


Теория резонанса в неорганической химии.

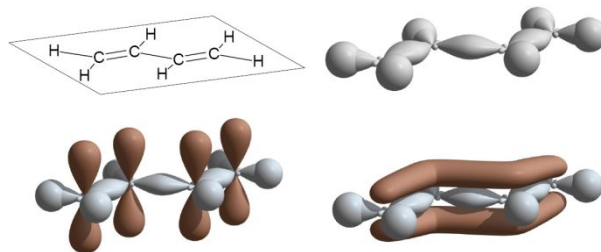
Попробуем разобрать сложные нюансы в структуре некоторых неорганических молекул



Теория резонанса: определения

Теория (метод) резонанса – способ описания сопряженных π -систем, демонстрирующий подвижность π -электронов под действием заместителей, обладающих мезомерным эффектом*

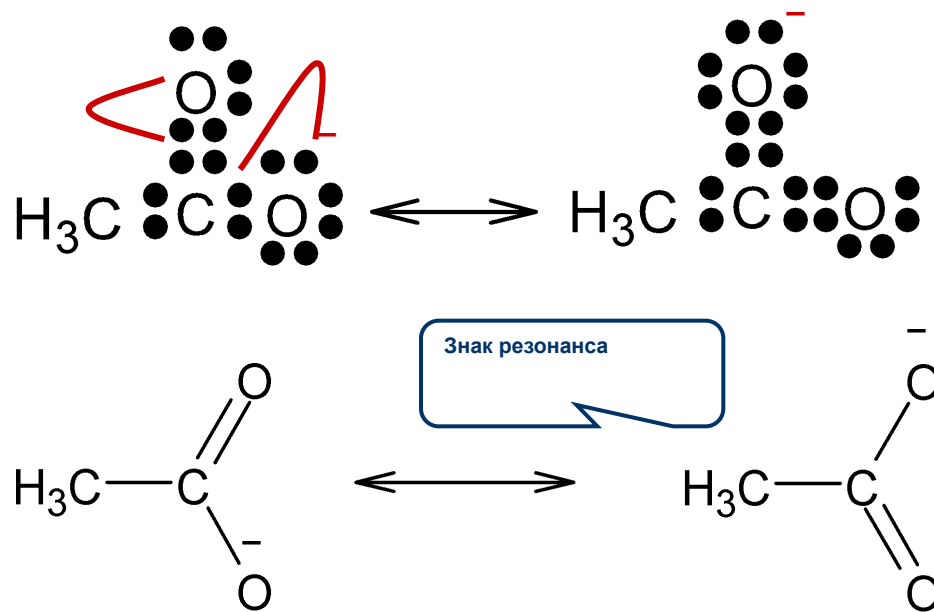
π -Система – цепочка атомов, каждый из которых имеет p -орбиталь, либо неподеленную пару электронов. Такие системы называются сопряженными



* Мезомерный эффект – передача электронного влияния заместителей по сопряженной системе

Метод резонансных структур

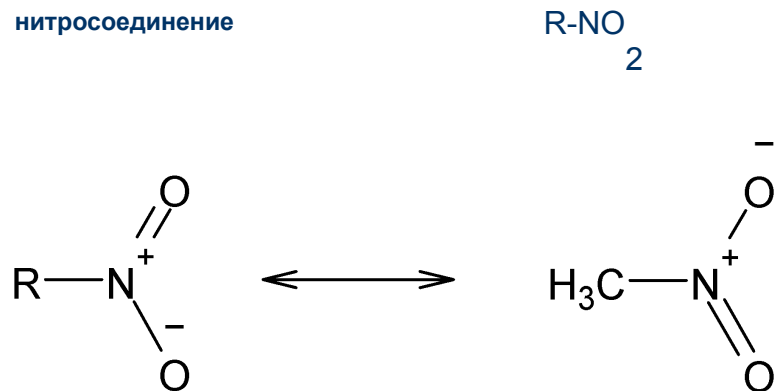
Описание химической связи в молекулах, строение которых невозможно представить однозначно с помощью символики структурных формул



Атомы кислорода эквивалентны

Метод резонансных структур

Резонансные (канонические, предельные) структуры:
отличаются друг от друга *только расположением электронов*

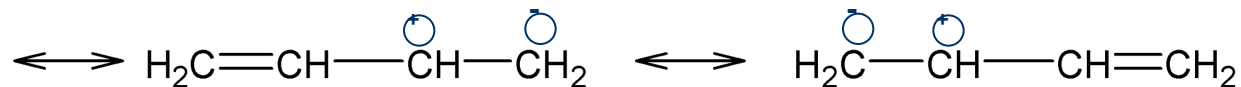
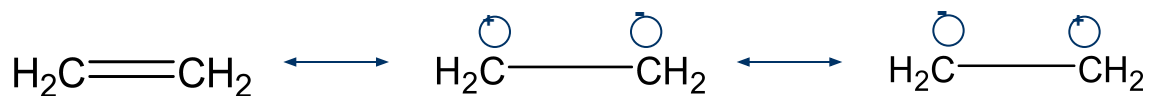


Положения метода резонанса

- 1) Резонансные структуры не должны отличаться расположением атомов.
- 2) Каждая резонансная структура не должна изменять валентность атомов.
- 3) Все резонансные структуры должны иметь одинаковое число неспаренных электронов.

Критерии значимости резонансных структур

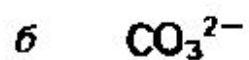
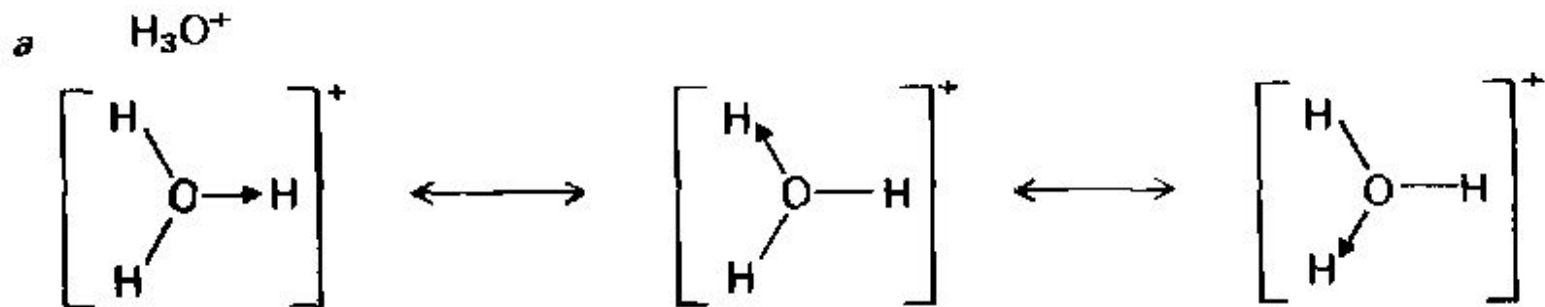
Возможные (но **неравнозначные**) резонансные структуры этилена и бутадиена-1,3



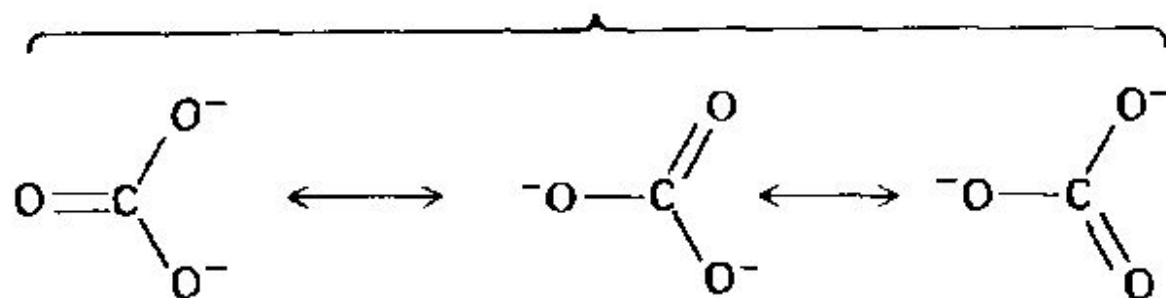
- 1) Наименьшее количество неспаренных электронов
- 2) Минимальное разделение заряда (и по величине, и по расстоянию)
- 3) Наличие октета электронов на каждом атоме
- 4) Отрицательный заряд на более электроотрицательном атоме

Теория резонанса развита в рамка метода ВС

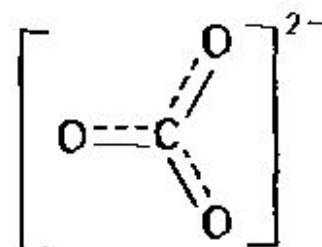
- Распределение электронов в молекулах (сложных ионах или радикалах), является комбинацией (резонансом) **канонических структур** с различной конфигурацией двухэлектронных ковалентных связей:



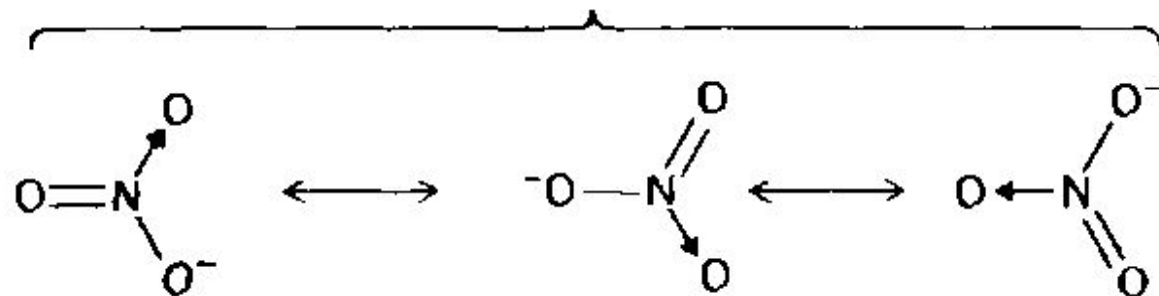
Канонические формы



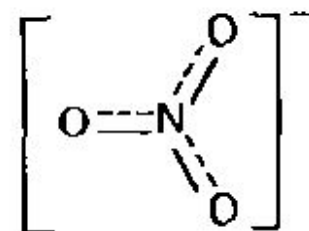
Резонансная структура



Канонические формы



Резонансная структура

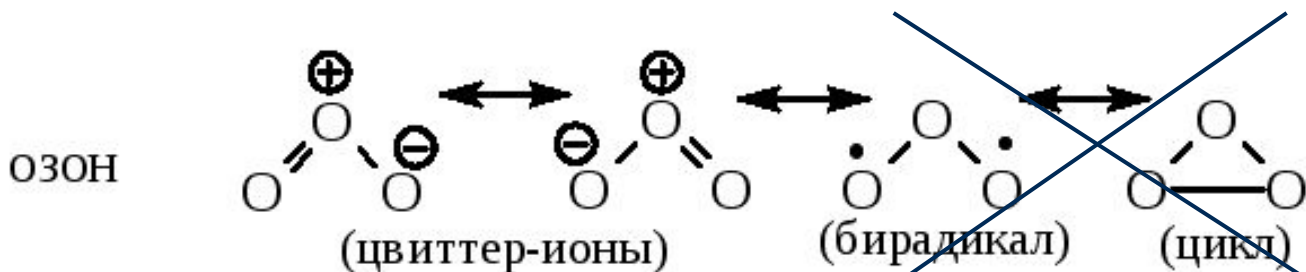


Теория резонанса

1. В своем простейшем виде она гласит, что если для соединения мы можем нарисовать две или более **близкие по энергии** структуры, то реальное распределение электронов не соответствует ни одной из них, а представляет нечто промежуточное между ними.
2. Реальная молекула не представляется адекватно одной резонансной структурой, а является, суперпозицией таких структур.
3. Энергия реальной молекулы меньше, чем энергия любой из отдельных резонансных структур.

Важно!

- О «резонансном гибриде» как замене классической формулы имеет смысл говорить лишь в том случае, если для данной молекулы можно представить две **химически одинаковые** или **почти одинаковые** канонические структуры:



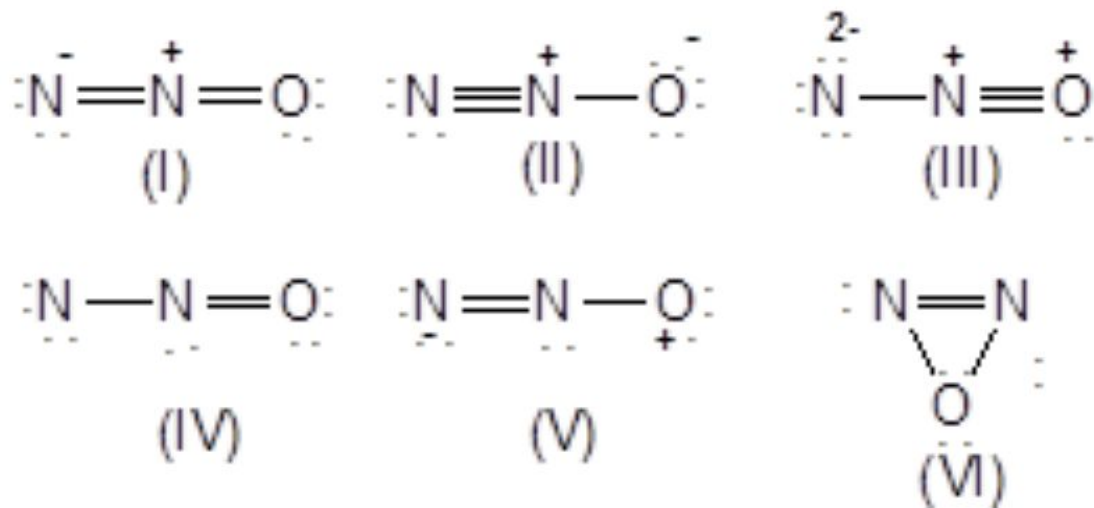
- Здесь химически одинаковы только две структуры

Базовые правила

1. Положение ядер во всех канонических формах должно быть одинаковым. Изомеры, в том числе и таутомеры, не являются каноническими формами.
2. Канонические формы должны иметь максимальное число связей.
3. В канонических формах не должны соседствовать атомы с одноименными зарядами.
4. Канонические формы должны иметь одинаковое число неспаренных электронов (при наличии последних).

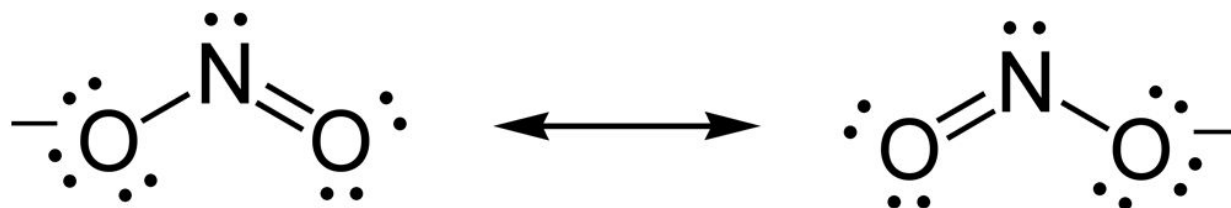
Для молекулы оксонитрида азота N_2O можно записать шесть канонических форм:

- Реальный вклад в гибридно-резонансную структуру будут вносить только формы I и II; форма III запрещена правилом 3, формы IV и V - правилом 2, форма VI - правилом 1.

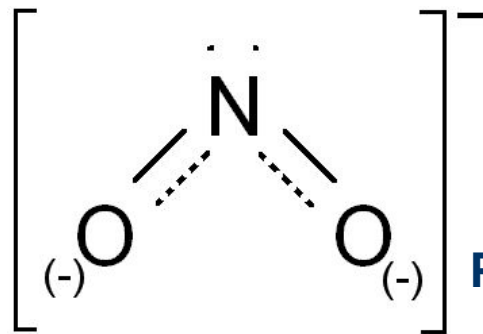


Нитрит-ион: 2 допустимые канонические формы

- Ион NO_2^- в методе валентных связей (ВС) можно рассматривать как резонансные гибриды:

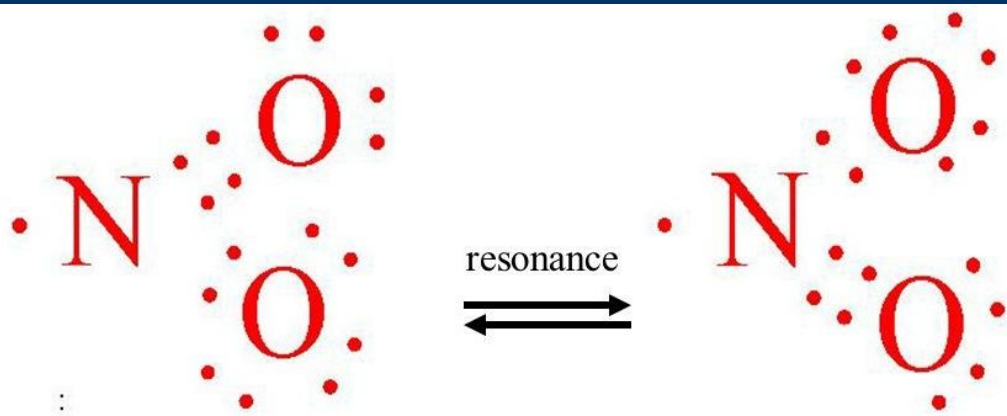


Допустимые канонические формы

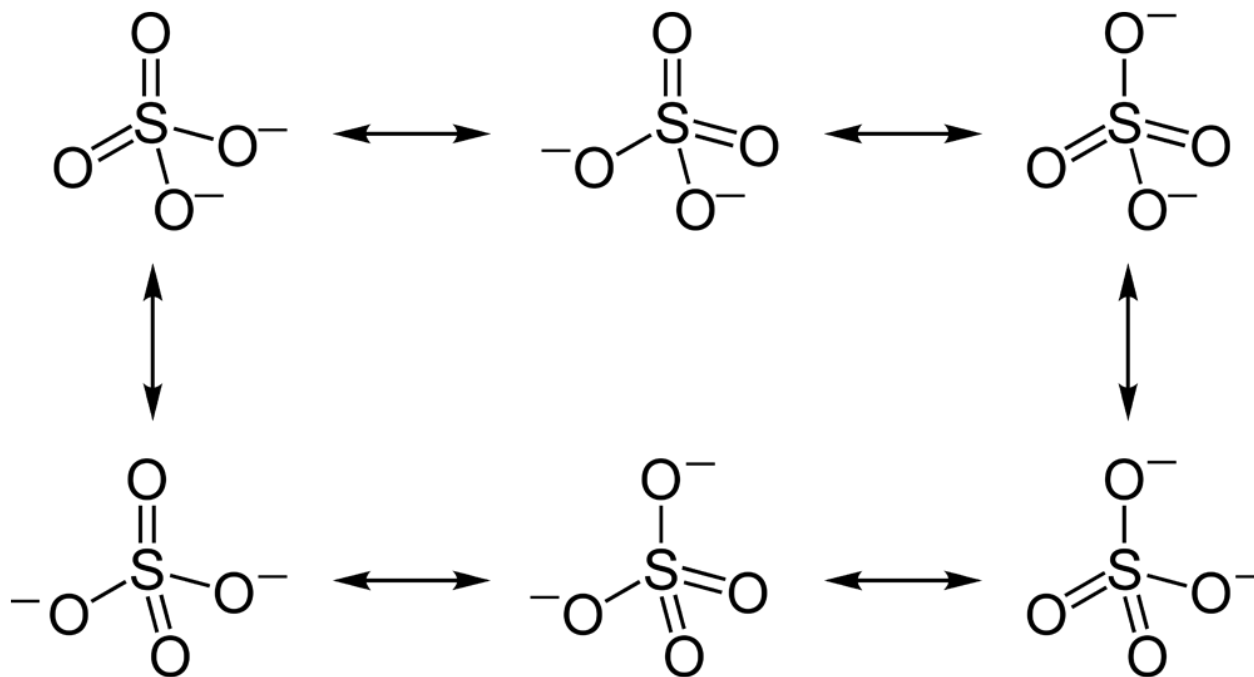


Резонансная структура

Когда NO_2 не ион



6 канонических форм сульфат-иона

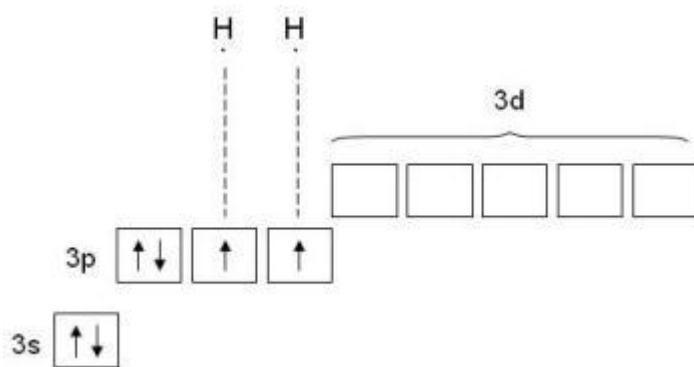


Значение электроотрицательности

1. Почему не существует таких соединений, как H_4S и H_6S , где сера тоже проявляет валентность (IV) и (VI)? ?
2. В этом случае правило октета для серы действительно оказалось бы нарушенным, поскольку водород недостаточно электроотрицателен, чтобы оттянуть "лишние" электроны с внешней оболочки атома серы.
3. Рассмотрим случаи, когда сера связана с более электроотрицательными атомами...

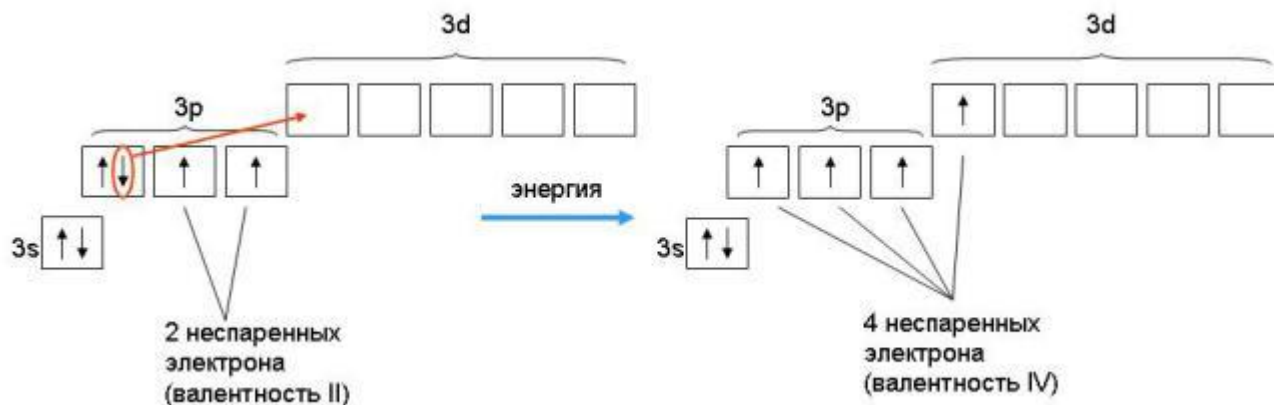
В основном (не возбужденном) состоянии сера двухвалентна.

- Образование H_2S : остается место для спаривания еще с двумя "чужими" электронами водородных атомов.:



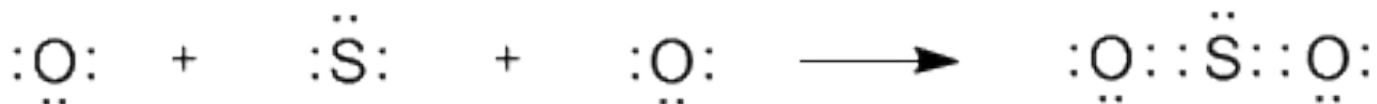
Переход атома серы из основного состояния с валентностью II в первое возбужденное состояние с валентностью IV:

- 3d-подуровень находится достаточно близко по энергии к внешнему 3p-подуровню атома серы.
- Затрата энергии при этом с лихвой покрывается выигрышем при образовании дополнительных ковалентных связей.



Соблюдается ли правило октета?

- На первый взгляд, у атома серы оказывается избыток (10 электронов) и такая молекула не должна быть стабильной.



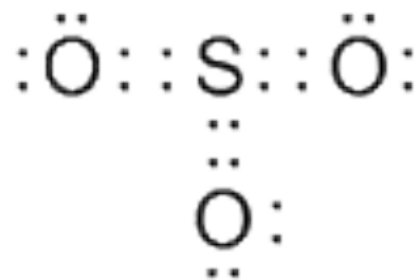
Объяснение заключается в большой разнице электроотрицательностей серы ($X = 2,58$) и кислорода ($X = 3,44$)

- Можно предположить, что в молекуле SO_2 кислород оттягивает с внешней оболочки атома серы именно столько электронов, сколько нужно для того, чтобы сделать ее похожей на октетную оболочку. Это можно показать даже с помощью структурных формул:



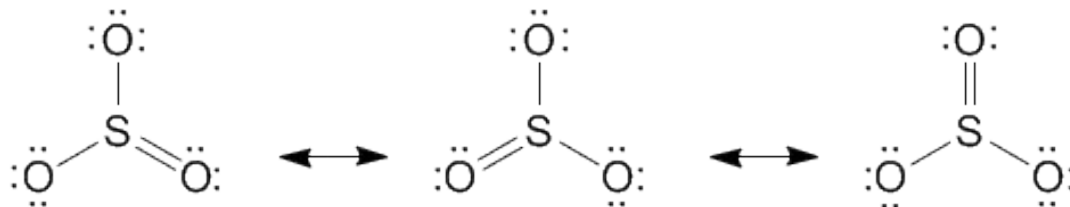
- В каждой из таких "крайних" структур одна "лишняя" электронная пара всегда целиком сдвинута к одному из атомов кислорода.
- Это и есть резонансные структуры.

Аналогично на первый взгляд, у атома серы в триоксиде оказывается избыток (12 электронов).



Структура не октетная?

- Строение SO_3 , описывается уже не двумя, а тремя крайними октетными структурами:

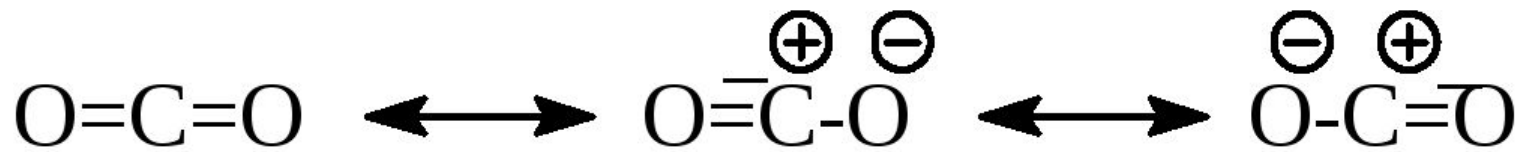


Почему не существует H_4S и H_6S , где сера тоже проявляет валентность (IV) и (VI)?

- В этом случае правило октета для серы действительно оказалось бы нарушенным, поскольку водород недостаточно электроотрицателен, чтобы оттянуть "лишние" электроны с внешней оболочки атома серы.
- Таким образом, сера может проявлять валентность IV и VI только в соединениях с более электроотрицательными элементами, чем она сама. Действительно, не существуют соединений K_6S , Ca_2S , и других подобных веществ, но вполне устойчив, например, газообразный фторид серы SF_6 .

Ионноковалентный резонанс: опять роль электроотрицательности

- В кетонах длина связи C=O равна 1,22 Å, а в CO₂ - всего 1,15 Å, т.е. ближе к длине тройной связи C≡O (по расчету 1.10 Å).
- В теории резонанса это объясняется недостаточной точностью классической формулы O=C=O, и вводятся ионные структуры с тройной связью:

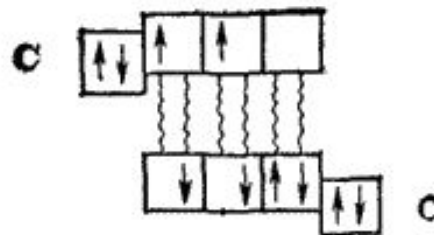
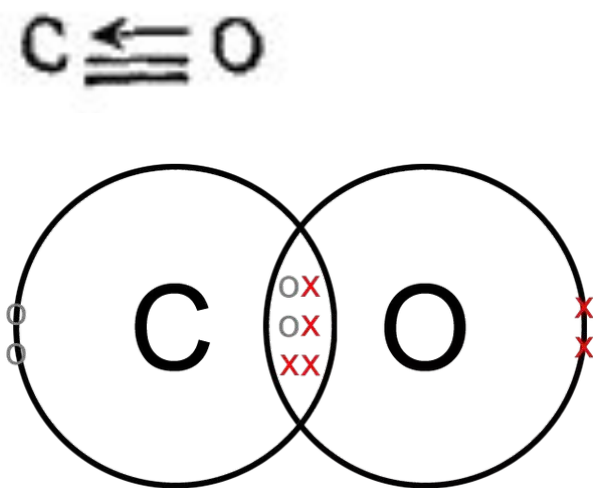


Трудности предсказания канонических форм с близкими энергиями

- Резонансные структуры не вытекают из квантовой механики, а в значительной степени выбираются или интуитивно, или на основании имеющегося опыта.

Молекула CO имеет тройную связь, как и молекула азота N₂.

- Длина связи 1,13 Å, что характерно для тройных связей (в кетонах длина связи C=O равна 1,22 Å).
- Две связи образуются по обменному, а одна – по донорно-акцепторному механизму:



Отрицательный заряд на менее электроотрицательном атоме.

- Многочисленные исследования показали, что отрицательный заряд в молекуле CO сосредоточен на атоме углерода $C^- \leftarrow O^+$ (направление дипольного момента в молекуле противоположно предполагавшемуся ранее).



Задачи

- Изобразите структурные формулы хлорида фосфора (III) и хлорида фосфора (V). Объясните переменную валентность фосфора с точки зрения строения его атома. Будут ли, по вашему мнению, устойчивы соединения фосфора (III) и фосфора (V) с водородом?
- Изобразите структурные формулы следующих соединений хлора: HClO_4 , HClO_3 , HClO_2 , HClO (в этой молекуле нет связи H-Cl), HCl , Cl_2 . Объясните валентность хлора в этих соединениях с помощью орбитальных диаграмм. Может ли фтор образовывать подобные соединения? Ответ обоснуйте.