. Концепция экзорбиталей несостоятельна из-за слишком большой разницы энергий  $np$  и  $nd$  орбиталей.
2. Строение молекул, имеющих более 4-х электронных пар центрального атома  $p$ -элемента, описывается с позиции гипервалентной связи.
3. В гипервалентных молекулах химическая связь описывается  $3c-4e$  и более сложными взаимодействиями.

## Вместо заключения

Неловко вспоминать, сколько студентов мы провалили по химии за незнание того, что, как мы позже выяснили, оказалось неправдой...

Роберт Л. Уэбер  
"Наука с улыбкой" (1992)