

# Inovace studia molekulární a buněčné biologie reg. č. CZ.1.07/2.2.00/07.0354

Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Předmět: LRR/CHPB1/Chemie pro biology 1

Investice do rozvoje vzdělávání



INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Chemická vazba II

Mgr. Karel Doležal Dr.

Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Cíl přednášky: seznámit posluchače s principem a druhy chemických vazeb

**Klíčová slova: Kovalentní vazba, Teorie MO–LCAO, Hybridizace atomových orbitalů, nevazebné interakce, vazba v koordinačních sloučeninách**

Investice do rozvoje vzdělávání



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Kovalentní vazba – teorie molekulových orbitalů

- Teorie MO–LCAO (*Molecular Orbital – Linear Combination of Atomic Orbitals*) (molekulové orbitaly Friedrich Hund, Robert S. Mulliken 1927 – 1928, lineární kombinace atomových orbitalů - John Lennard-Jones 1929)
- popisuje vznik MO pomocí lineární kombinace atomových orbitalů (AO)
- Také soubory MO je možné hledat pomocí Schrödingerovy rovnice, ale řešení velmi obtížné, většinou se tvar a energie MO odvozuje z tvarů a energií AO těch atomů, které molekulu vytvářejí – představy o průniku AO – metoda lineárních kombinací AO – MO–LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*)

Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

- Prostorový průnik dvou AO, patřícím dvěma různým atomům, které se k sobě přiblížily na vazebnou vzdálenost - **překryv**
- Zmenšující se vzdálenost mezi atomy – překryv se zvětšuje. Překryv charakterizován **integrálem překryvu S** (S=0 vzdálené atomy, S=1 mezijaderná vzdálenost nulová)
- Dva pronikající se AO' a AO'' popsané vln. funkcemi  $\Psi(\text{AO}')$  a  $\Psi(\text{AO}'')$  se mění na  $\Psi(\text{MO}^b)$  a  $\Psi(\text{MO}^*)$  (jsou lineární kombinací původních AO)

- $\Psi(\text{MO}^b) = fce[\Psi(\text{AO}') + \Psi(\text{AO}'')] ]$

- $\Psi(\text{MO}^*) = fce[\Psi(\text{AO}') - \Psi(\text{AO}'')] ]$

- Energetická diferenciacce hladin  $\text{MO}^b$
- a  $\text{MO}^*$  při vzrůstu hodnoty S ( $\text{MO}^*$ )

Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

$$E(MO^b) = \alpha + \frac{\beta - \alpha S}{1 + S}$$

$$E(MO^*) = \alpha - \frac{\beta - \alpha S}{1 - S}$$

$\alpha$  – coulombický integrál – vyjadřuje energii pronikajících se AO pro  $S=0$

$\beta$  - rezonanční (výměnný) integrál – interakční energie původních AO, závislá na  $S$

Pro  $S \rightarrow 0$  )

$$E(MO^b) = \alpha + \beta \quad E(MO^*) \approx \alpha - \beta$$

Aby mohlo k překryvu dojít, musí být splněny následující podmínky:

Energie původních AO musí být podobná

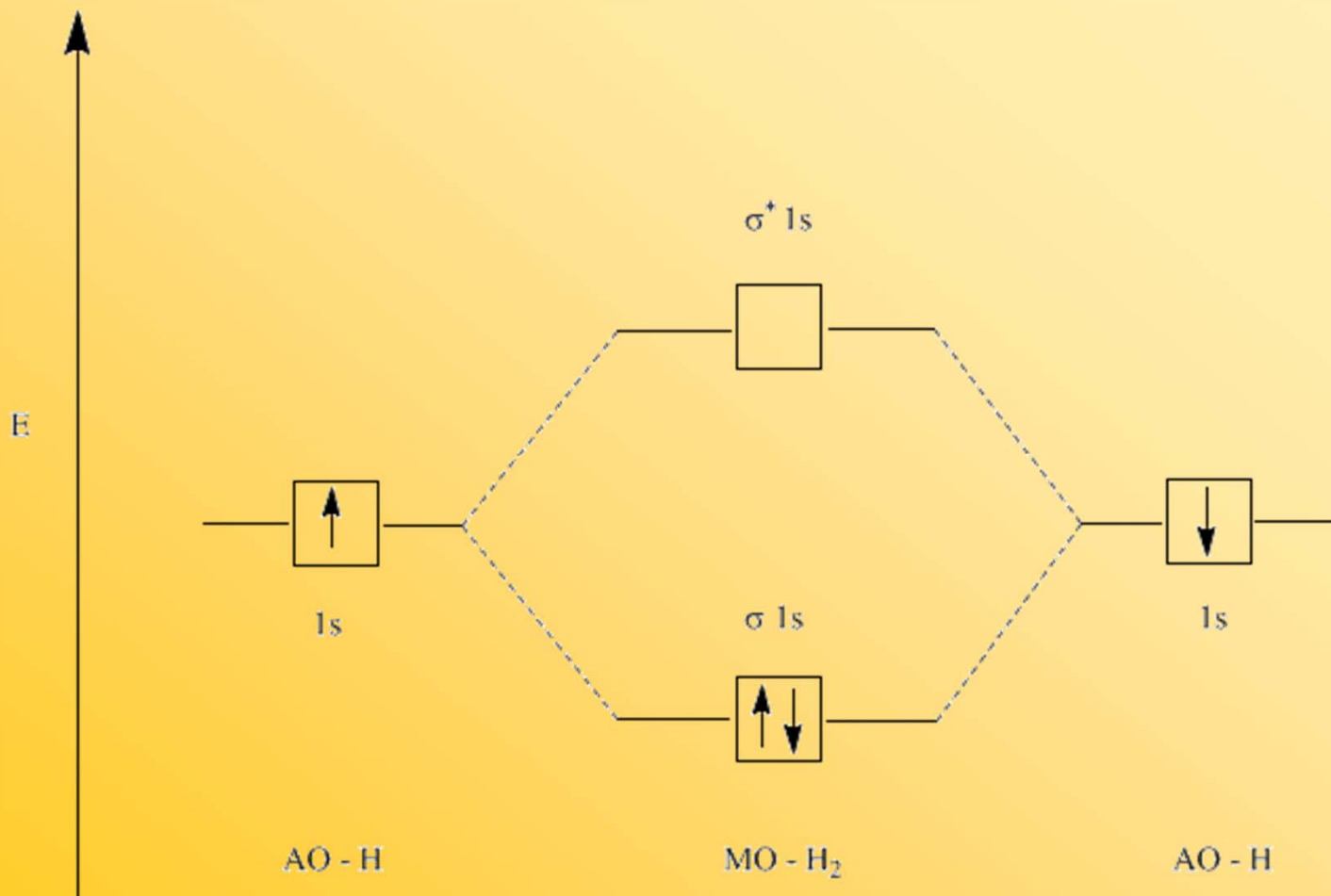
Počet vznikajících MO je vždy shodný s počtem AO

AO musí mít stejnou symetrii k ose vznikající vazby

Energetický rozdíl mezi vzniklými MO a tím i síla vazby stoupá s hodnotou integrálu překryvu

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Popis molekuly H<sub>2</sub> metodou MO-LCAO



- MO<sup>b</sup> zodpovědný za pokles energie a vznik vazby – vazebný orbital
- MO\* protivazebný orbital

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

Investice do rozvoje vzdělávání



# Typy MO

- MO nemohou vznikat libovolnou kombinací AO
- Kombinací různých AO vznikají různé MO –  $\sigma, \pi, \delta$  – liší se svým prostorovým uspořádáním a symetrií
- U orbitalů  $\sigma$  oblast maximální pravděpodobnosti výskytu elektronu prochází spojnicí jader, u orbitalů  $\pi, \delta$  je pravděpodobnost výskytu elektronu na spojnicí jader nulová

## Výstavbový princip systému MO

- Elektrony umístěny tak, aby systém měl co nejmenší energii
- Platí Pauliho princip výlučnosti
- Pro degenerované orbitaly platí Hundovo pravidlo
- (Energetické pořadí MO – kvantově chem výpočty nebo experimentálně)

Investice do rozvoje vzdělávání

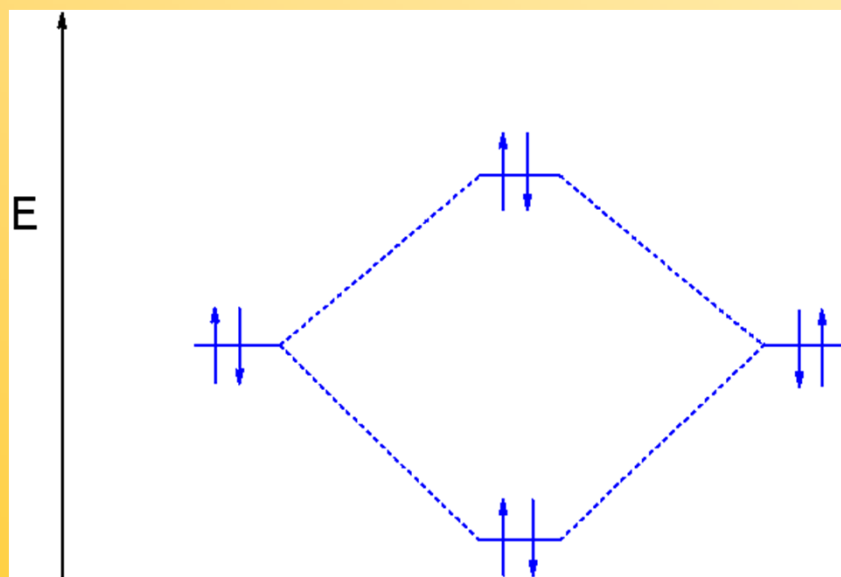


*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Řád vazby

$$X = \frac{n(MO^b) - n(MO^*)}{2}$$

Molekula He<sub>2</sub> řád vazby 0, vazba se netvoří



Investice do rozvoje vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

# Stejnjaderné (homonukleární) molekuly s překryvem skupin orbitalů 2s 2p

Energetická posloupnost všech vzniklých MO je dána řadou:

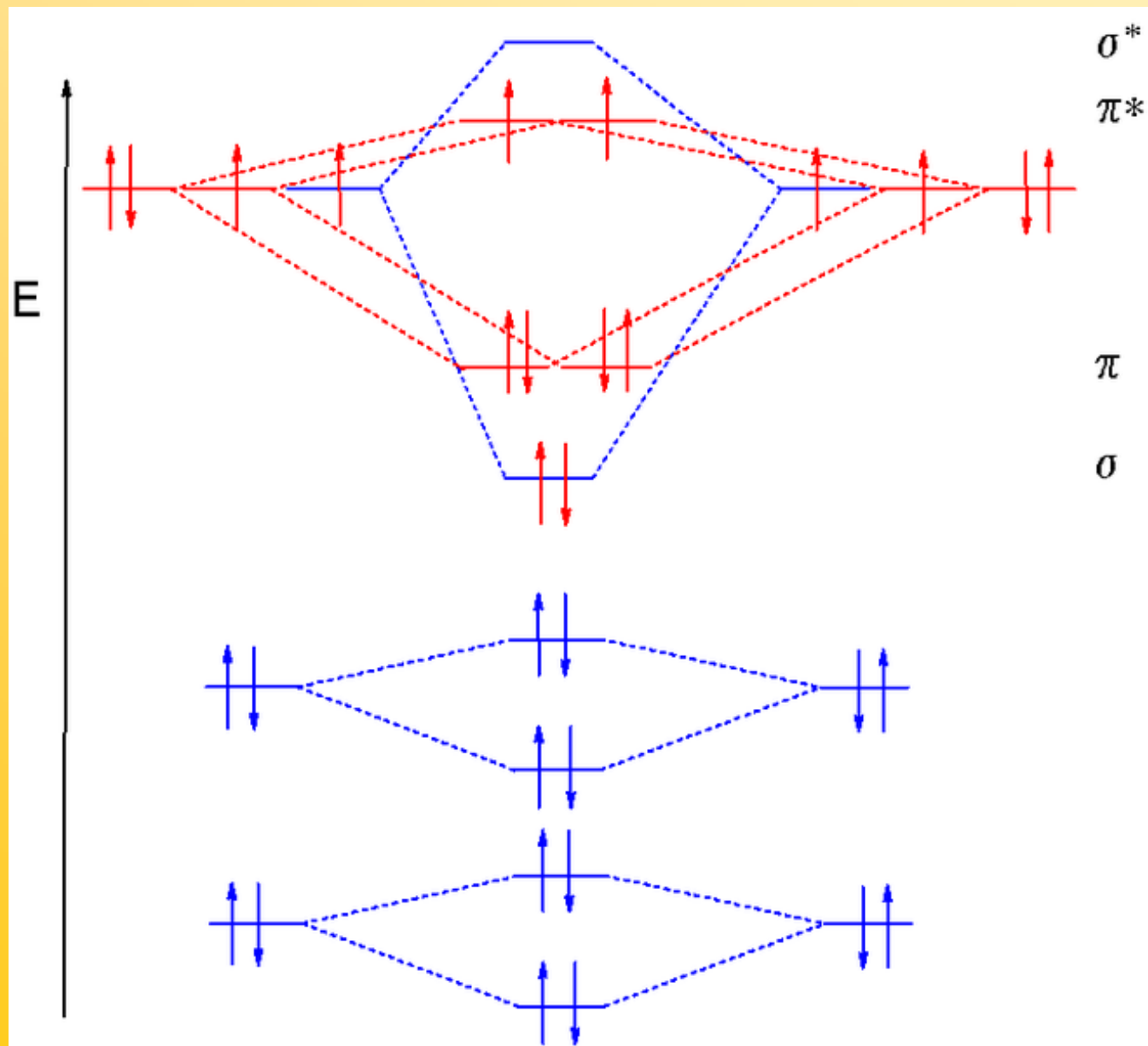
$$\sigma_s^b < \sigma_s^* < \pi_x^b \equiv \pi_y^b < \sigma_z^b < \pi_x^* \equiv \pi_y^* < \sigma_z^*$$

Molekuly He<sub>2</sub>, Be<sub>2</sub> a Ne<sub>2</sub> neexistují, vazebné a protivazebné příspěvky elektronových párů na jednotlivých MO vykompenzovány – řád vazby 0

Molekula N<sub>2</sub> řád vazby 3 N≡N

Molekuly B<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> (páry) nepárové elektrony, nevykompenzovaný spin, jsou schopny měřitelné silové interakce (jsou vtahovány) s vnějším nehomogenním magnetickým polem - **paramagnetické** – měříme magnetickou susceptibilitu

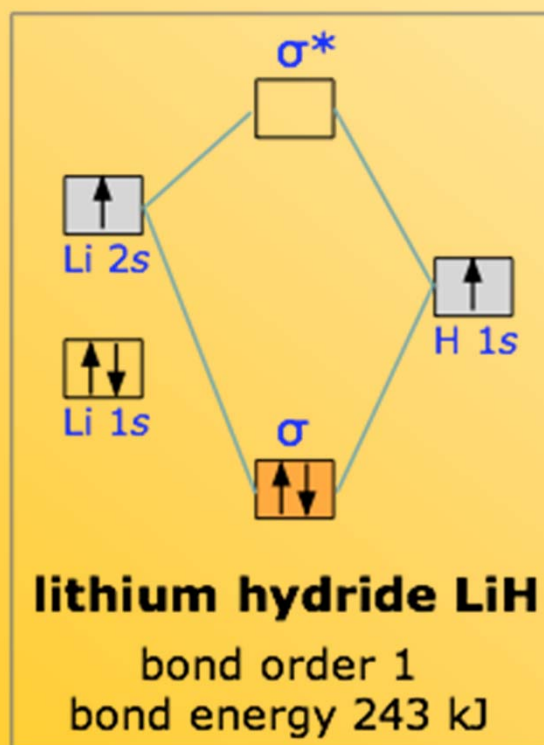
Látky které obsahují pouze dvojice elektronů s vykompenzovaným spinem – z vnějšího nehomogenního magnetického pole slabě vypuzovány - **diamagnetické**



# Vazba v různojaderných dvouatomových molekulách

Obtížnější, je třeba přibližně znát energetické umístění  
původních AO

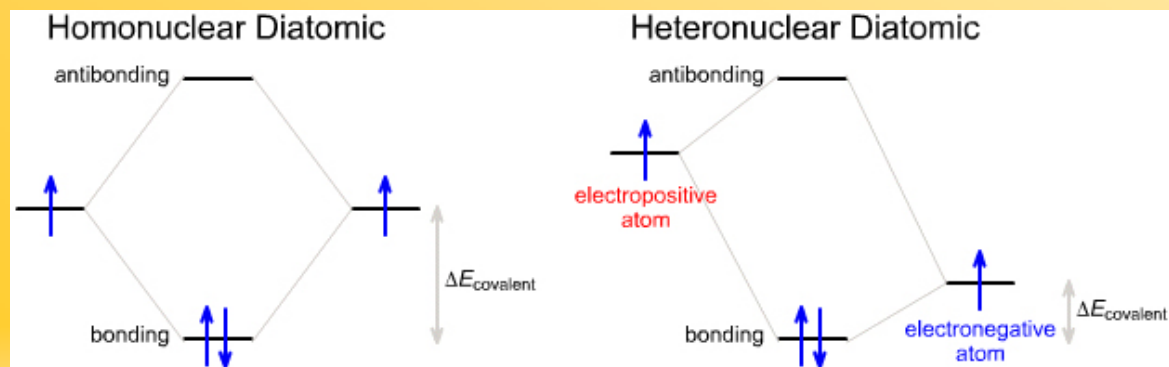
LiH, jednoduchý s-s překryv, energetická asymetrie – značná  
polarita vazby



Investice do rozvoje vzdělávání

- Molekula HF – překryv orbitalů 1s (H) a  $2p_z$ , vznik MO a orbitaly  $2p_x$ ,  $2p_y$  formálně přecházejí na  $\pi_x$  a  $\pi_y$ , nevazebné, nepřispívají k energetické bilanci při tvorbě molekuly. Lokalizovány na F jako nevazebné el. páry. Řád vazby 1.
- Molekula CO, C  $1s^2 2s^2 2p^2$ , O  $1s^2 2s^2 2p^4$ , do MO umístěno 10 valenčních elektronů. Vznik jedné  $\sigma$  a dvou  $\pi$  vazeb, řád vazby 3. Molekula  $N_2$  a CO izoelektronové, podobný systém MO, stejný řád vazby. Heteronukleární, měřitelná polarita.

Vazba v heteronukleárních molekulách – vznik z energeticky neekvivalentních AO, MO rozmístěny nesymetricky, prostorově posunuty k atomu s nižší energetickou hladinou – u něho převládá záporný náboj, vznikne dvojice vázaných elektrostatických nábojů, **dipól**. Veličina využitelná k určení podílu kovalentnosti (iontovosti) vazby - **elektronegativita**



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

# Hybridizace atomových orbitalů

Aplikace teorie MO ve víceatomových molekulách složitá

Uspořádání atomů ve složitějších sloučeninách umožňuje jednoduše vysvětlit teorie hybridizace (míšení, křížení) AO

Lineární kombinace AO (nalezených řešením Schrödingerovy rovnice) jsou pro umístění elektronů stejně vhodné jako původní AO

Př: smísením orbitalů 2s a 2p<sub>z</sub> vzniknou dva HAO s vln. funkcemi:

$$\Psi_h' = \lambda\Psi(2s) - \Psi(2p_z)$$

$$\Psi_h'' = \Psi(2s) + \lambda\Psi(2p_z)$$

Kde  $\lambda$  je koeficient vyjadřující relativní zastoupení původních AO v HAO.

$\lambda = 1$  vznik energeticky ekvivalentních – degenerovaných HAO

Symbol procesu – velká písmena vyjadřující účast AO – SP

Malá písmena – označení jednotlivých vzniklých HAO – (sp)', (sp)''

Investice do rozvoje vzdělávání



INVESTICE  
DO ROZVOJE  
VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*



- Vzniká tolik HAO, kolik AO se hybridizace zúčastnilo
- Jejich energie nesmí být příliš rozdílná – hybridizující AO pocházejí z téže n-quantové vrstvy, nebo se liší o 1, ale leží v oblasti jejich energetického průniku (např. 4s a 3d)
- Musí mít vhodnou symetrii
- Změna energie a prostorového uspořádání orbitalů s a  $p_z$  při jejich směšování:

Investice do rozvoje vzdělávání

### Druh hybridizace

### Geometrie molekuly

sp	lineární
sp <sup>2</sup>	rovnostranný trojúhelník
sp <sup>3</sup>	tetraedr
d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	oktaedr
dsp <sup>2</sup>	čtverec
dsp <sup>3</sup>	trigonální bipyramida nebo čtvercová pyramida



Hybridizace SP – vznik lineárního uspořádání dvojice vazeb  $\sigma$

Hybridizace  $SP^2$  – smísení s,  $p_x$ ,  $p_y$  – vznik tří degenerovaných HAO – podmínky pro vznik tří  $\sigma$  vazeb, v rovině, úhel  $120^\circ$

Hybridizace  $SP^3$  – smísení s,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  – vznik čtyř degenerovaných HAO – vrcholy čtyřstěnu

## Tvar molekul sloučenin nepřechodných prvků

- Pro neznámé víceatomové molekuly – teoretický výpočet MO-LCAO velmi složitý
- Využíván obrácený postup – nejprve se experimentálně zjistí kofigurace, pak se navrhne typ hybridizace a překryvy
- Zjednodušený postup odhadu konfigurace – metoda VSEPR – Valence Shell Electron Pair Repulsion – odpuzování elektronových párů valenční sféry
- Tvar molekuly určován situací na středovém atomu – číslo udávající součet počtu vazebných el. párů  $\sigma$  a počtu nevazebných el. párů n, umístěných na středovém atomu.









Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

- Elektronové páry  $\sigma$  a  $n$  na středovém atomu se vždy rozmisťují co nejdále od sebe – minimální energie.
- Nevazebný el. pár  $n$  odpuzuje více než  $\sigma$
- $(\sigma + \pi)$ ,  $(\sigma + \pi)$  odpuzují více než  $\sigma$
- Odpuzování sdílených el. párů závislé na elektronegativitě obou atomů
- Deformace výchozích geometrických tvarů – elektronové páry na středovém atomu se odpuzují rozdílně v závislosti na tom, zda se jedná o páry  $\sigma$  nebo  $n$ , zda jsou přítomny  $\pi$ , a také v závislosti na elektronegativitě

Investice do rozvoje vzdělávání

Molecule Type	Shape	Electron arrangement <sup>†</sup>	Geometry <sup>‡</sup>	Examples
<b>AX<sub>1</sub>E<sub>n</sub></b>	Diatom ic			HF, O <sub>2</sub>
<b>AX<sub>2</sub>E<sub>0</sub></b>	Linear			BeCl <sub>2</sub> , HgCl <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
<b>AX<sub>2</sub>E<sub>1</sub></b>	Bent			NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>
<b>AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub></b>	Bent			H <sub>2</sub> O, OF <sub>2</sub>

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

- Voda  $AB_2E_2$ , tvar lomený, úhel HOH  $< 109,5^\circ$  ( $104,5^\circ$ )
- $COCl_2$   $AB_2C$  úhel ClCCl  $< 120^\circ$  ( $113^\circ$ )
- Kation nitrylu  $AB_2$  lineární
- Dusitanový anion  $AB_2E$   $115^\circ$

## Kovová vazba – pásový model

- Překryv dvou p orbitalů atomů  $A_1$  a  $A_2$  – vznik dvojice orbitalů  $\pi^b$   $\pi^*$
- Překryv více p orbitalů atomů  $A_1$  až  $A_N$  – vznik kvazikontinuálního pásu N delokalizovaných orbitalů

Obsazování pásů elektrony:

-Elektrony obsazují jednotlivé hladiny pásu tak, aby měly co nejmenší energii

- Pauliho princip – do pásu o N hladinách se vejde 2N elektronů

- Teprve po úplném obsazení pásu energeticky nižšího se obsazuje pás energeticky vyšší

nejvyšší energetická hladina v dovoleném pásu, která je ještě právě zaplněna 2 elektrony – **Fermiho hladina**

**Fermiho hladina** uprostřed vodivostně valnčního pásu – ten zaplně jen částečně, elektrony volně pohyblivé a mají sníženou energii → vysoká vodivost

a vznik vysoce delokalizované kovové vazby

# Slabé interakce

Molekuly s kovalentními vazbami nejsou zcela indiferentní  
Slabé interakce příčinou vzniku kondenzovaných stavů

- - Van der Waalsovy síly
- - vodíkový můstek

## Van der Waalsovy síly

1. coulombické síly – vznikají u molekul s polárními kovalentními vazbami, elektrostatická podstata – opačně nabitě konce molekul se přitahují, stejně nabitě odpuzují, klesá celková energie souboru molekul
2. indukční síly – vlivem molekuly s permanentním dipolem na jinou molekulu vzniká indukovaný permanentní dipól – polarizovatelnost  $\alpha$
3. disperzní síly – u nepolárních molekul – kladné náboje jader odstíněny zápornými náboji elektronů, ale těžiště spolu nesplývají – časově proměnný dipól. Londonův efekt – také závisí na polarizovatelnosti

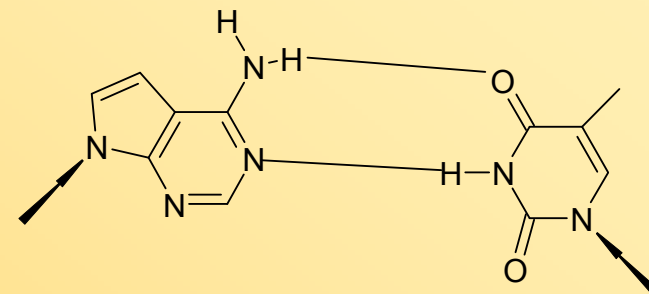
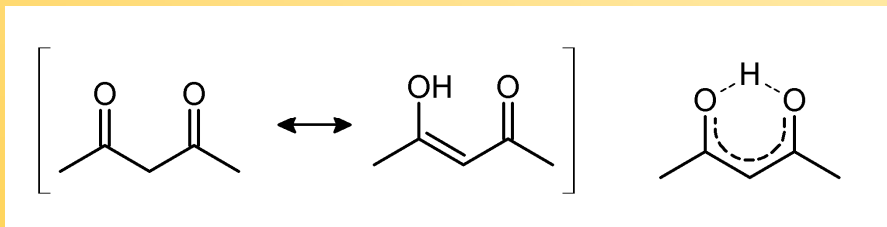
Investice do rozvoje vzdělávání



*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

## Vazba vodíkovým můstkem

Atom vodíku 1 elektron na orbitalu 1s – měl by být jednovazebný a koncový.  
U vazeb OH, NH a XH (partneři s vysokou elektronegativitou) vodík často ale plní funkci můstku, intramolekulární nebo intermolekulární.



Povaha vodík. vazby – elektrostatický i kvant. mechanický příspěvek  
Elektrostatický příspěvek – silná dipól. interakce (vazba k silně elektronegativnímu

partneru vede k odhalení vodíkového jádra, povaha podobná jako u sil (Van der Waalsových)

Kvant. mechanický příspěvek – účastní se vazebný a protivazebný orbital

jedné molekuly HX a nevazebný orbital, lokalizovaný na atomu X jiné molekuly –

Vzniknou tři nové orbitaly, opět vazebný, protivazebný a nevazebný

Investice do rozvoje vzdělávání



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*



# Vazba v koordinačních sloučeninách

- Donor – akceptorová vazba – částice podílející se na stavbě komplexního útvaru se sdruží za vzniku atomové a elektron. konfigurace s minimem Gibbsovy energie
- Ligand: - donor  $\sigma$  ( $F^-$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ )
- - donor  $\sigma$  i  $\pi$  ( $Cl^-$ ,  $OH^-$ )
- -  $\sigma$  donor a  $\pi$  akceptor
- Valenční sféra centrálního atomu (obsazené i formálně prázdné orbitaly) ovlivněna fyzikálním působením ligandů (vliv elektrostatického náboje, permanentního a indukovaného dipólu ...) – účinek ligandového pole

## Koordinační chemie

Koordinační sloučeniny – přítomnost atomových skupin – komplexní (koordinační) částice – donor-akceptorová vazba na centrální atom

Komplexní kation nebo anion (centrální atom + ligand) + ionty komplexující. Centrální atom – částice jedno nebo vícejaderné. Ligandy jednodonorové a vícedonorové. Dvoudonorový ligand poután k více centrálním atomům – můstkový. Počet donor-akceptorových vazeb – koordinační číslo.

Izomerie – geometrická, optická, koordinační, ionizační a hydratační, vazebná

*Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.*

Investice do rozvoje vzdělávání

