

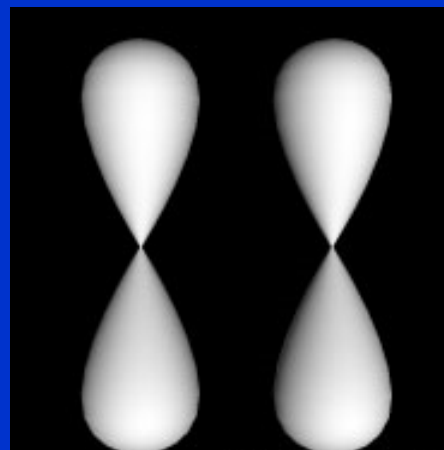
# Chemická vazba = překryv orbitalů

Vznik vazby **překryvem orbitalů** na dvou různých atomech A, B  
Obsazeno dvojicí elektronů

$$\Psi = \Psi_A \times \Psi_B$$

Podmínky překryvu:

- Vhodná **symetrie**, znaménko vlnové funkce
- Vhodná **energie**, srovnatelná, ne velmi rozdílná



# Typy překryvu orbitalů

## Sigma vazba, $\sigma$

Elektronová hustota lokalizována na spojnici jader

**Spojnici jader** obvykle značíme jako **osa z**

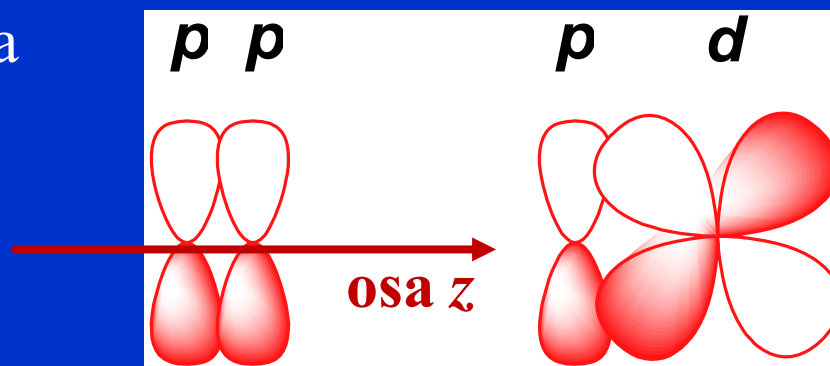


*d?*

## Pi vazba, $\pi$

Elektronová hustota lokalizována mimo spojnici jader

Jedna uzlová rovina

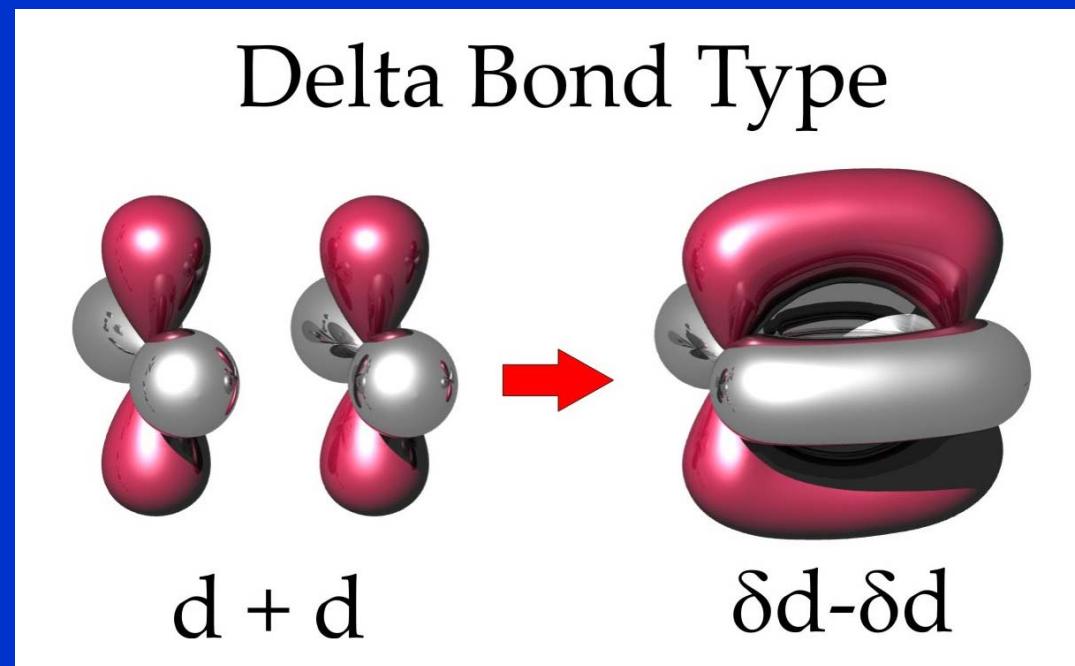
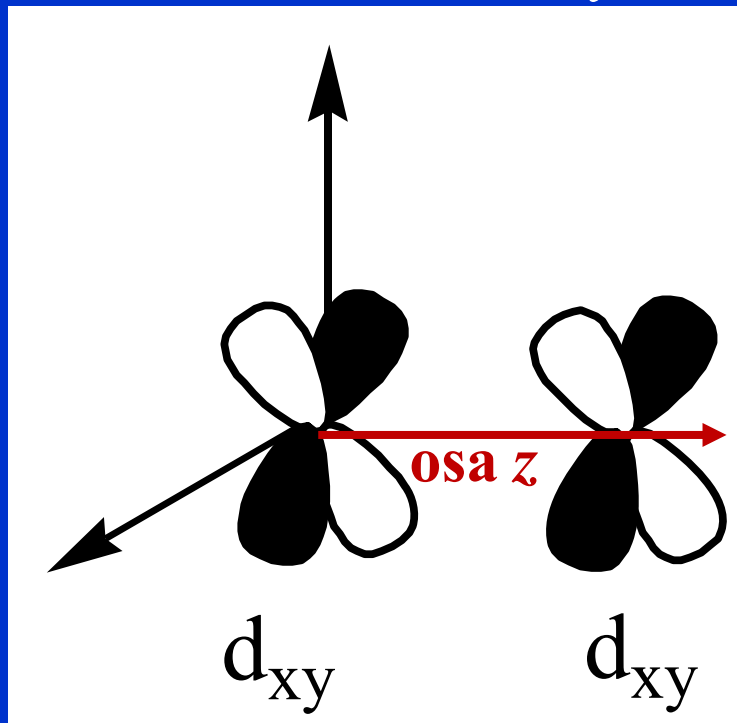


# Typy překryvu orbitalů

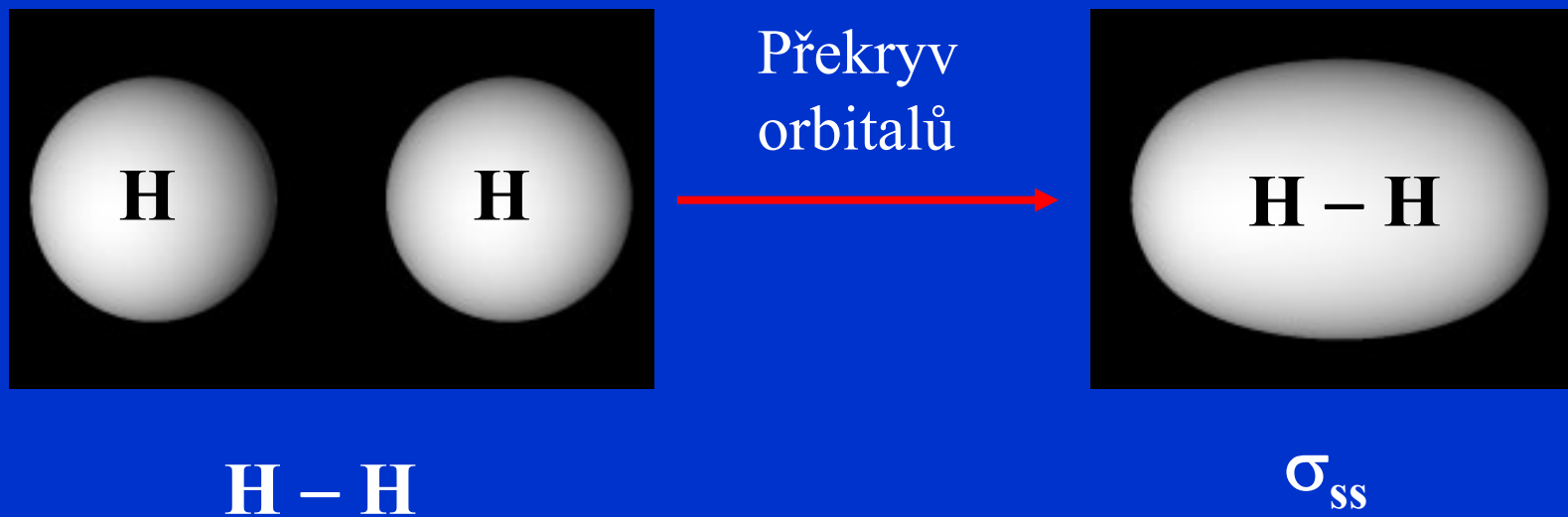
## Delta vazba, $\delta$

Elektronová hustota lokalizována mimo spojnici jader

Dvě uzlové roviny

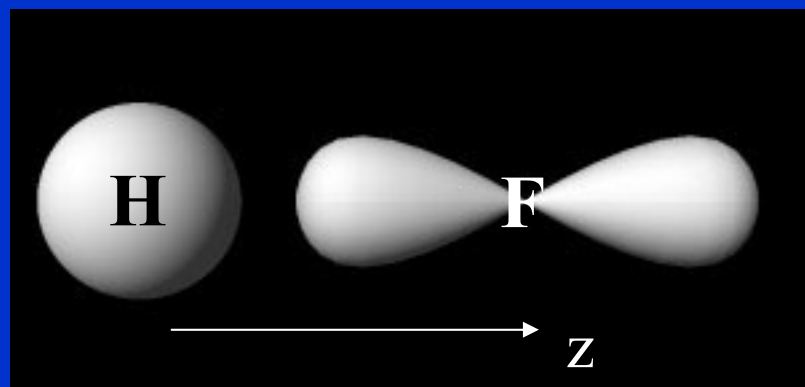


## Sigma vazba, $\sigma_{ss}$

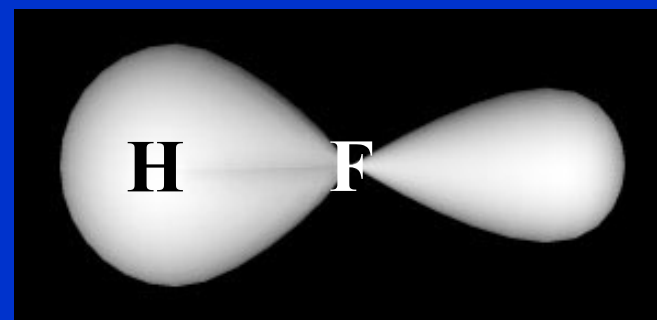


Elektronová hustota lokalizována na spojnici jader

## Sigma vazba, $\sigma_{sp}$



Překryv  
orbitalů

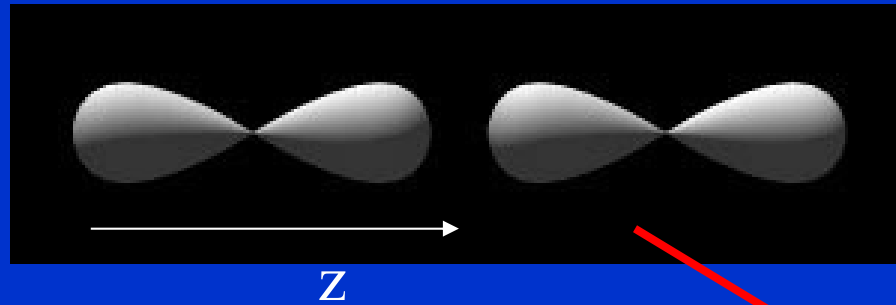


$\sigma_{sp}$

**H – F**

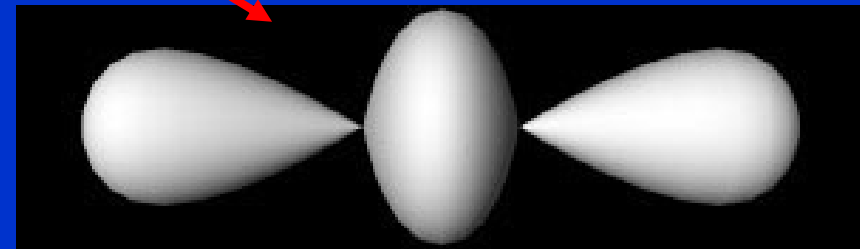
Elektronová hustota lokalizována na spojnici jader

## Sigma vazba, $\sigma_{pp}$



Překryv  
orbitalů

$\sigma_{pp}$

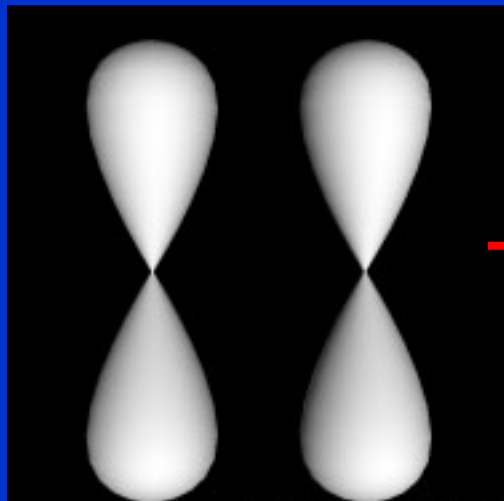


Elektronová hustota lokalizována na spojnici jader

## Pi vazba, $\pi$

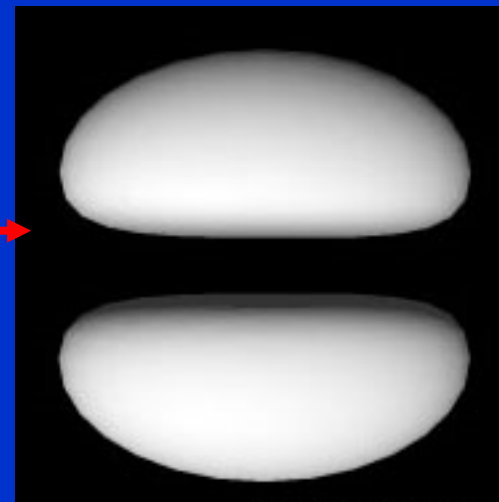
Elektronová hustota lokalizována mimo spojnici jader

Jedna uzlová rovina

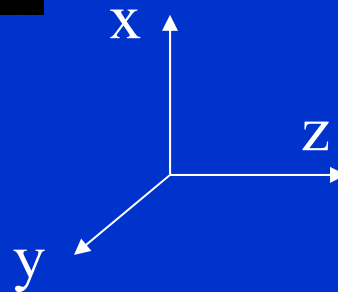


Stejně pro  $p_x$  a  $p_y$

Překryv  
orbitalů



$2 \times \pi_{pp}$



# Účinnost překryvu orbitalů

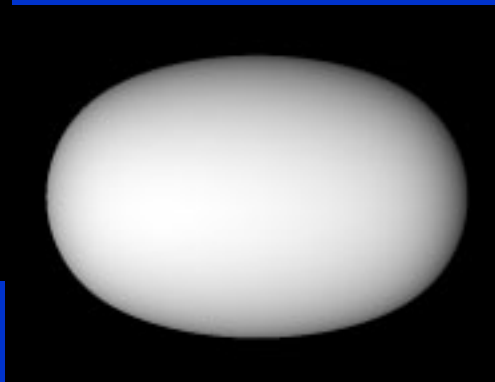
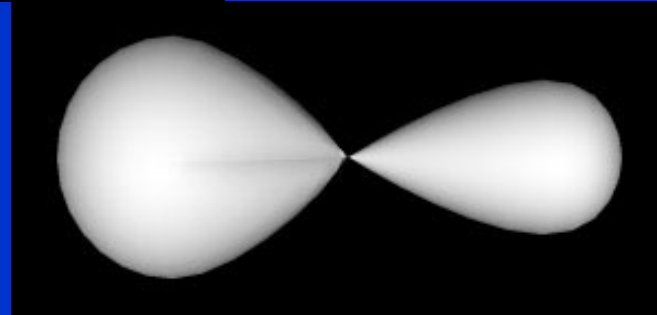
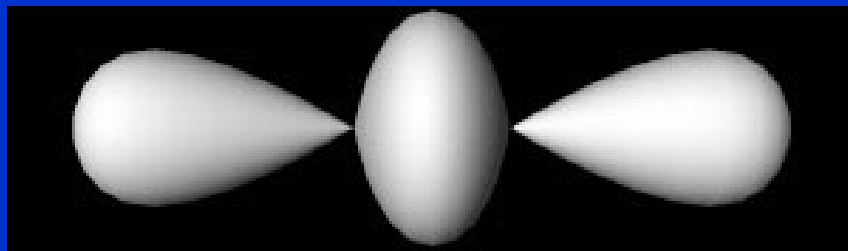
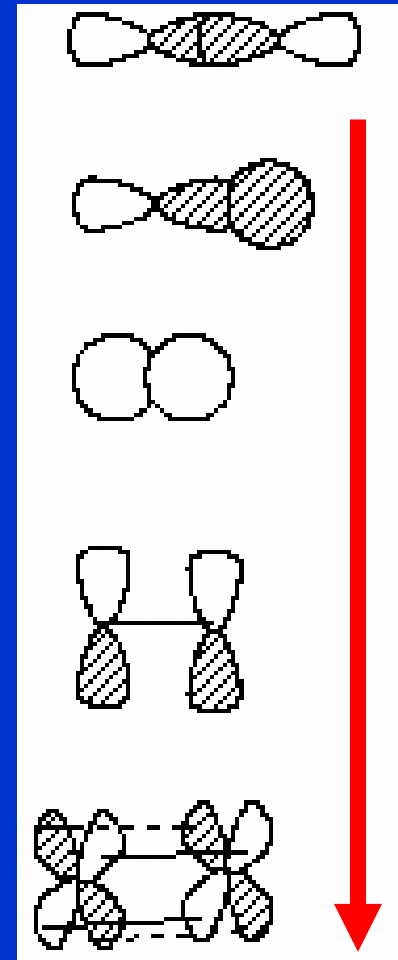
Kratší vzdálenost = lepší překryv

Při stejné vzdálenosti jader:  $\sigma > \pi > \delta$

Pro  $\sigma$ :  $p_z-p_z > p_z-s > s-s$

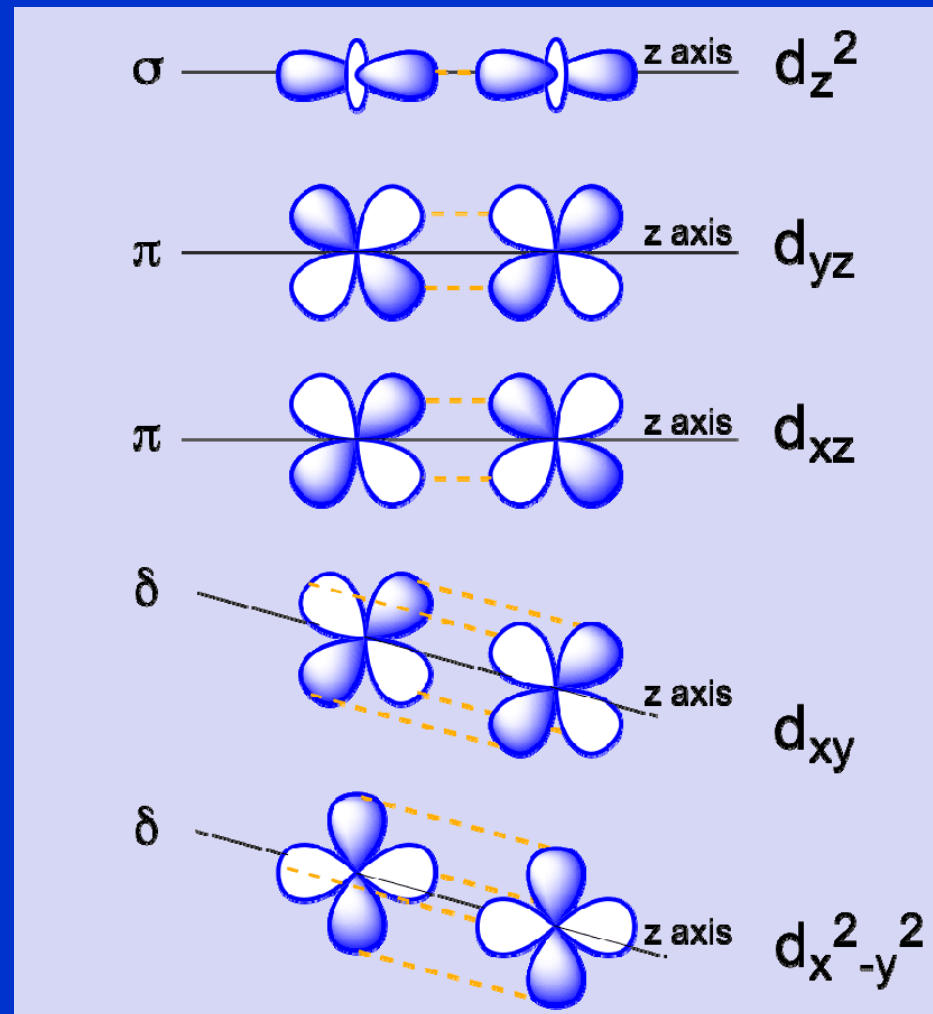
Překryv  
klesá

Slabší  
vazba





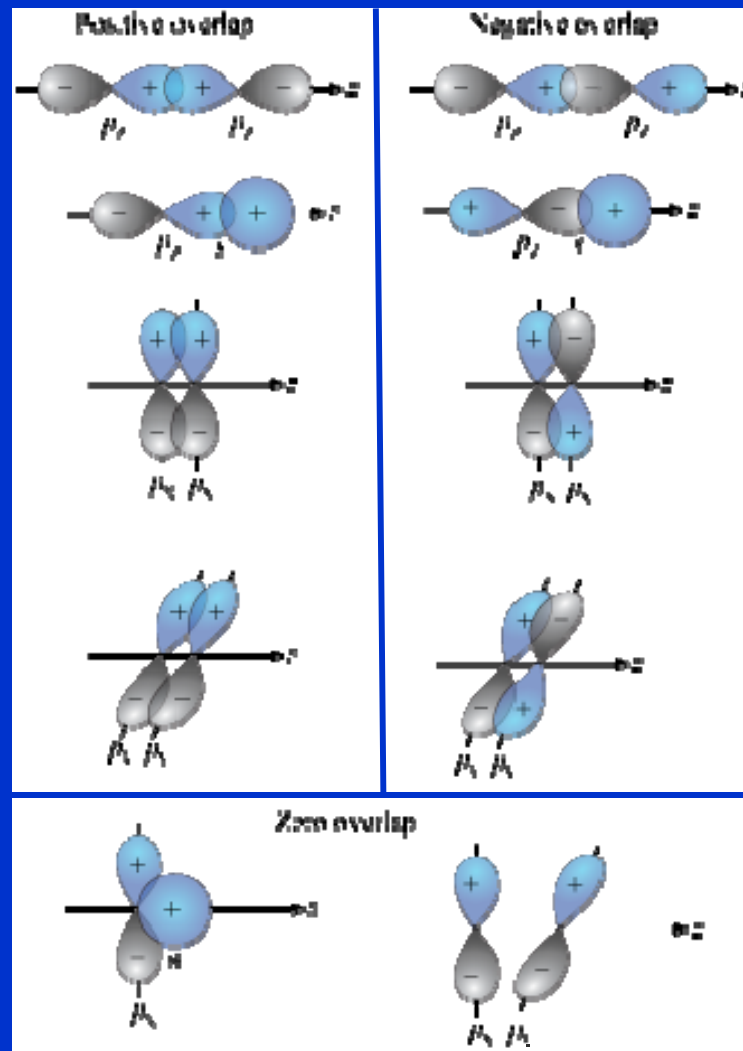
# Sigma, pi a delta překryv d-orbitalů



# Pozitivní, negativní a nulový překryv orbitalů

Překryv vlnových funkcí se **stejným** znaménkem

Zvýšení hustoty pravděpodobnosti



Překryv vlnových funkcí s **opačným** znaménkem

Nulová hustota pravděpodobnosti

## Vazebné parametry - řád vazby

Vazba	Délka [Å]	Energie [kJ mol <sup>-1</sup> ]
C–C	1,54	348
C=C	1,34	612
C≡C	1,20	837
C–O	1,43	360
C=O	1,23	743
C≡O	1,13	1074
N–N	1,47	163
N=N	1,24	409
N≡N	1,10	944

## Vazebné parametry - řád vazby

Anion	Řád vazby	Vazebná délka, Å
$\text{ClO}^-$	1,00	1,67
$\text{ClO}_2^-$	1,50	1,58
$\text{ClO}_3^-$	1,67	1,49
$\text{ClO}_4^-$	1,75	1,43
$\text{ClO}_2^+$	2,00	1,39

Řád vazby roste

Vazebná délka klesá

## Vazebné parametry

Vazba	E, kJ mol <sup>-1</sup>	Délka, Å
C–I	240	2,16
C–Br	276	1,91
C–Cl	339	1,79
C–F	485	1,40

**Polarita a Energie vazby roste**

**Vazebná délka klesá**

### Pauling

$$E_D(AB) = \{E_D(AA) \times E_D(BB)\}^{1/2} + \Delta$$

$$\Delta = 96,48 (\chi_A - \chi_B)^2$$

### Schomaker-Stevenson

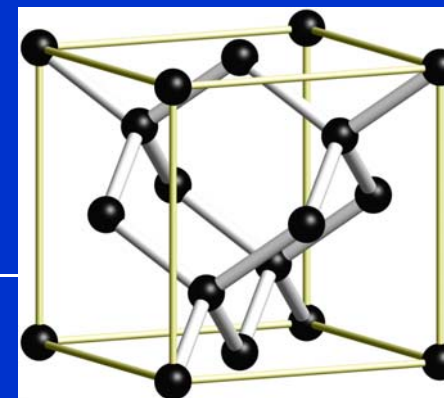
$$r_{AB} = r_A + r_B - 0,09 |\chi_A - \chi_B|$$

## Vazebné parametry

Vazba	E, kJ mol <sup>-1</sup>	Polarita vazby
H–H	431	Nepolární
F–F	155	Nepolární
H–F	565	Polární

Vazba		Teplota tání, °C
Ge–Ge	188	937
Si–Si	226	1412
C–C	347	3827

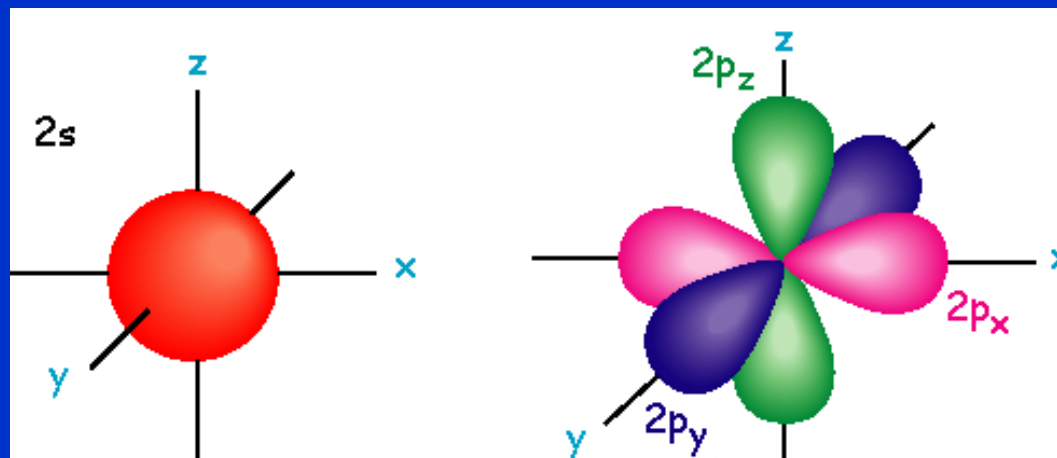




Linus Pauling  
1901 – 1994

Nobelova cena za  
chemii 1954

## Hybridizace



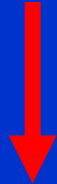
Vazebné úhly  $90^\circ$  jsou vzácné (u prvků hlavních skupin), obvyklé úhly jsou  $109$ ,  $120$ ,  $180^\circ$

**Hybridizace** = energetické smíšení a směrové vyrovnání atomových orbitalů na **stejném** atomu

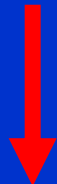
Počet hybridních orbitalů = počet smísených atomových orbitalů

# Hybridizace sp

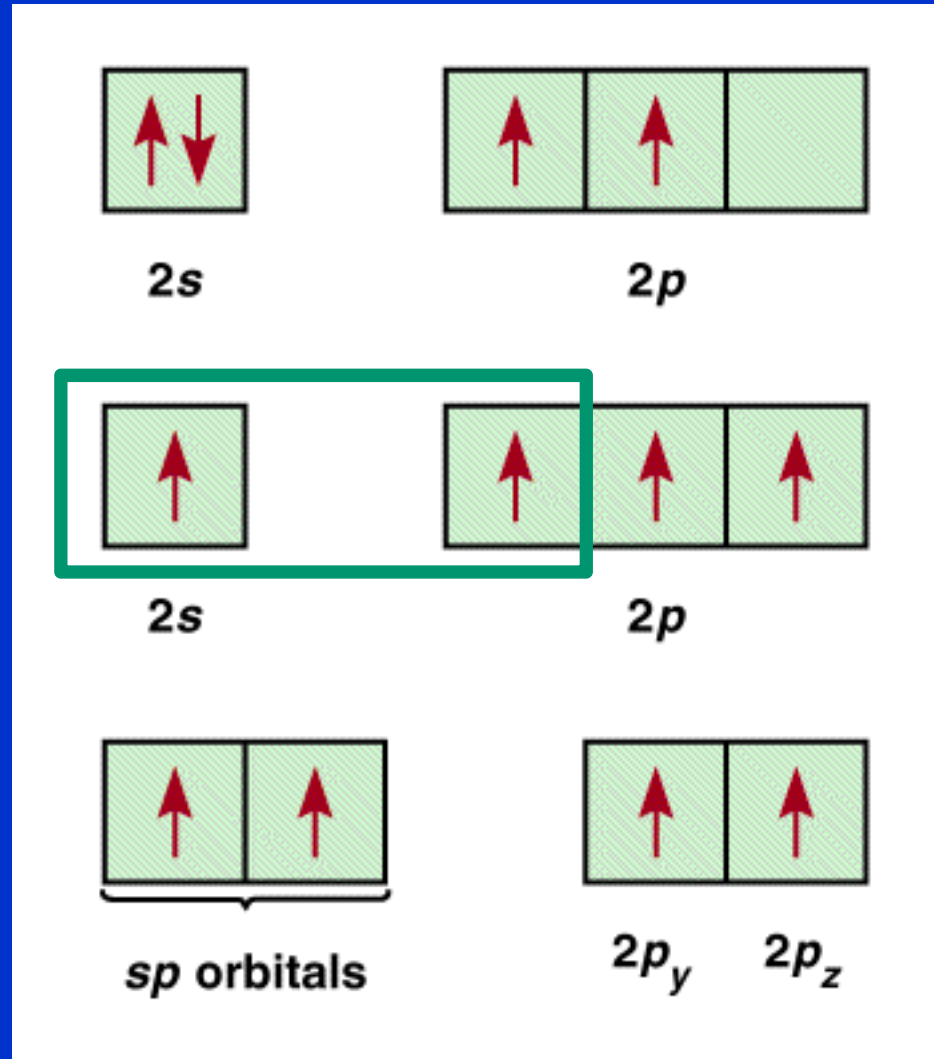
Základní stav atomu C



Excitovaný stav

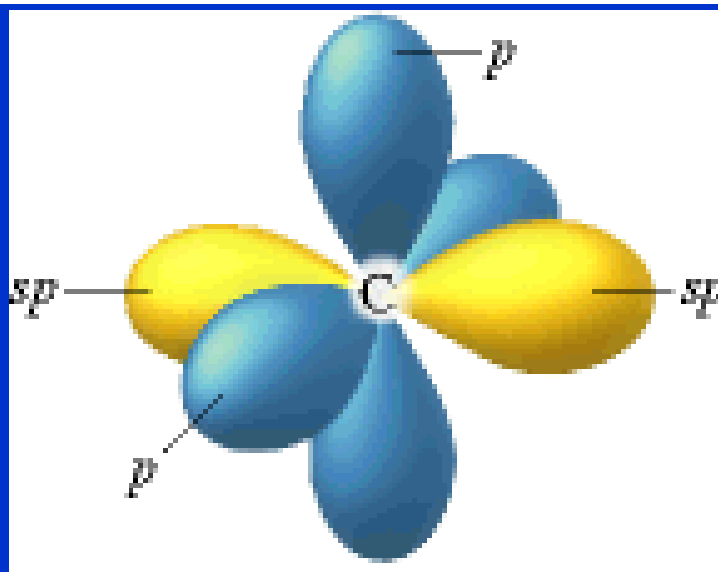
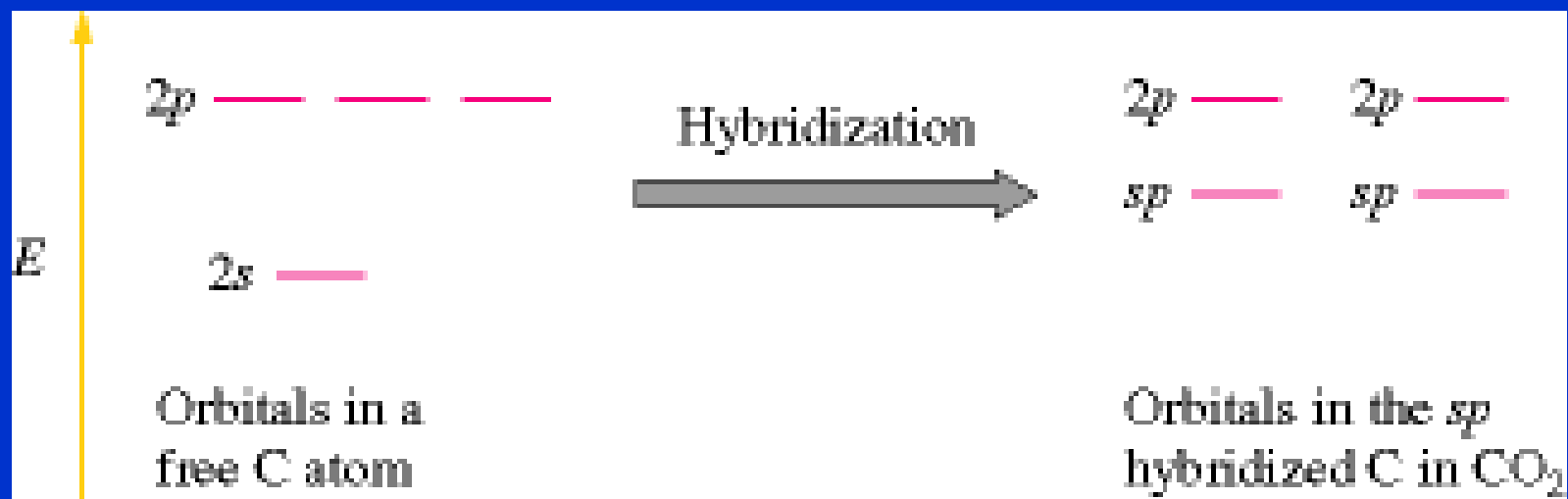


Hybridizovaný stav

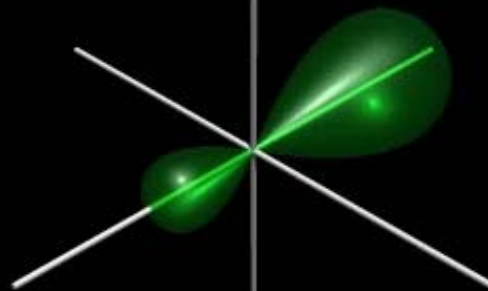
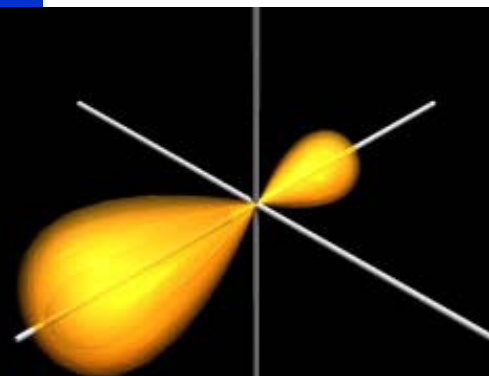
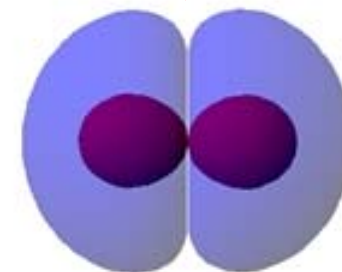
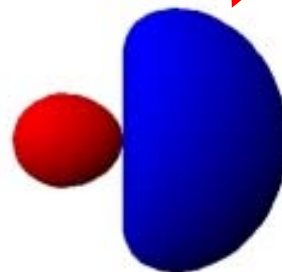
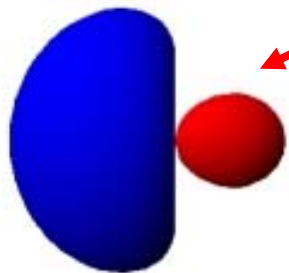
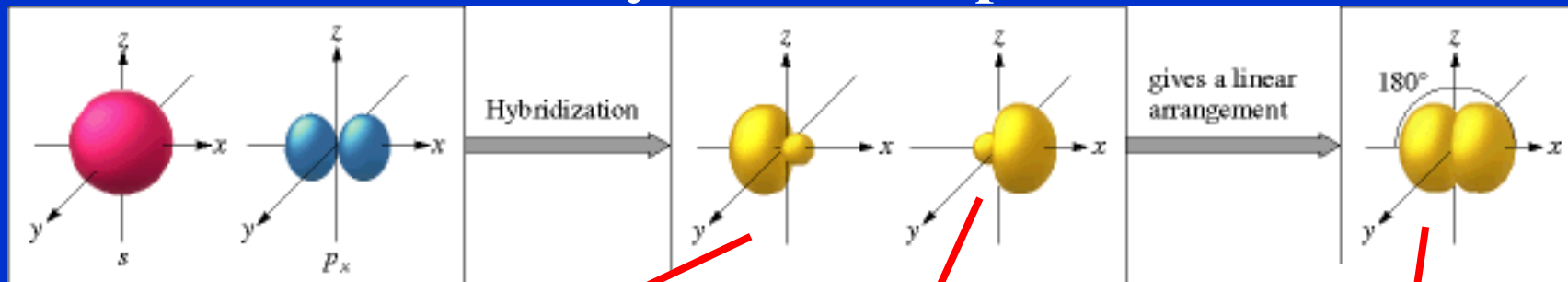




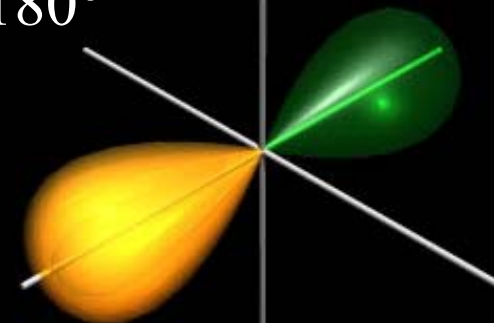
# Hybridize $sp$



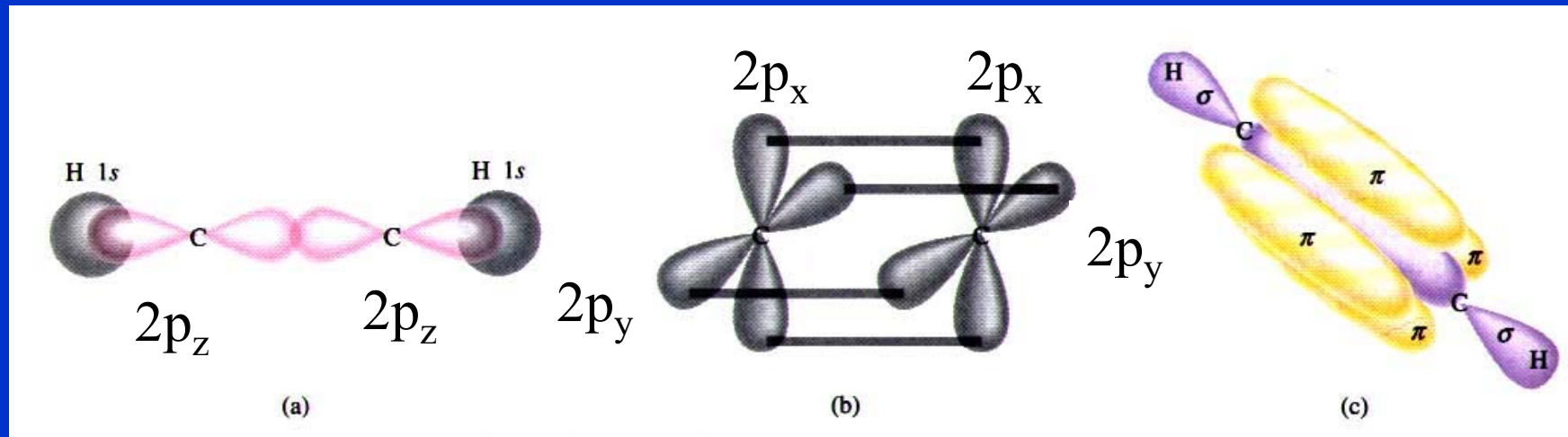
# Hybridize sp



180°

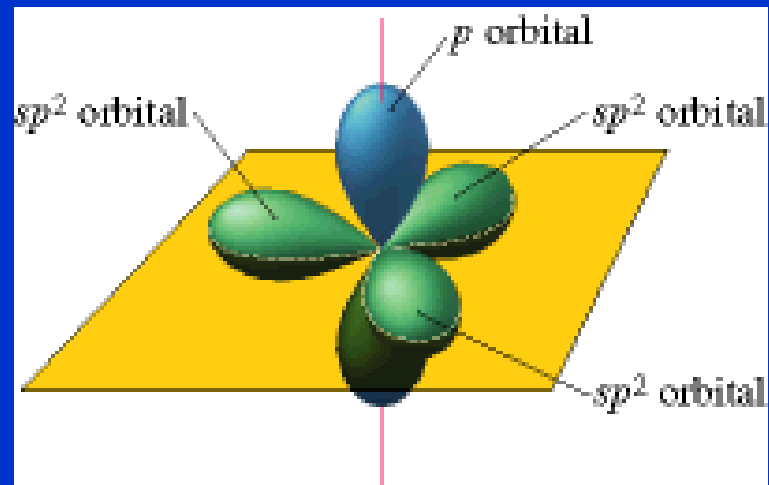
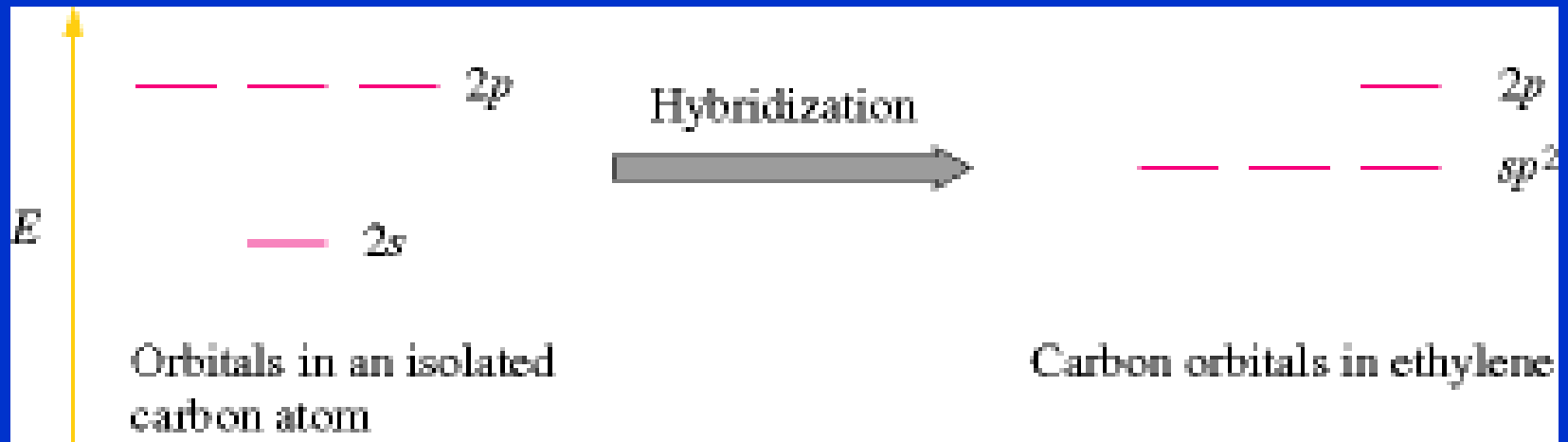


# Acetylen

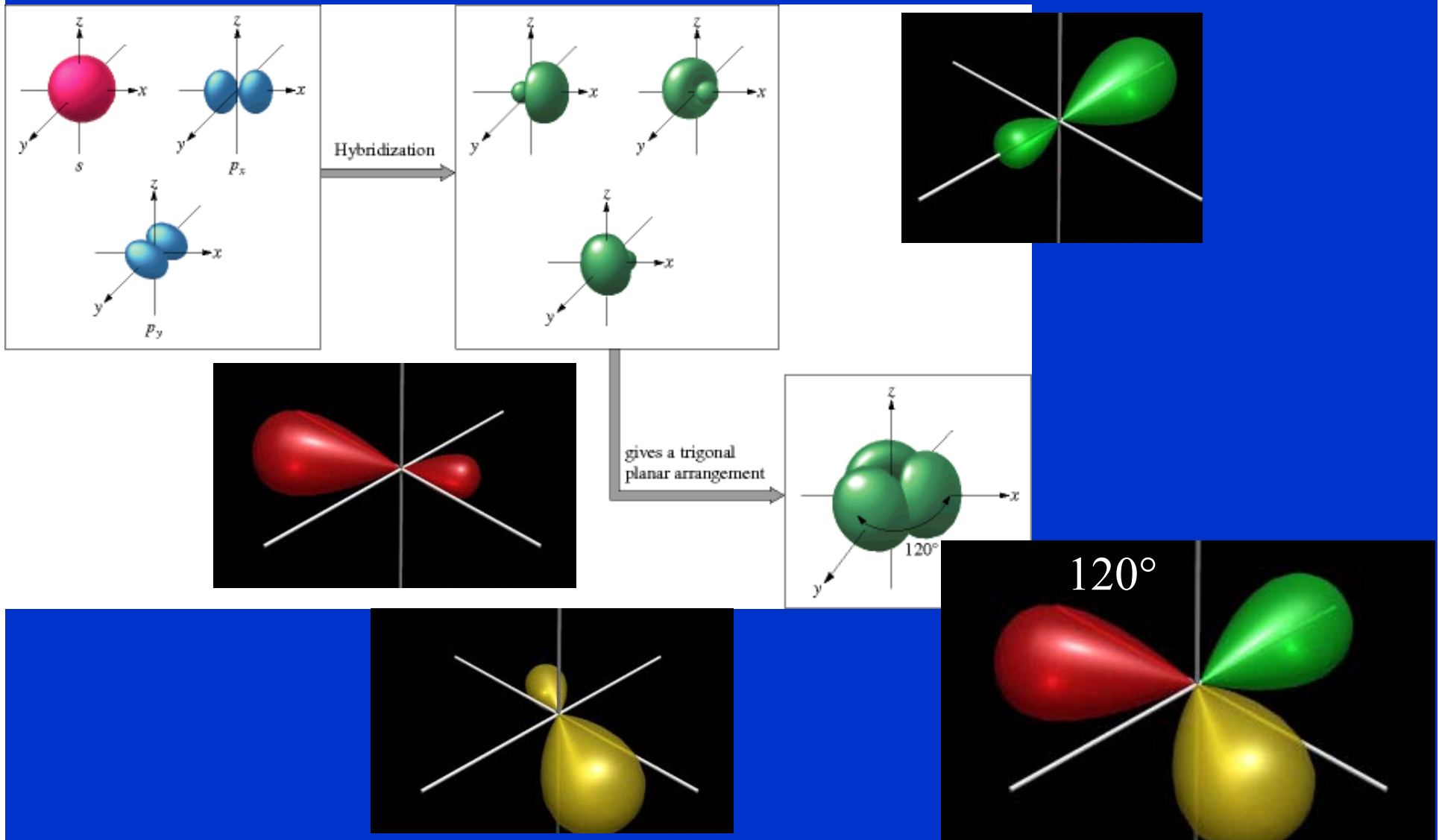


- 2  $\sigma$  vazby překryvem C(sp)–H(s)
- 1  $\sigma$  vazba překryvem C(sp)–C(sp)
- 2 navzájem kolmé  $\pi$ -vazby (x, y) překryvem C(2p<sub>x</sub>)–C(p<sub>x</sub>) a C(2p<sub>y</sub>)–C(p<sub>y</sub>)

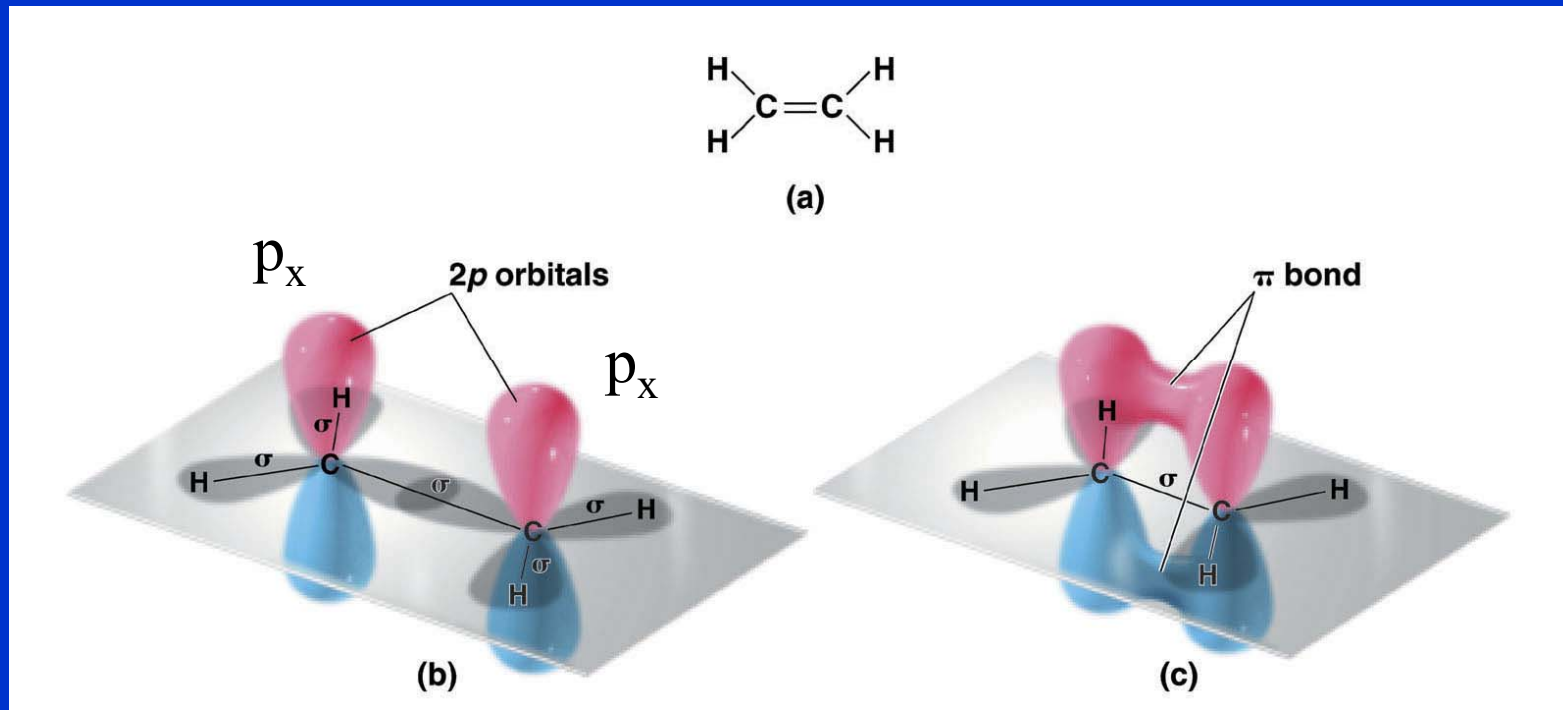
# Hybridizace $sp^2$



# Hybridizace $sp^2$

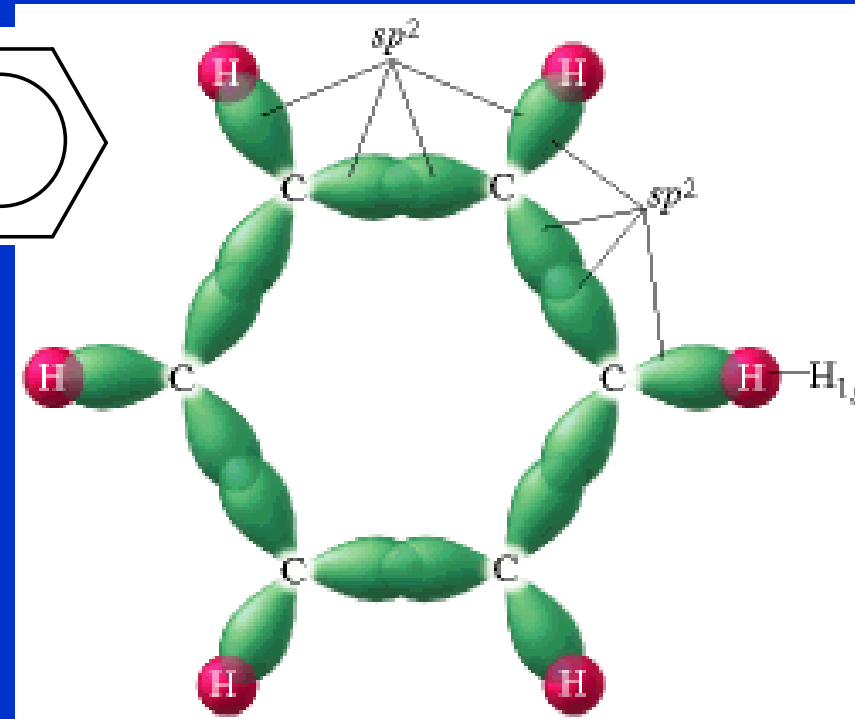
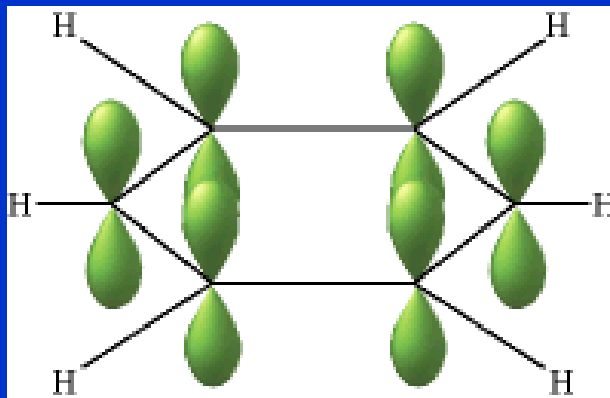
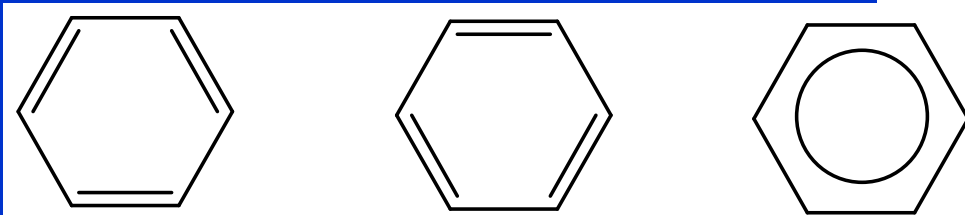


# Ethylen



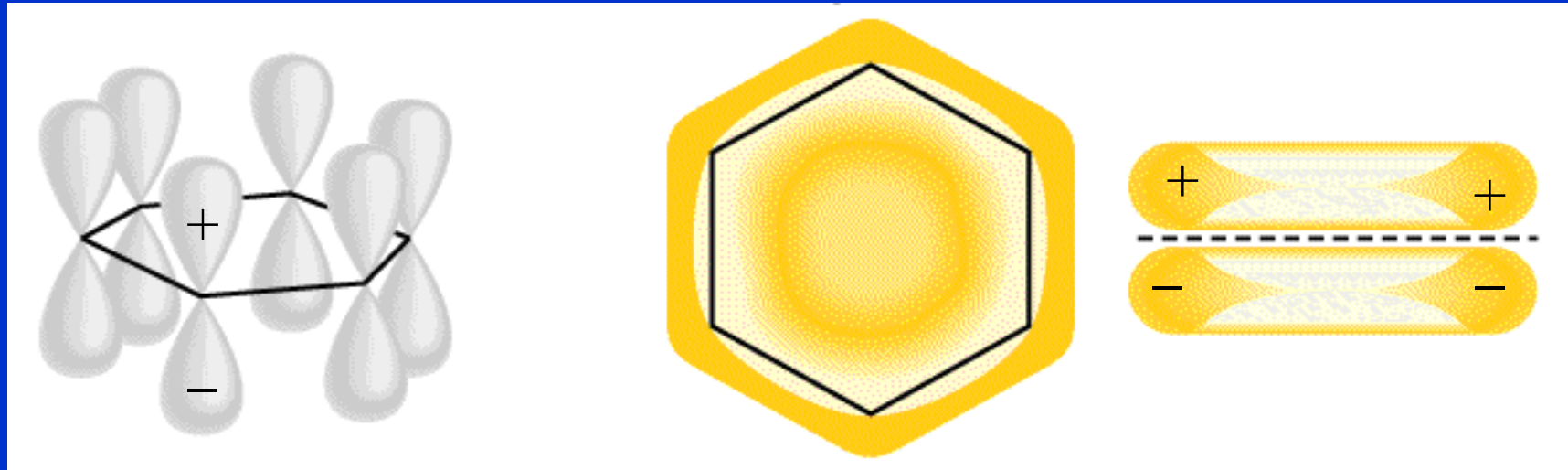
- 4  $\sigma$  vazby překryvem  $C(sp^2)-H(s)$
- 1  $\sigma$  vazba překryvem  $C(sp^2)-C(sp^2)$
- 1  $\pi$ -vazba překryvem  $C(p_x)-C(p_x)$

# Benzen

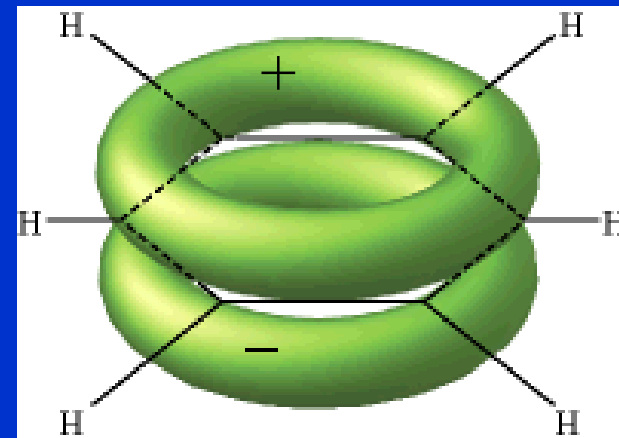


- Každý C použije 3  $sp^2$  orbitaly pro 3  $\sigma$ -vazby  
2 C – C vazby a 1 C – H vazba
- 1  $2p_x$  orbital na každém C zůstane nepoužitý (pro  $\sigma$ -vazby)

# Benzen

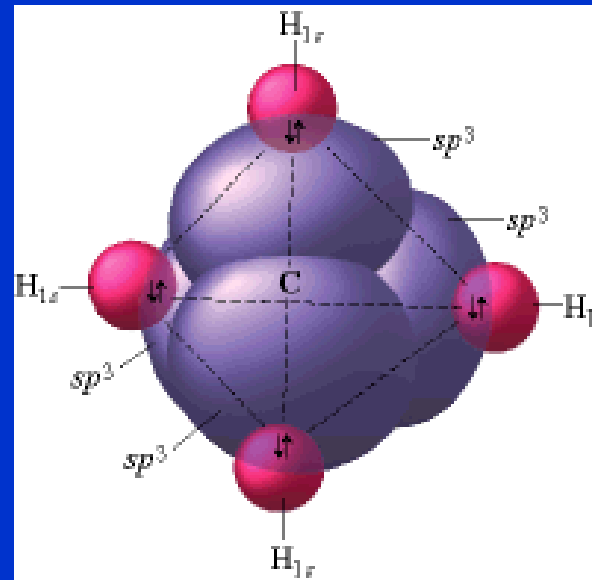
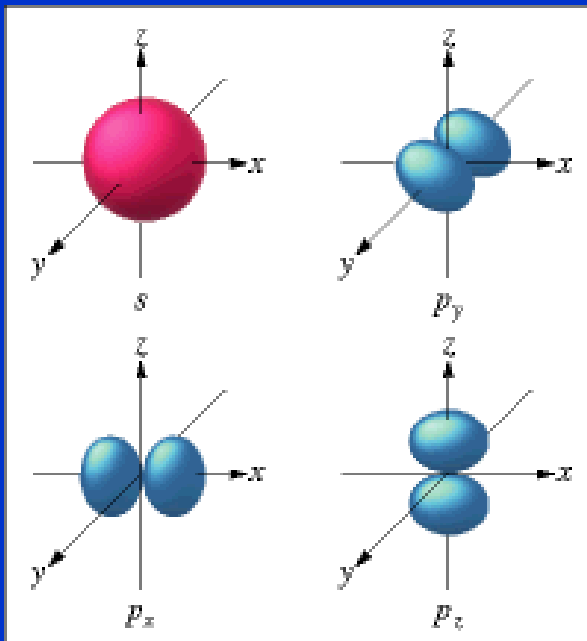
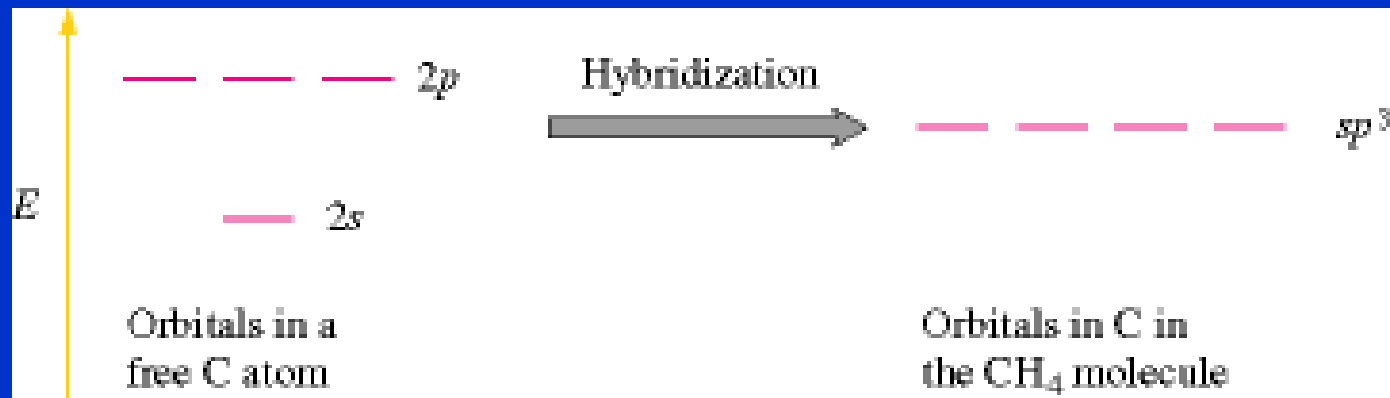


6 C  $2p_x$  orbitalů použito pro 3  $\pi$ -vazby

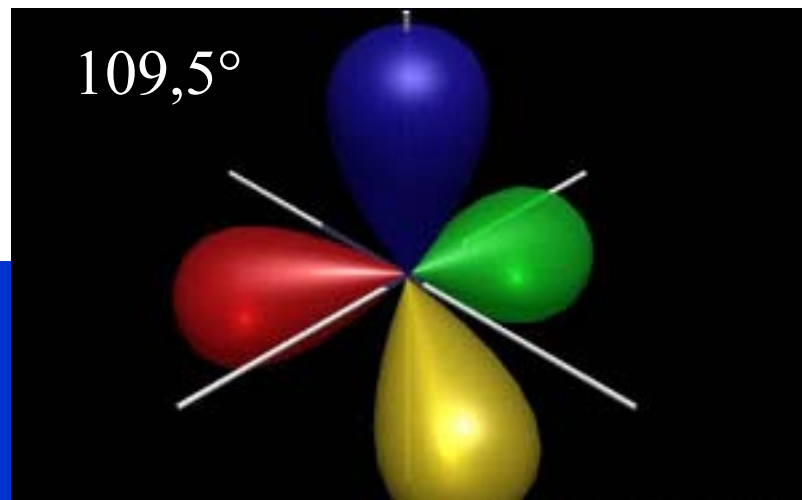
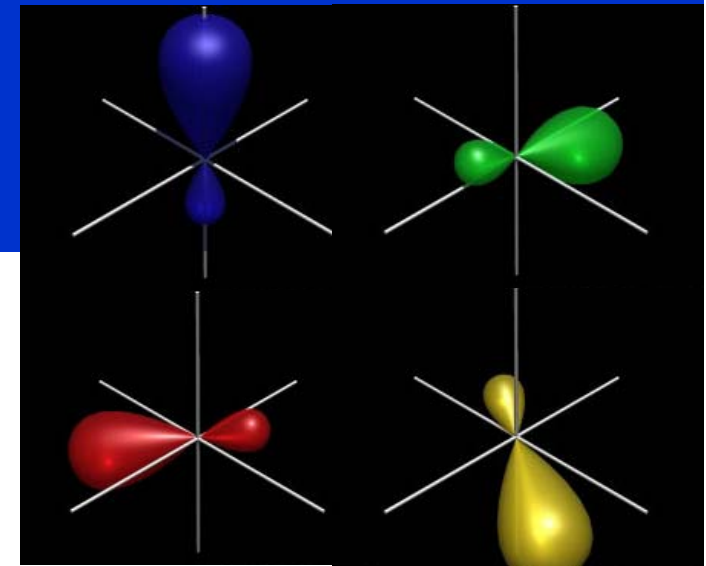
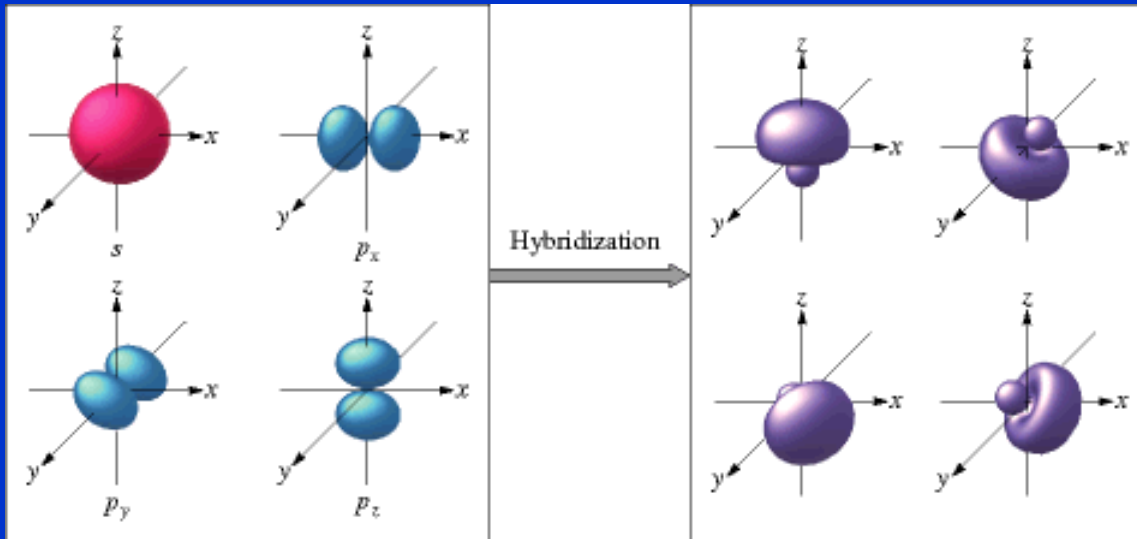




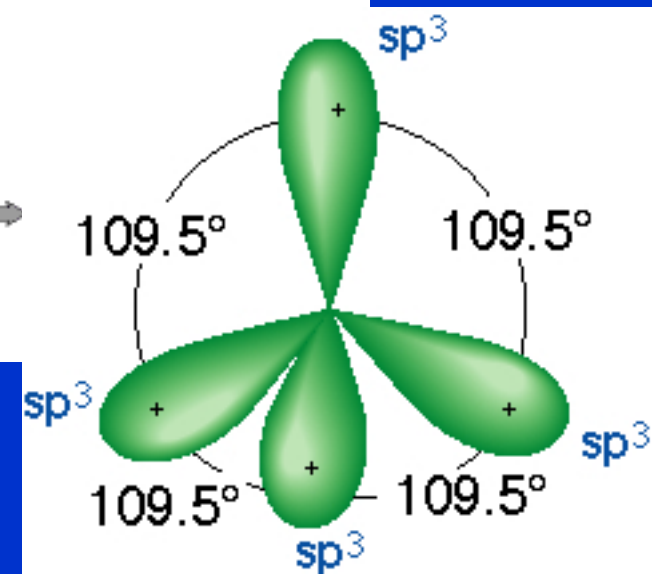
# Hybridize $sp^3$



# Hybridizace $sp^3$

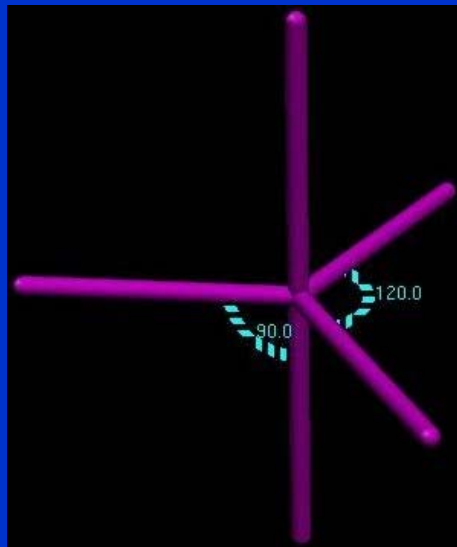


gives a tetrahedral arrangement



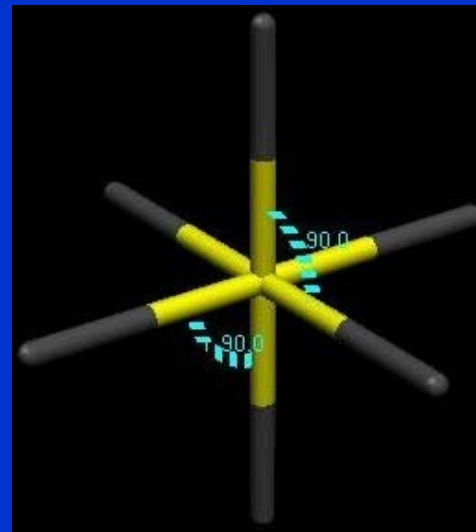
# Hybridizace

$sp^3d$



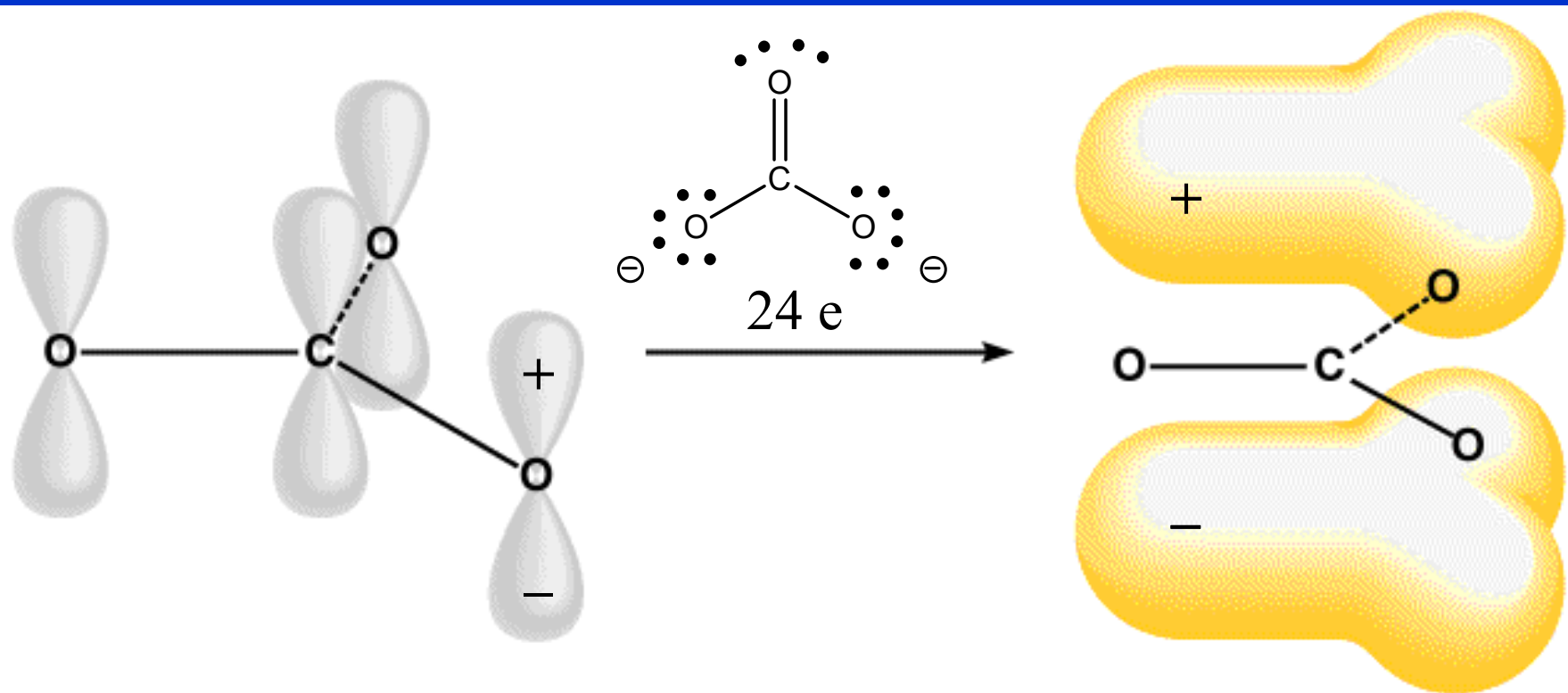
Ekvatoriální  $sp^2$   
Axiální  $p_z d_z^2$

$sp^3d^2$



$sp^3 + d_z^2 + d_{x^2-y^2}$

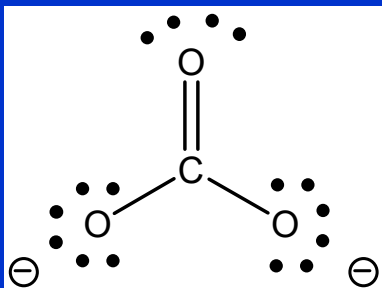
## Vazba v $\text{CO}_3^{2-}$ a $\text{NO}_3^-$



3  $\sigma$  vazby překryvem  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--O}(\text{sp}^2)$

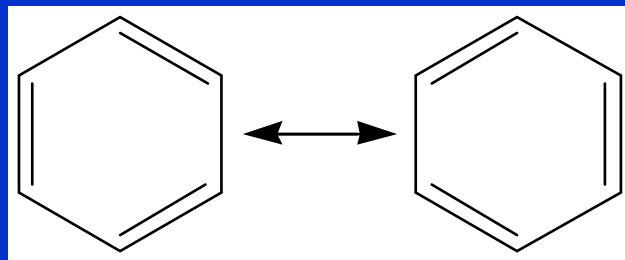
1  $\pi$ -vazba překryvem  $\text{C}(\text{p}_x)\text{--O}(\text{p}_x)$

## Řád vazby



4 (3+1) vazebné elektronové páry / 3 vazby

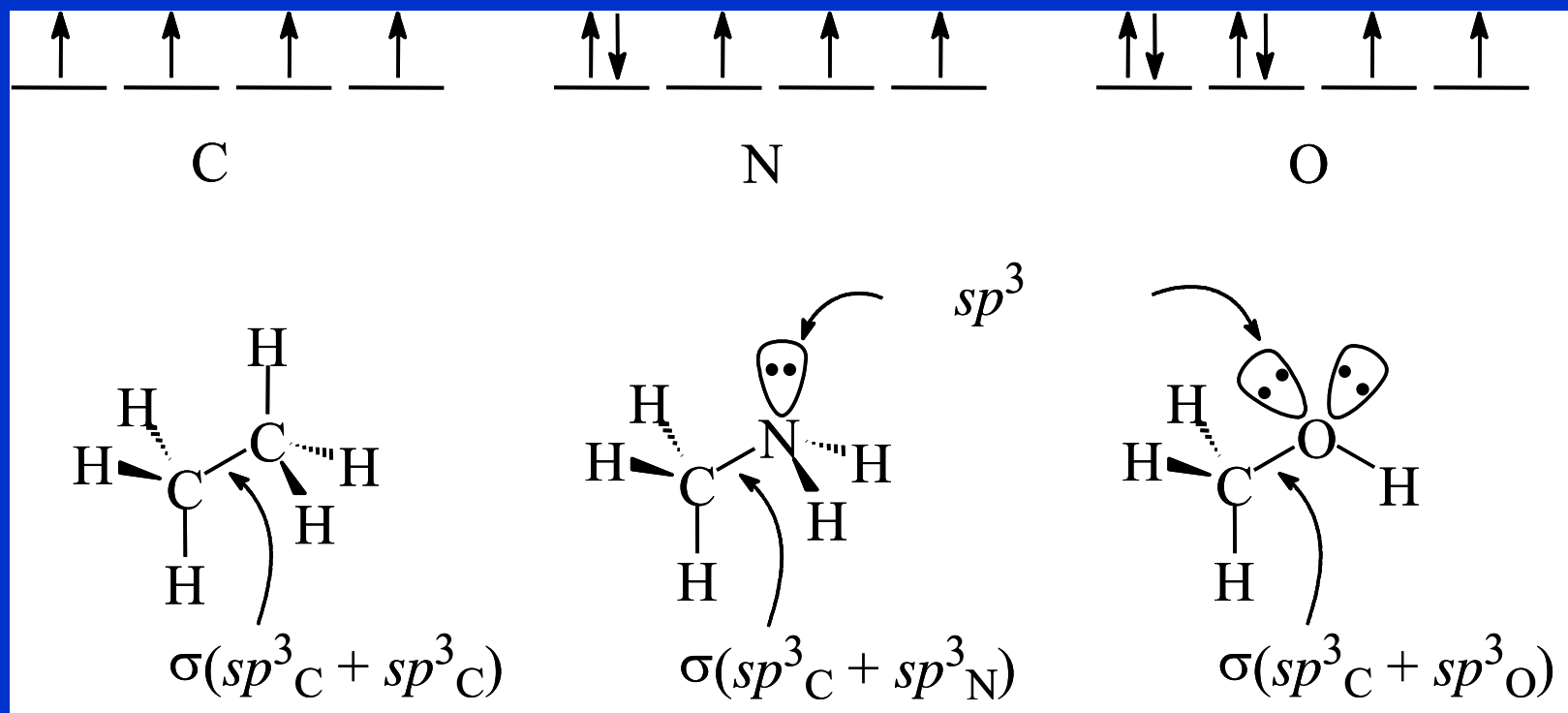
Řád vazby = 1,3333



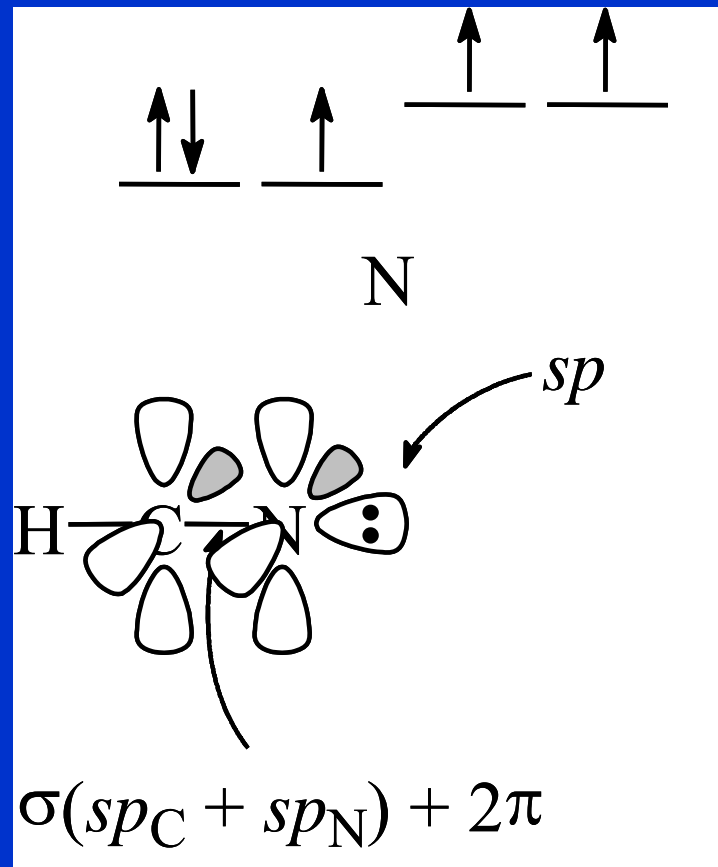
9 (6+3) vazebných elektronových párů / 6 vazeb

Řád vazby = 1,5

# Vazba v $C_2H_6$ , $CH_3NH_2$ a $CH_3OH$

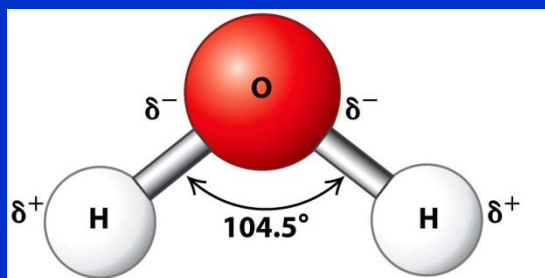
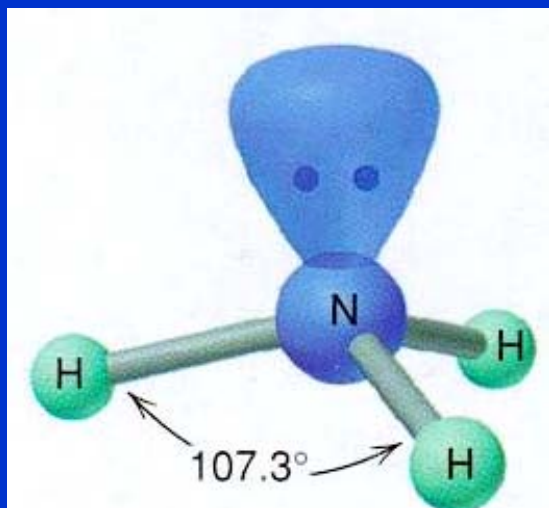


# Vazba v HC≡N



# Elektronegativita a vazebné úhly

Rostoucí  $\chi$  ligandů  
zmenšuje vazebné úhly



Vazebný úhel

NH<sub>3</sub> 107,3° ↓  
NF<sub>3</sub> 102,5° ↓

OH<sub>2</sub> 104,5° ↓  
OF<sub>2</sub> 103,2° ↓

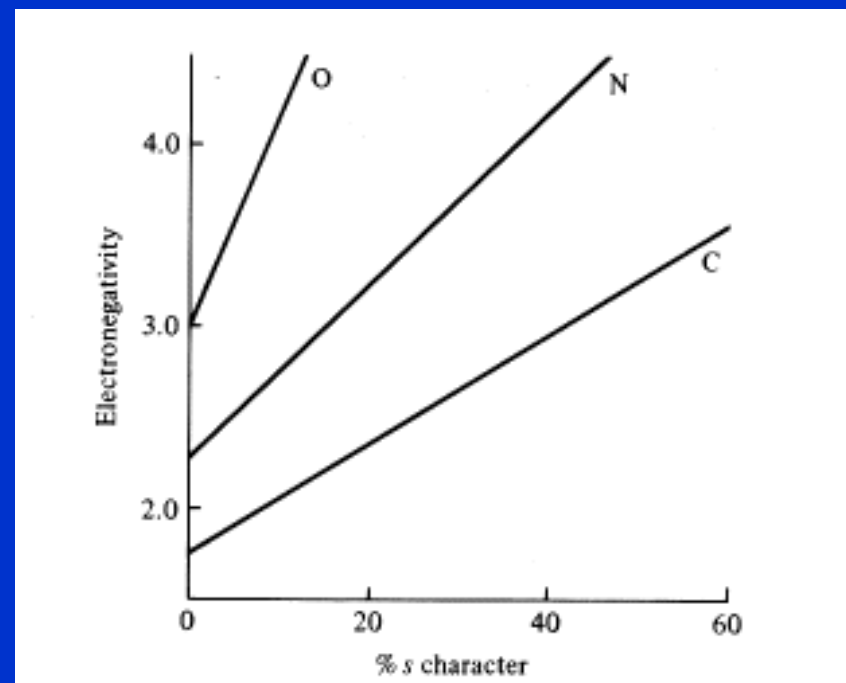
$\chi$  centrálního atomu klesá

NH <sub>3</sub>	↓	107,3°	↓	sp <sup>3</sup>
PH <sub>3</sub>		93,8°		
AsH <sub>3</sub>		91,8°		
SbH <sub>3</sub>	↓	91,3°	↓	s + 3p <sup>32</sup>



## Hybridizace a elektronegativita

Hybridizace	% s	% p
sp	50	50
sp <sup>2</sup>	33	66
sp <sup>3</sup>	25	75



s-charakter

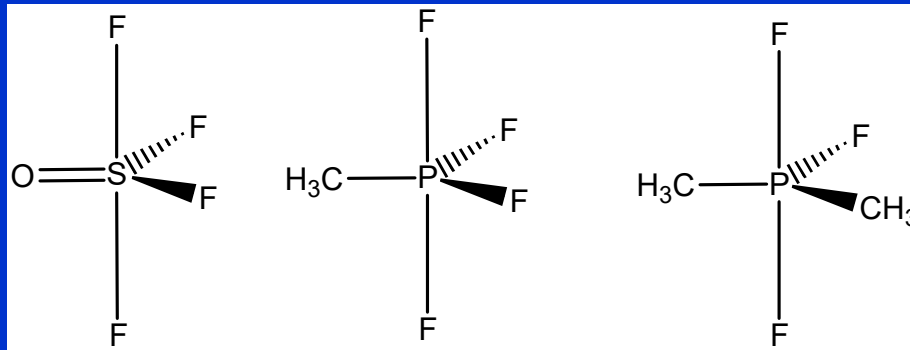
p-charakter

Elektron v s-orbitalu je vázán pevněji než v p-orbitalu

Orbital s vyšším s-charakterem má vyšší elektronegativitu

## Bentovo pravidlo

Elektronegativnější substituenty preferují hybridní orbitaly s menším s-charakterem (menší elektronegativitou) a naopak elektropozitivní substituenty (lepší donory) preferují hybridní orbitaly s větším s-charakterem (vyšší elektronegativitou)



TBP - Lepší donory obsazují ekvatoriální rovinu ( $sp^2$ ) a akceptory obsazují axiální polohy (pd)

**Volný elektronový pár** je nejlepší donor = substituent s nulovou elektronegativitou - vždy v ekvatoriální rovině!

# PES = Fotoelektronová spektroskopie

rtg. záření  $h\nu$

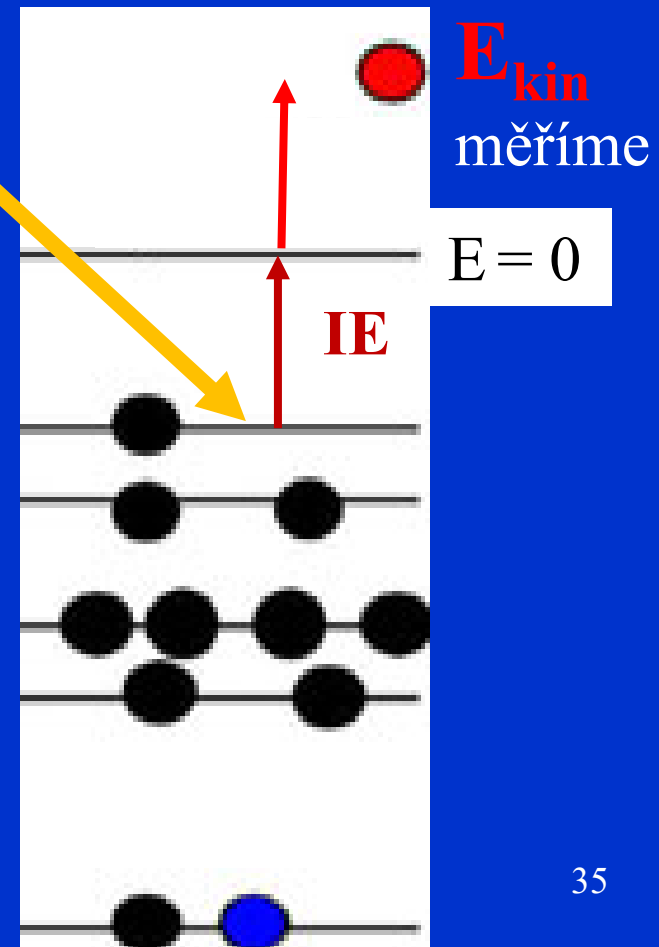
$$h\nu = IE + E_{kin}$$

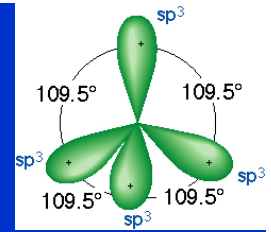
## X-ray Fotoelektronová Spektroskopie (XPS)

- měkké rtg. záření (200 - 2000 eV)  
vyráží vnitřní e

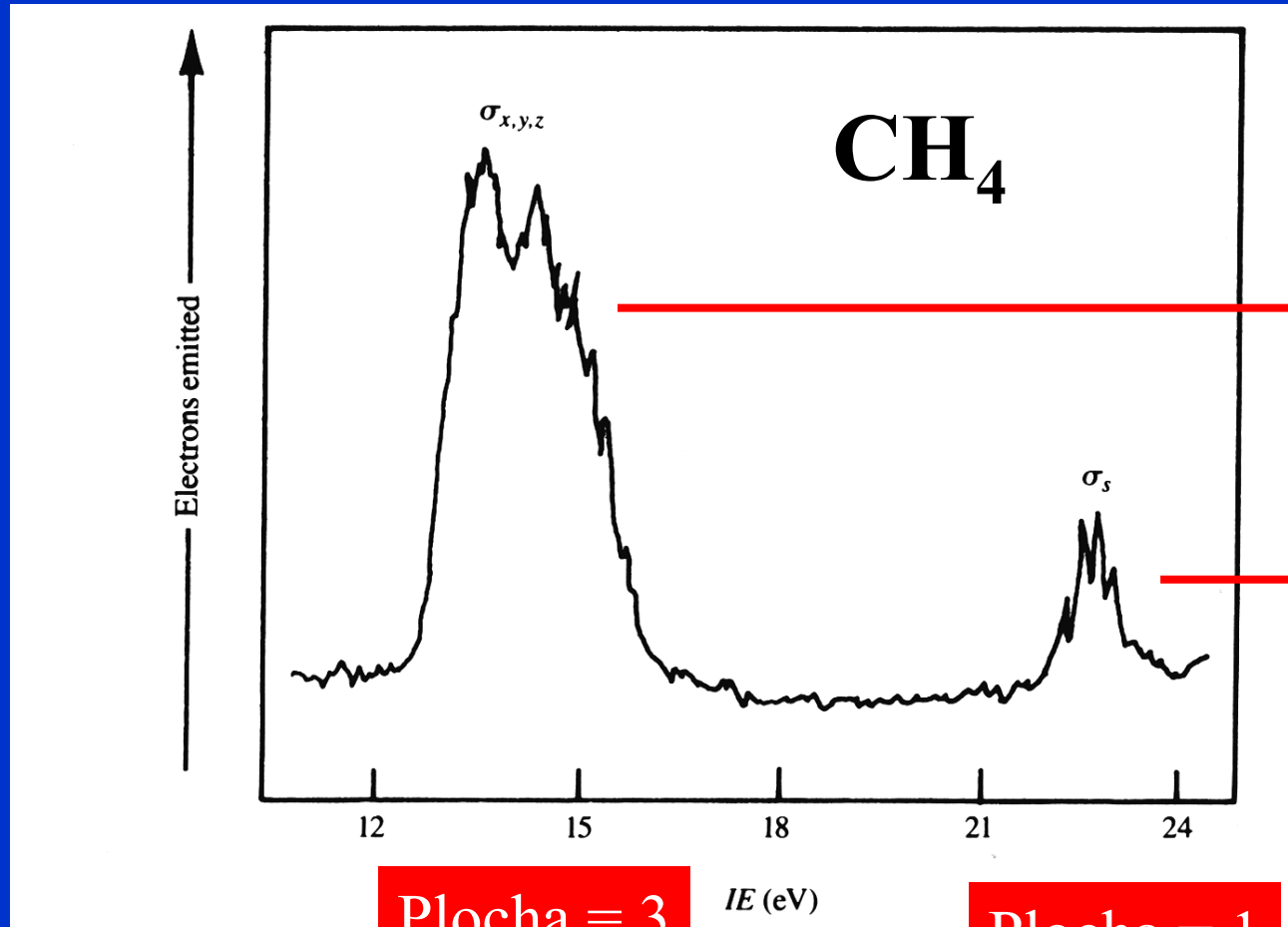
## UV Fotoelektronová Spektroskopie (UPS)

- vakuové UV záření (10 - 45 eV)  
vyráží valenční e



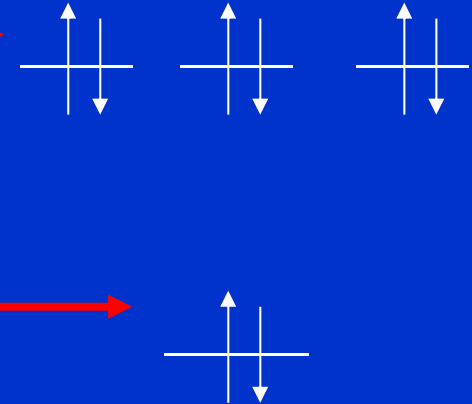


# PES methanu nesouhlasí s modelem $4 \times sp^3$

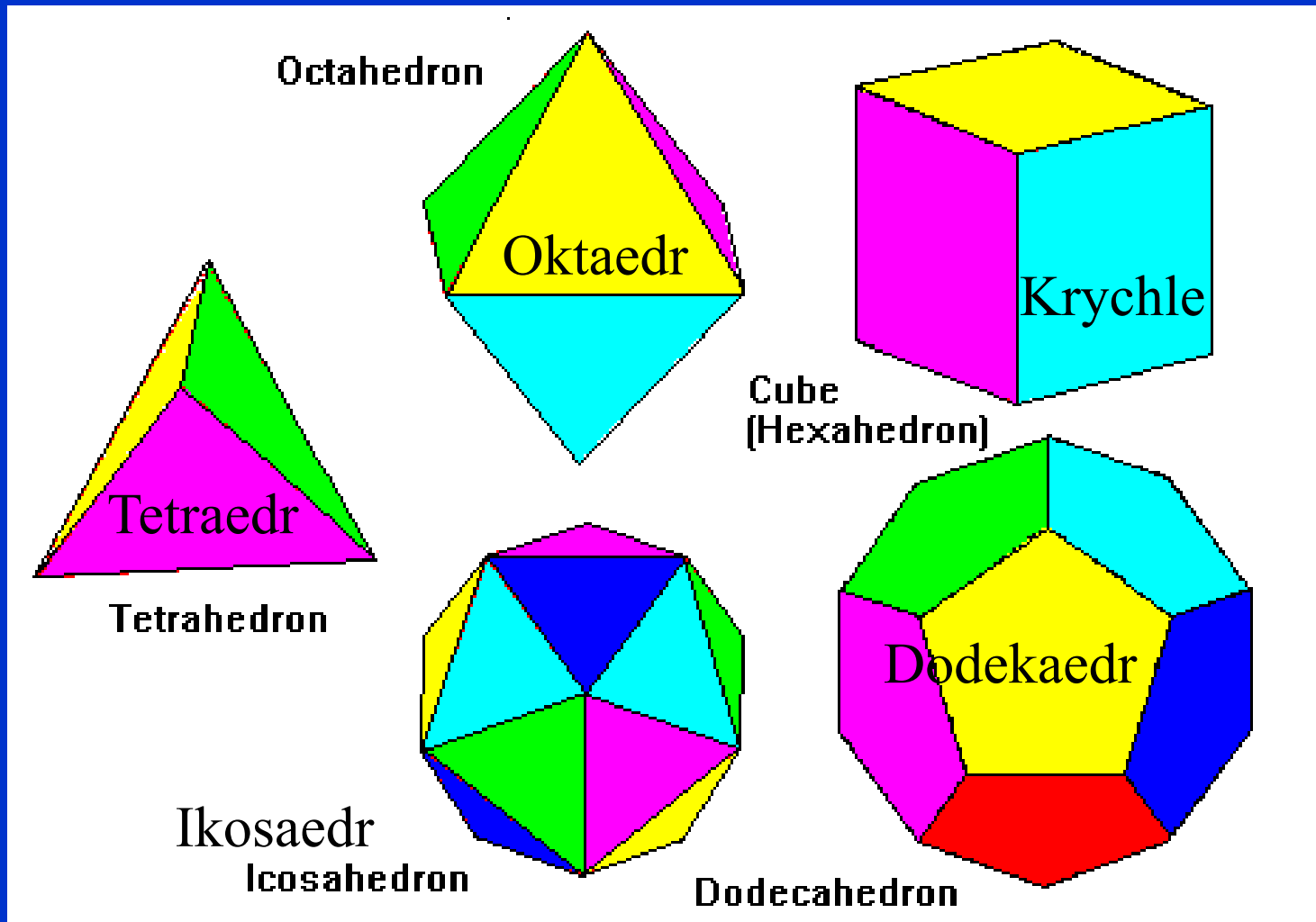


Plocha = 3

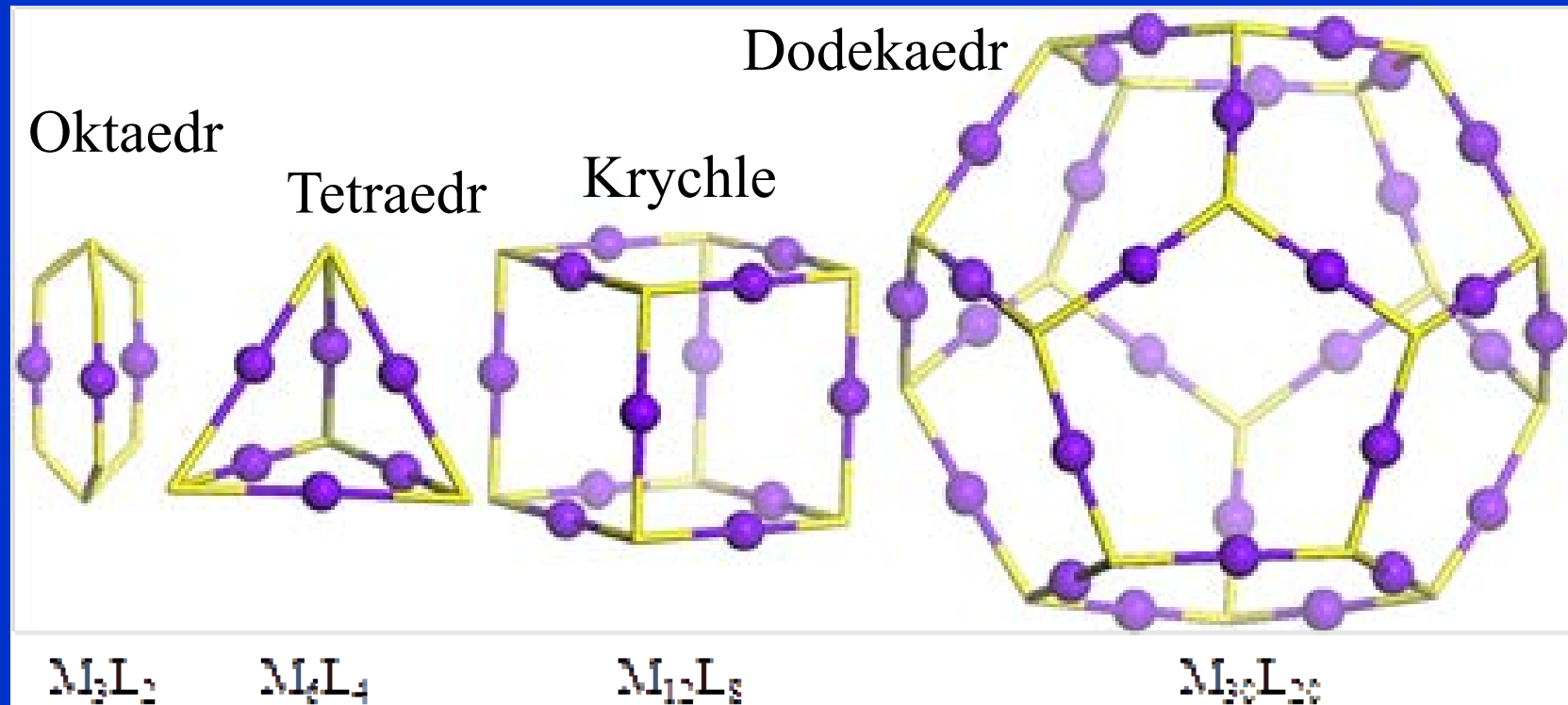
Plocha = 1



# Symetrie – Platonovská tělesa

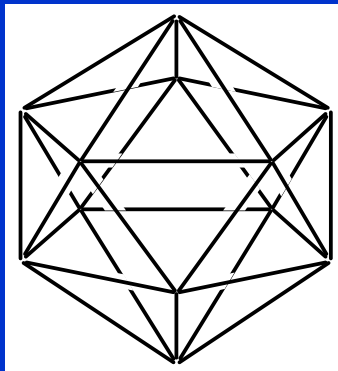


## Symetrie – Platonovská tělesa

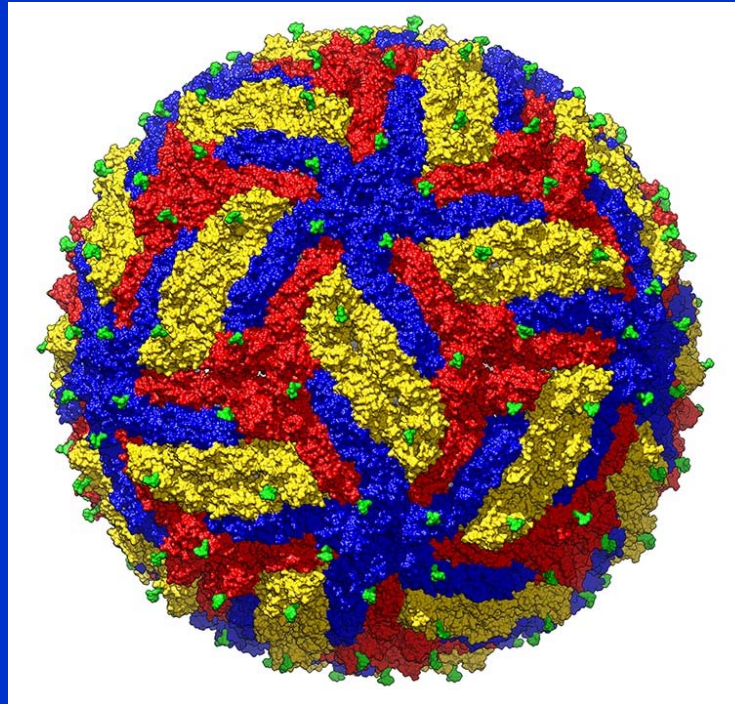


Komplexy přechodných kovů a vhodných organických ligandů

# Symetrie



Ikosaedr



Zika virus

50 nm

Kryo-elektronová mikroskopie (cryo-EM)

Jacques Dubochet, Joachim Frank  
a Richard Henderson – Nobelova cena za  
chemii 2017

# Symetrie molekul

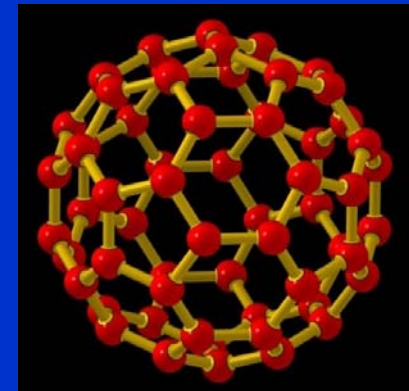
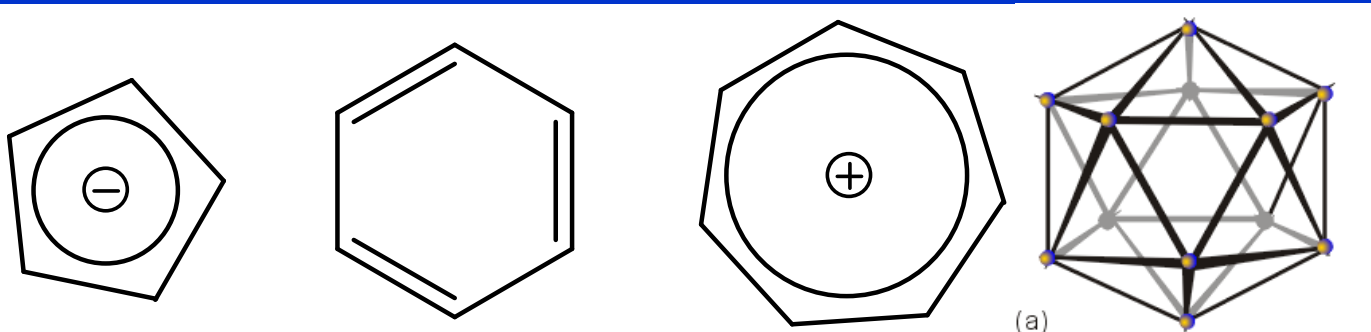
Jak jsou atomy v molekule uspořádány

Geometricky ekvivalentní atomy = stejné chemické chování

Zaměňovány **operacemi symetrie**

**Operace symetrie** = transformace, která převede objekt z výchozího stavu do stavu konečného, přičemž oba stavy jsou **nerozlišitelné**

**Prvek symetrie** = body objektu, které během transformace **nezmění polohu**

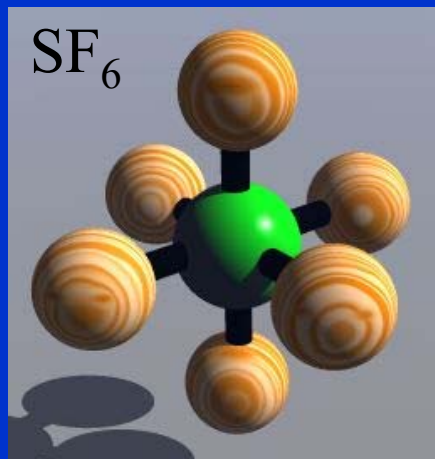
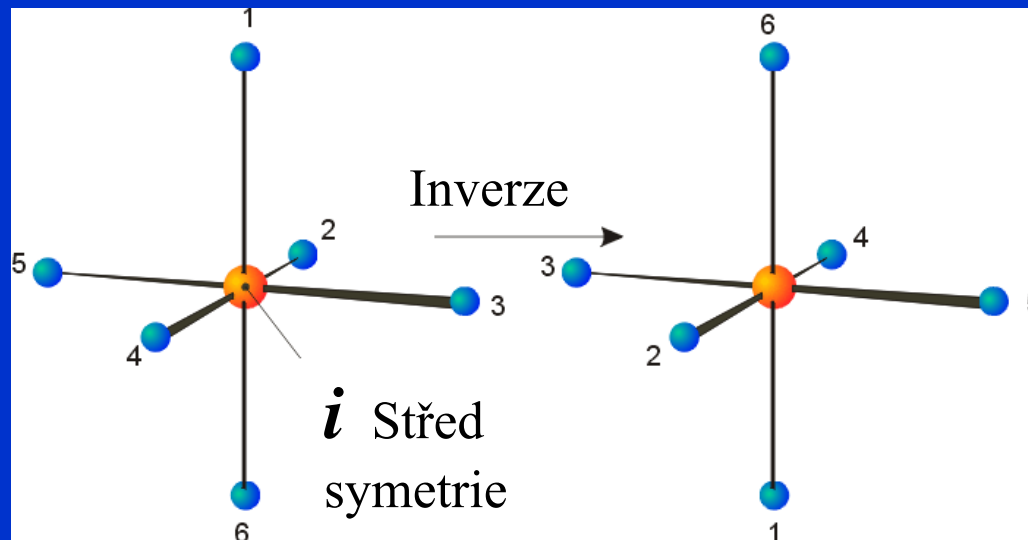




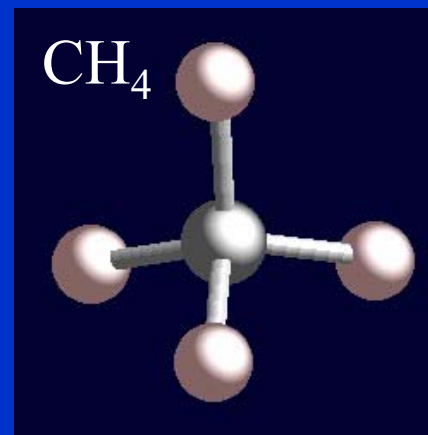
## Prvky a operace symetrie

Značka	Prvek	Operace	Pozn.
<b>E</b>	Identita	Identita	Bezezměny, (= 1)
<i>i</i>	Střed symetrie (inverze) BOD	Inverze	Převrácení přes střed
<b>C<sub>n</sub></b>	Rotační osa PŘÍMKA	Pravá (vlastní) rotace	Otočení o úhel 360/n
$\sigma$	Rovina symetrie, zrcadlová ROVINA	Zrcadlení, reflexe	Zrcadlení přes rovinu
<b>S<sub>n</sub></b>	Zrcadlově-rotační osa PŘÍMKA	Nepravá (nevlastní) rotace	Otočení o úhel 360/n následované zrcadlením

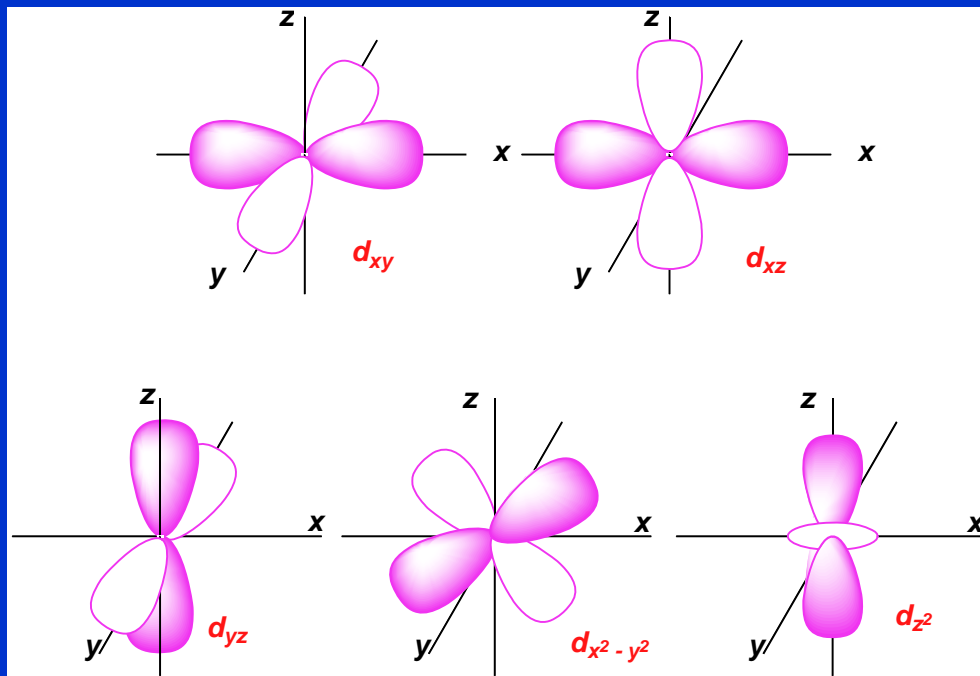
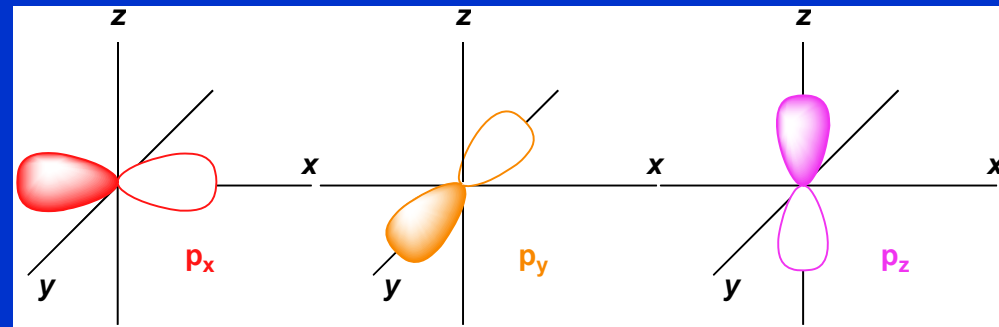
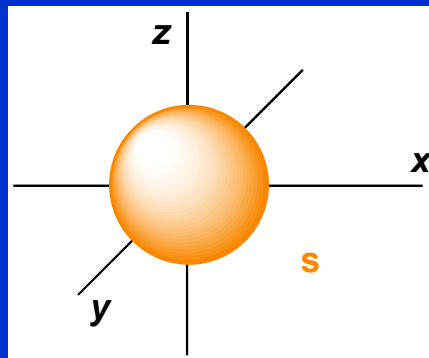
# Střed symetrie



**S** = střed symetrie *i*



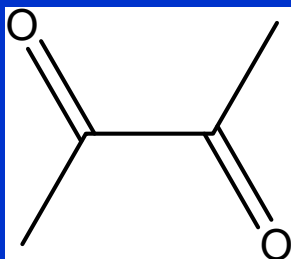
Nemá střed symetrie



## Orbitaly

s a d **mají** *i* (střed symetrie)

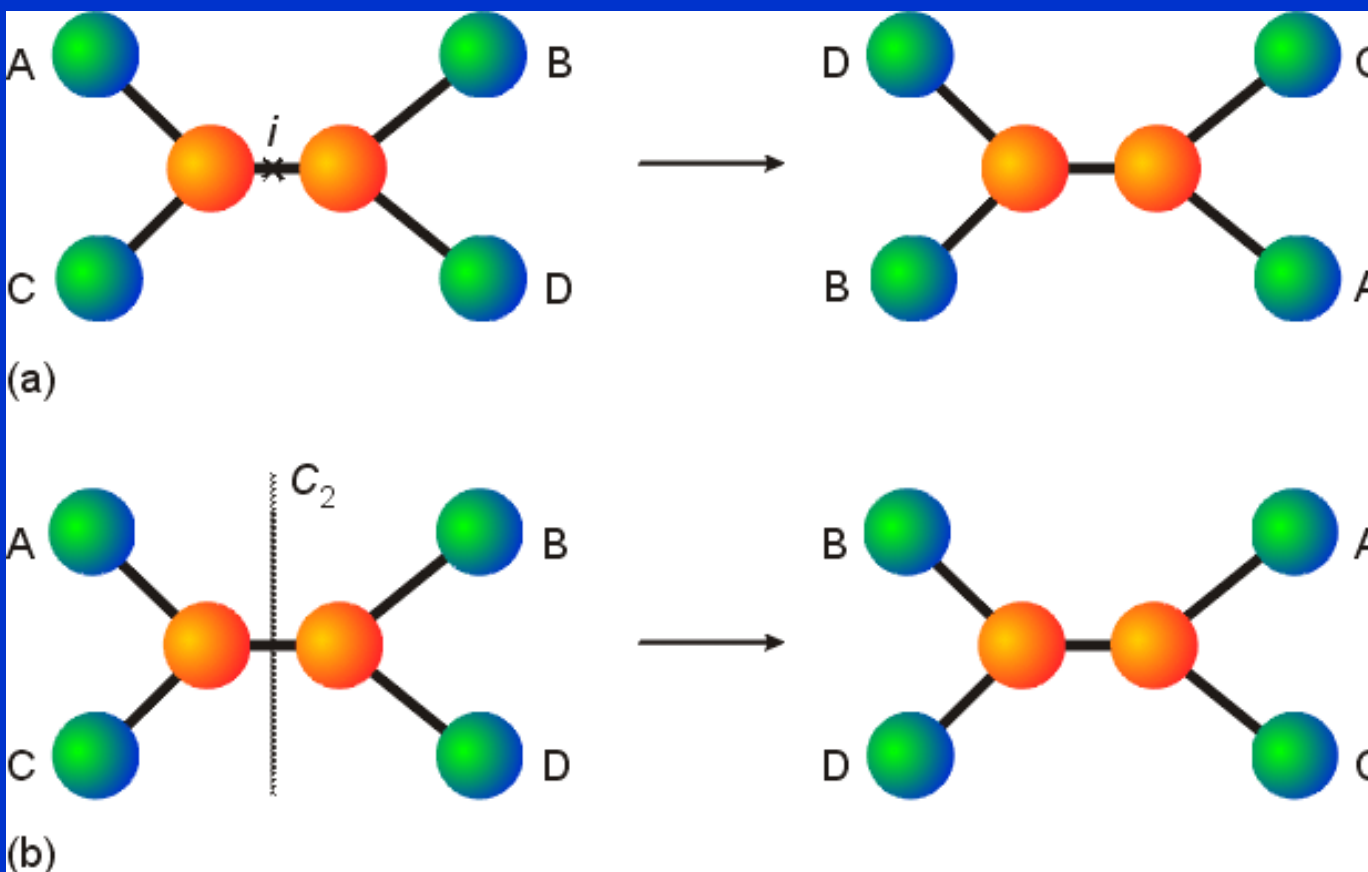
p a f **nemají** *i* (střed symetrie)



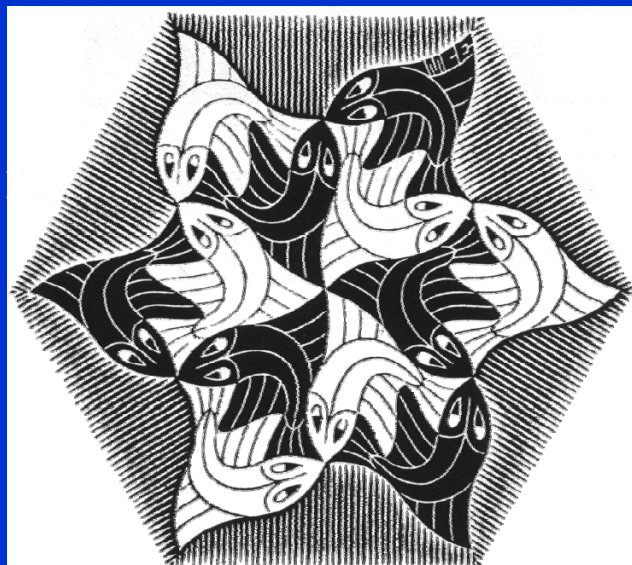
## Rotační osa $C_2$



Rotace o úhel  $360/n$  - vzniklá situace je nerozlišitelná od výchozí



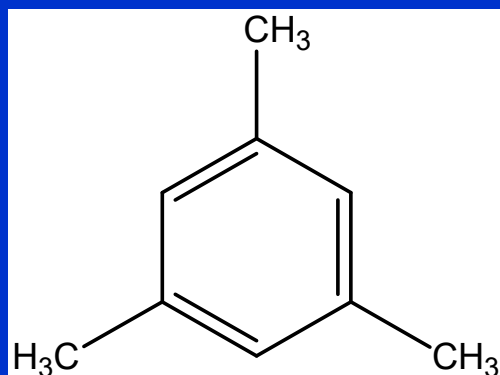
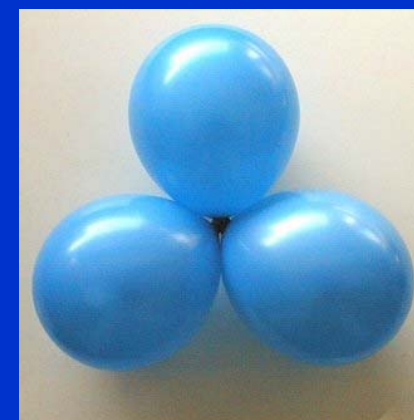
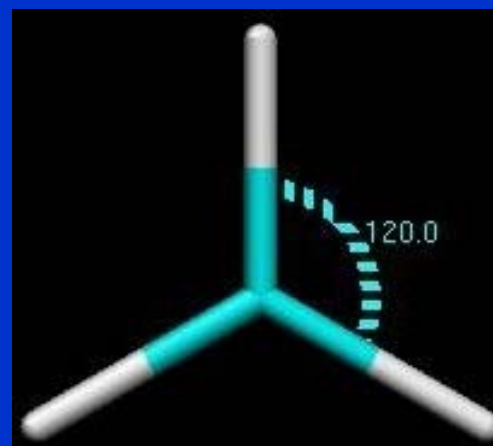
## Rotační osa $C_3$



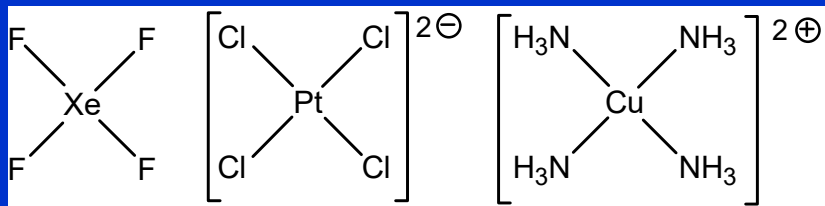
M. C. Escher

Rotace o úhel  $360/n$

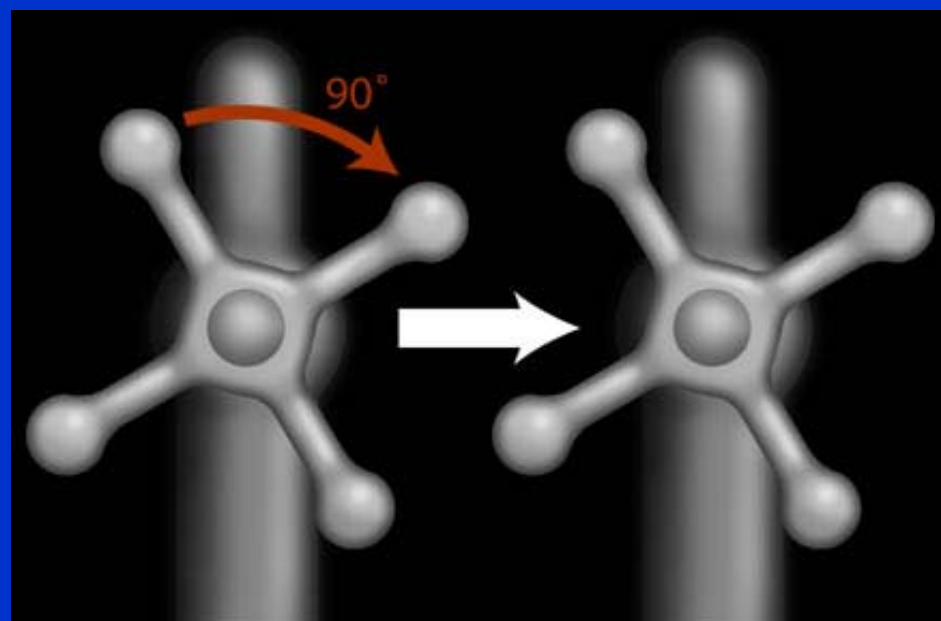
Vzniklá situace je nerozlišitelná od výchozí



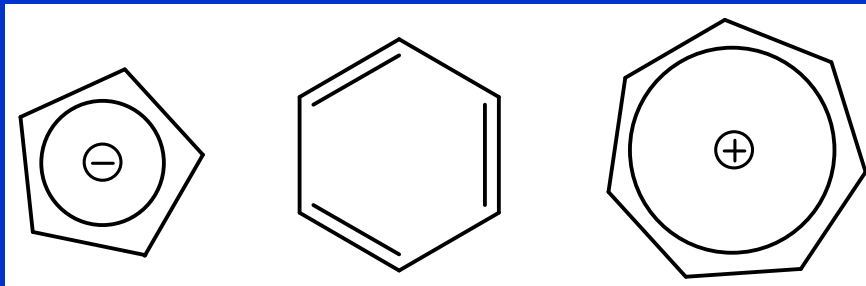
## Rotační osa $C_4$



Rotace o úhel  $360/4$ .  
Vzniklá situace je  
nerozlišitelná od výchozí

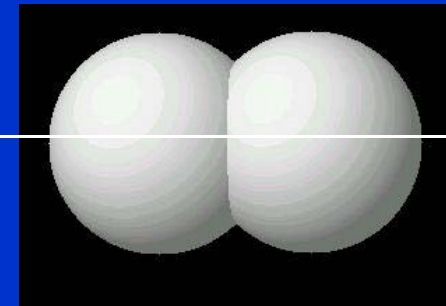


## Rotační osa $C_n$



tropylium

$C_5, C_6, C_7, \dots, C_\infty$



Lineární molekuly



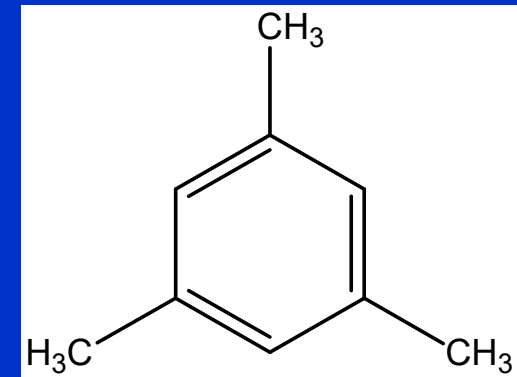
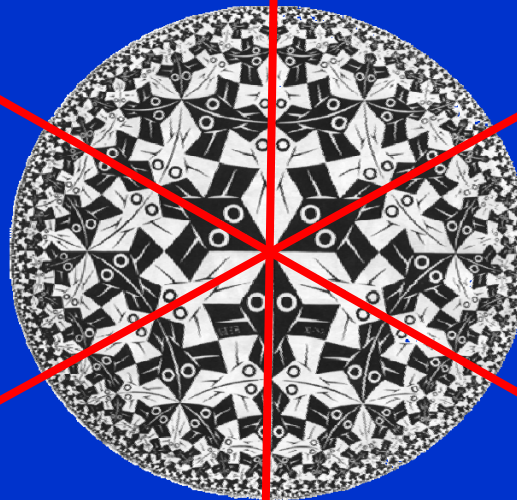
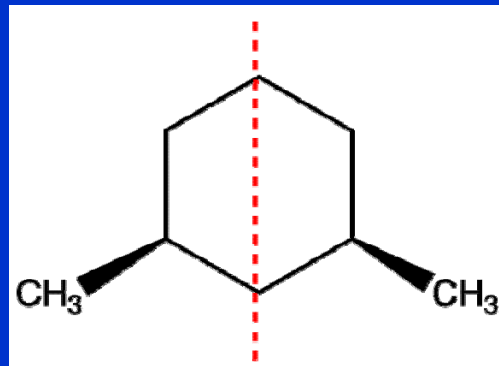
Rotace o libovolný úhel

Vzniklá situace je nerozlišitelná od výchozí

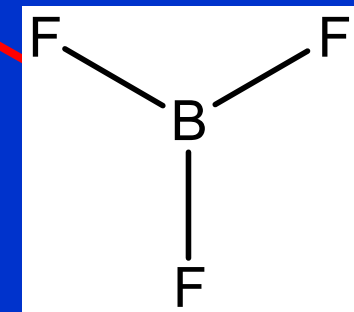
# Rovina symetrie $\sigma$



Zrcadlení přes rovinu



Vzniklá situace je  
nerozlišitelná od výchozí





## Roviny symetrie $\sigma$

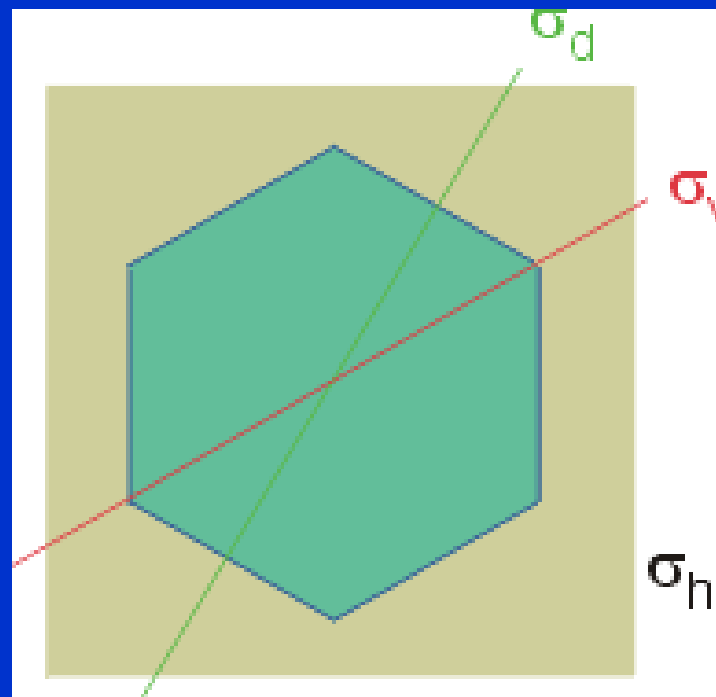
Každá planární molekula má rovinu symetrie ve které leží

$\sigma_h$  = kolmá k hlavní rotační ose

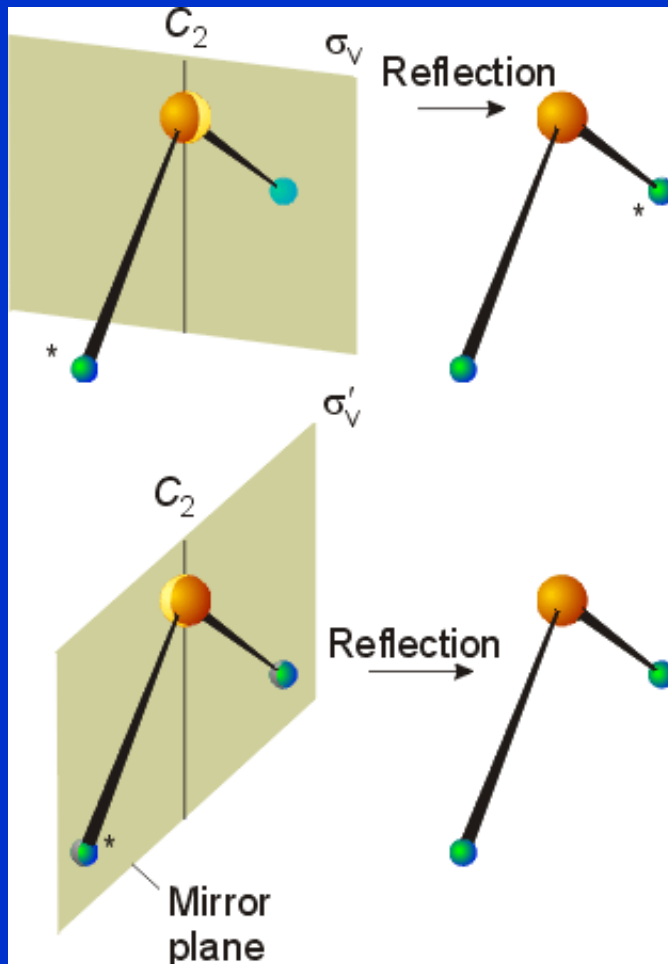
$\sigma_v$  = obsahuje hlavní rotační osu,  
protíná nejvíce atomů

$\sigma_d$  = obsahuje hlavní rotační osu,  
půlí úhly mezi  $C_2$  osami kolnými  
na hlavní rotační osu

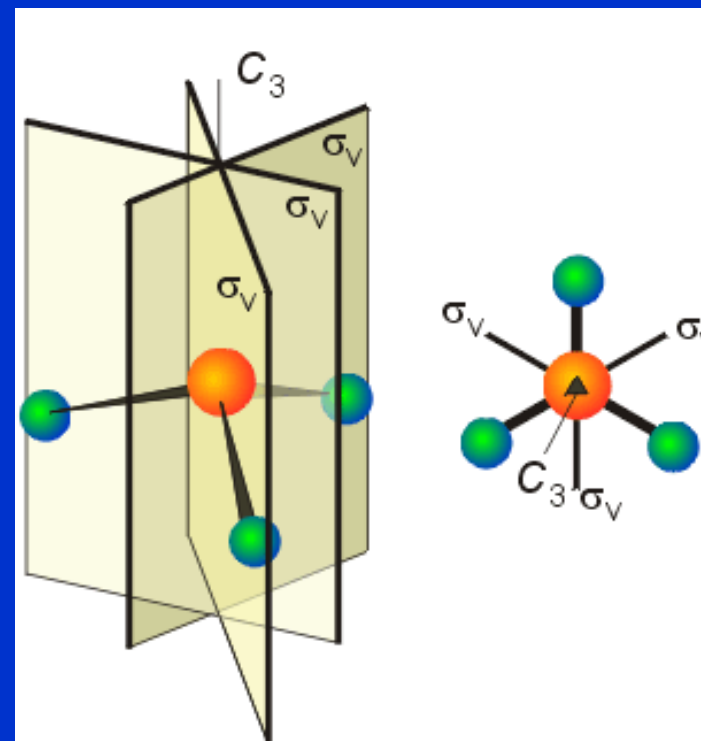
Všechny  $\sigma$  prochází počátkem



# Roviny symetrie $\sigma$



## Zrcadlení přes rovinu



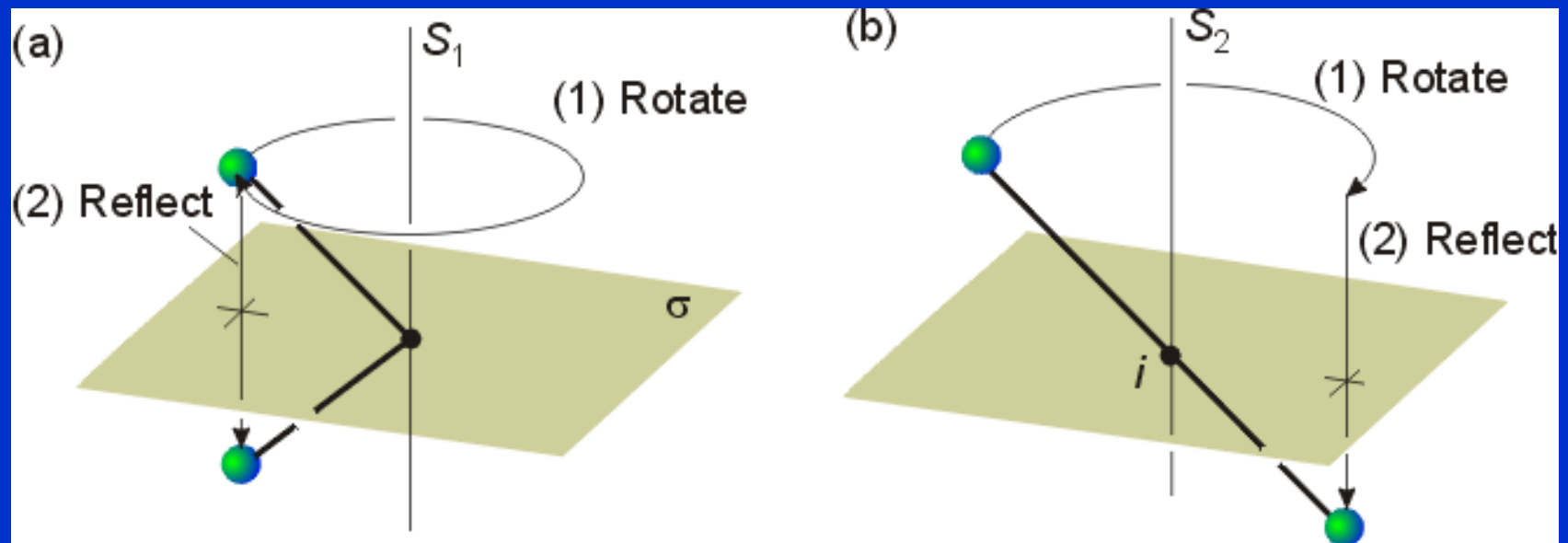
Vzniklá situace je  
nerozlišitelná od výchozí

## Zrcadlově-rotační osa $S_n$

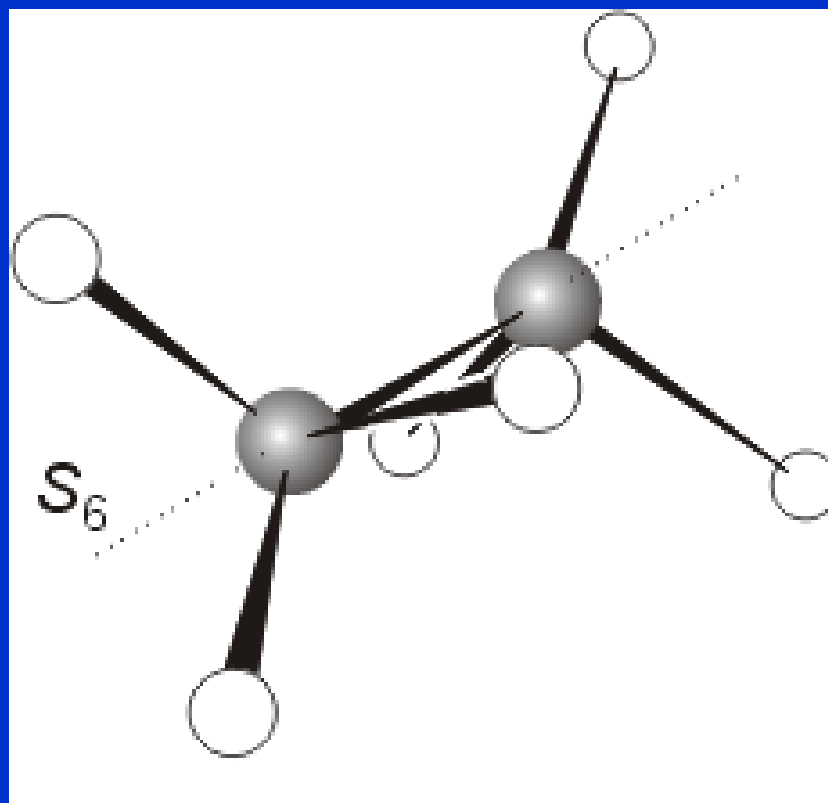
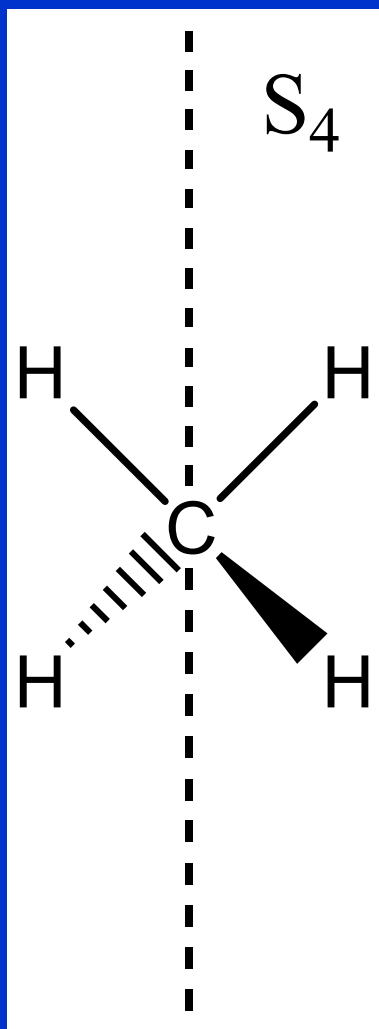
Postupné provedení dvou operací – rotace a zrcadlení

$$S_1 = C_1 \times \sigma = \sigma$$

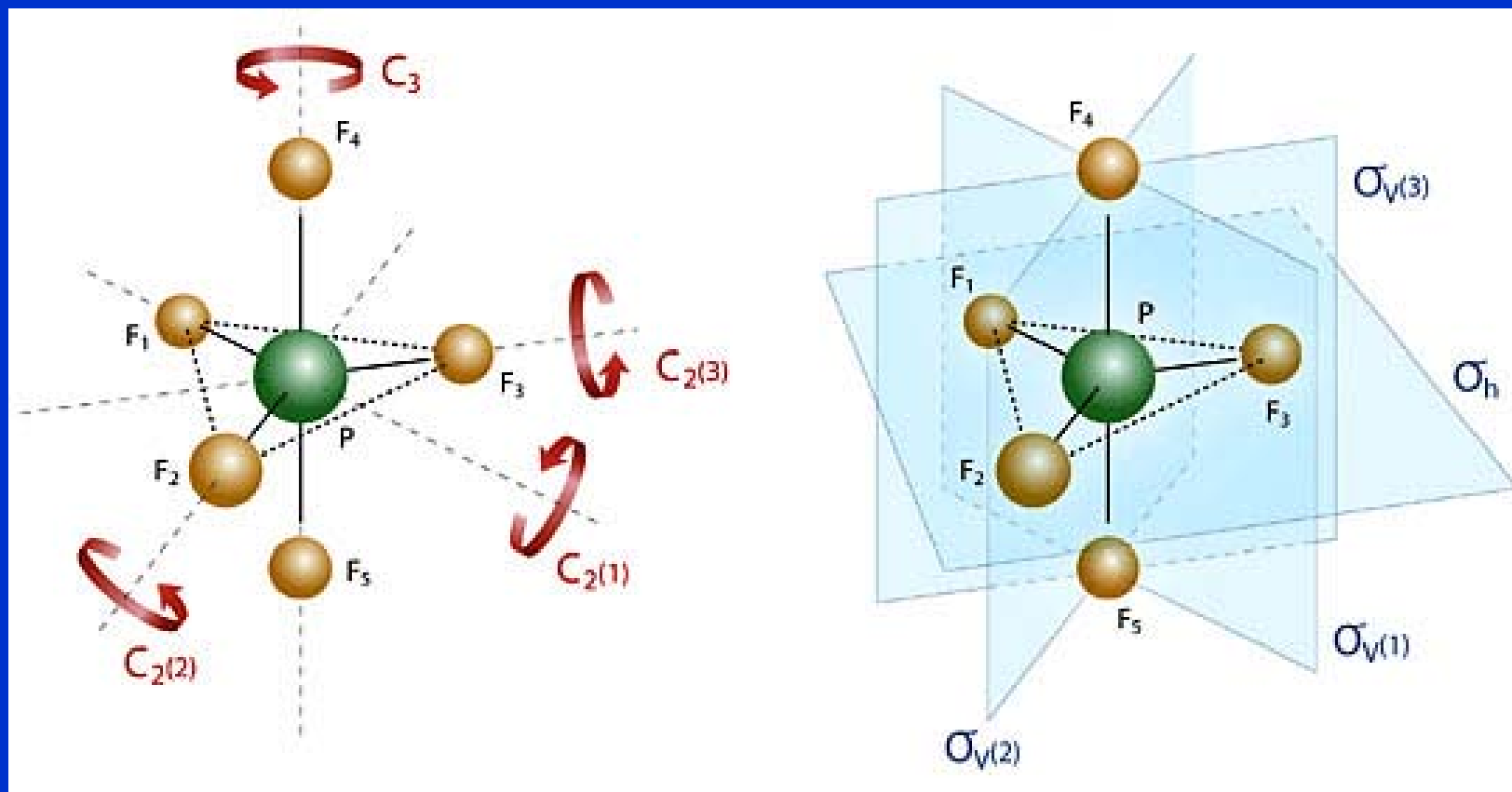
$$S_2 = C_2 \times \sigma = i$$



## Zrcadlově-rotační osa $S_n$



## Prvky symetrie v molekule



Ekvivalentní atomy = jsou zaměňovány operacemi symetrie

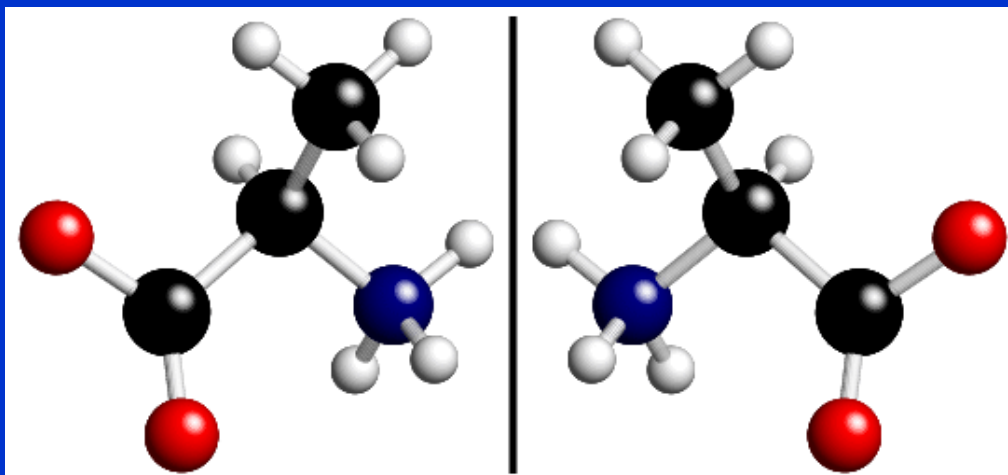


# Chiralita

Podmínka chiraloty: v molekule není přítomna  $S_n$

$$S_1 = \sigma$$

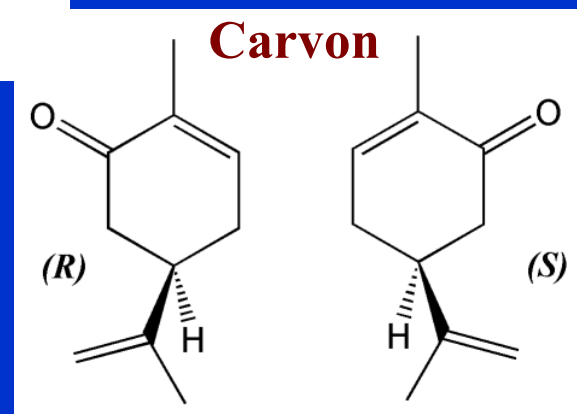
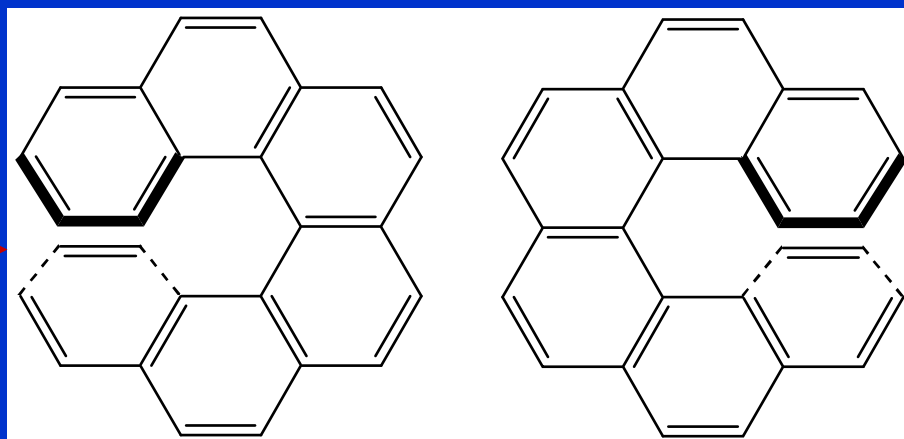
$$S_2 = i$$



Pravotočivé



$C_2$



(*R*): Máta

(*S*): Kmín

## Chiralita



**Figure 2.** The Founding Fathers. R. M. Barrer (1910–1996) (right) and R. M. Milton (1920–2000) photographed

# Thalidomide

1953 Chemie Grünenthal – Contergan

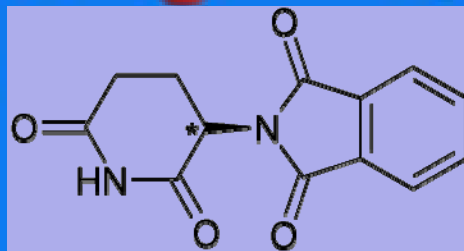
1961 stažen z trhu

(*R*)-enantiomer

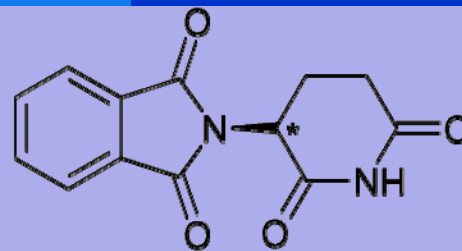
lék na ranní nevolnost

(*S*)-enantiomer

je teratogenní



R-Enantiomer



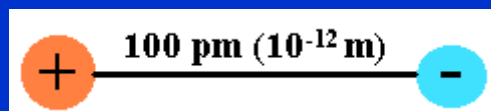
S-Enantiomer



## Dipolový moment

$$\mu = q L \quad \text{vektor [C m]}$$

$$1 \text{ D debye} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$



proton a elektron, vzdáleny 1 Å

$$\mu = q L = (1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C})(1,00 \cdot 10^{-10} \text{ m})$$

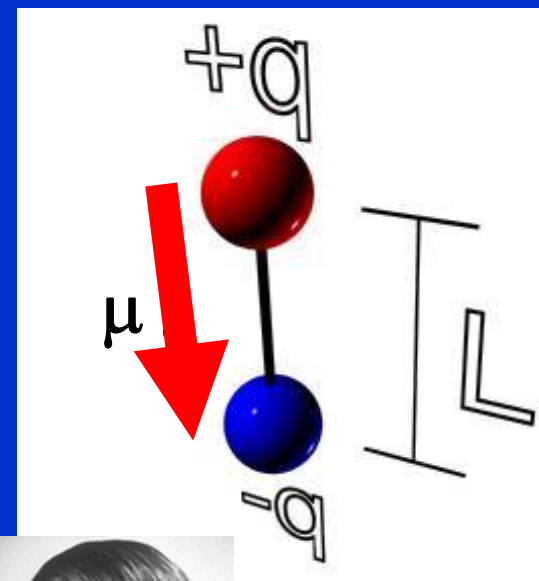
$$= 1,60 \cdot 10^{-29} \text{ C m} = \mathbf{4,80 \text{ D}}$$

dipolový moment **4,80 D**

je referenční hodnota, čisté +1 a -1

náboje vzdálené 100 pm, vazba mezi nimi

je 100% iontová



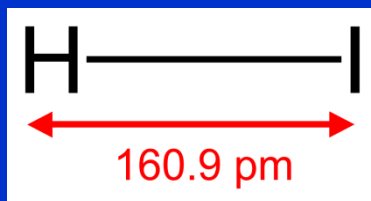
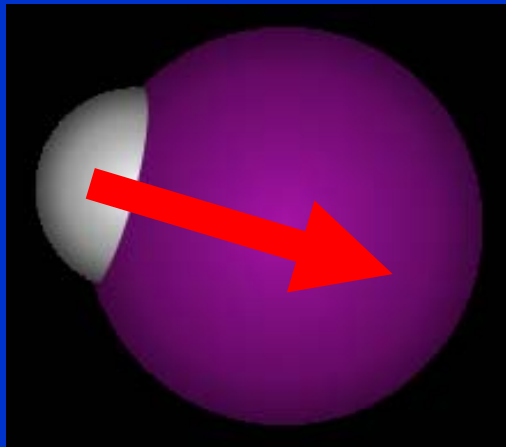
Peter Debye (1884-1966)

1936 NP za chemii

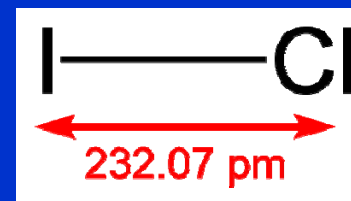
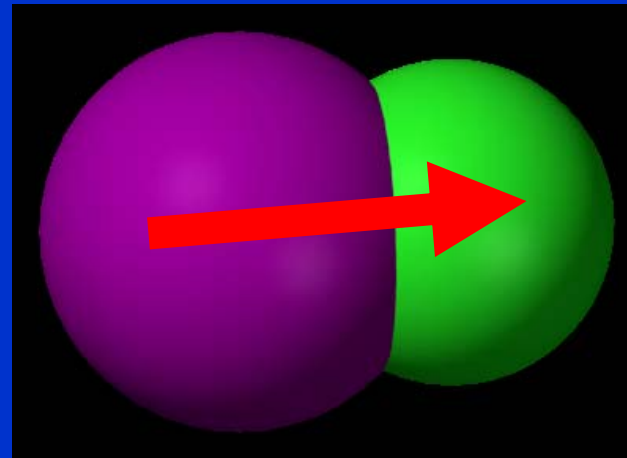
Zahřívání v MW

# Dipolové momenty diatomických molekul

H-I



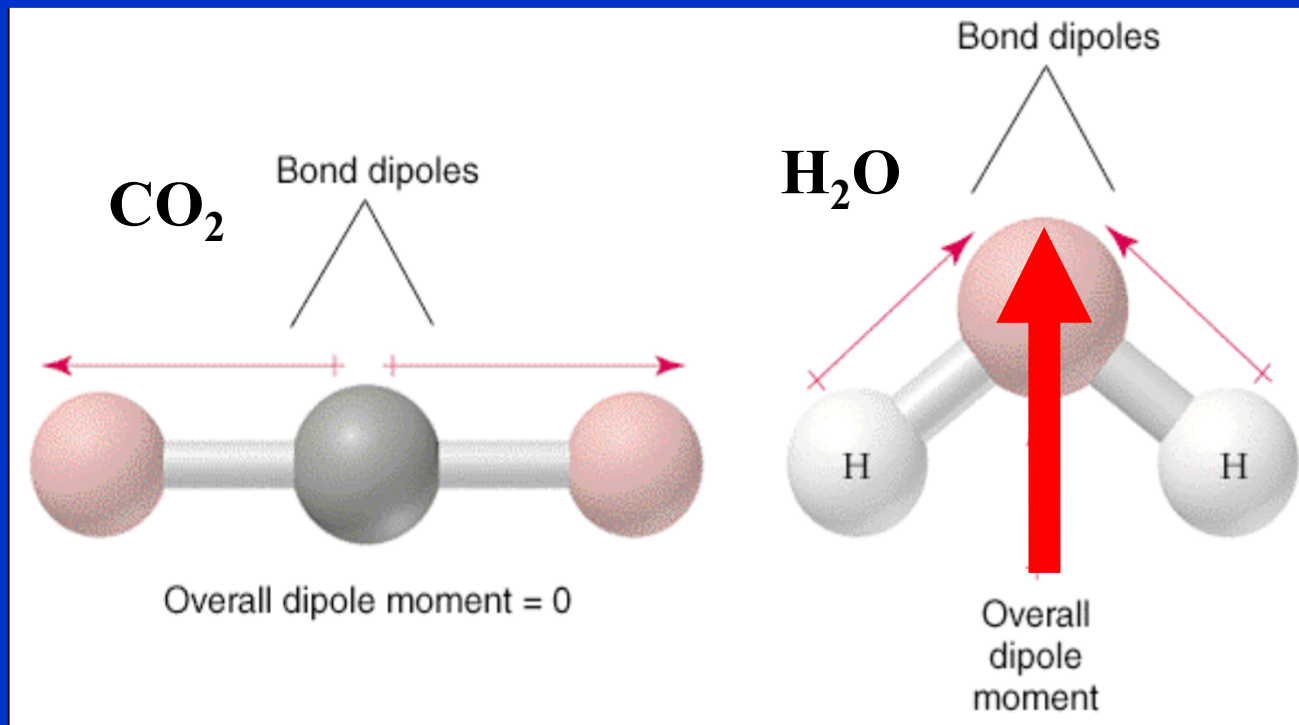
I-Cl



## Dipolový moment polyatomické molekuly

Dipolový moment molekuly = vektorový součet dipolových momentů vazeb a volných elektronových párů

Míra nerovnoměrnosti rozložení náboje v molekule



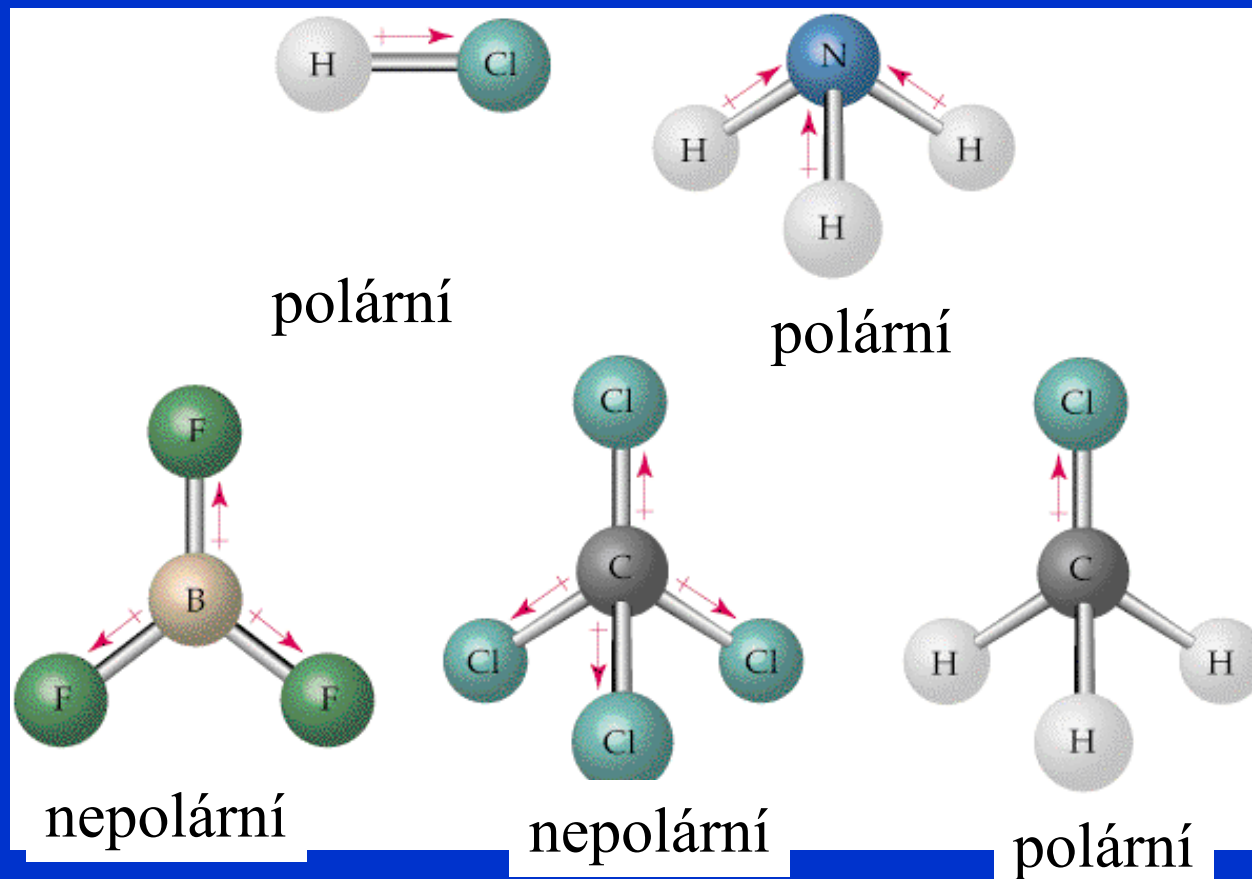
# Dipolový moment vazeb

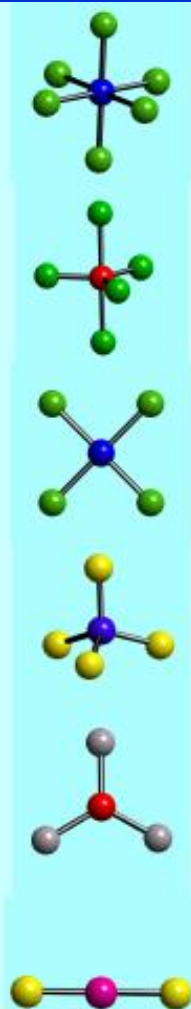
Rozdíl elektronegativit vazebných partnerů

Enlace	$\chi_A - \chi_B$	$\mu$ (D)	Enlace	$\chi_A - \chi_B$	$\mu$ (D)	Enlace	$\chi_A - \chi_B$	$\mu$ (D)
C-H	0.30	0.4	N=C		0.9	Br-P	0.68	0.36
N-H	0.87	1.31	N≡C		3.5	I-P	0.15	0
N-D		1.30	O-C	1.00	0.74	O=As		4.2
H-P	0.14	0.36	O=C		2.3	F-As	1.90	2.03
H-As	0	0.10	C-S	0.06	0.9	Cl-As	0.63	1.64
H-Sb	0.38	0.08	C=S		2.6	Br-As	0.54	1.27
O-H	1.30	1.51	C-Se	0.02	0.8	I-As	0.01	0.78
O-D		1.50	C-Te	0.49	0.6	Cl-Sb	1.01	0.78
S-H	0.24	0.68	F-C	1.60	1.41	Br-Sb	0.92	1.9
F-H	1.90	1.94	Cl-C	0.33	1.46	I-Sb	0.39	0.8
Cl-H	0.63	1.08	Br-C	0.24	1.38	O=S		2.8
Cl-D		1.09	C-I	0.29	1.19	Cl-S	0.39	0.7
Br-H	0.54	0.78	O-N	0.43	0.3	O-Cl	0.67	0.7
I-H	0.01	0.38	O=N		2.0	F-Cl	1.27	0.88
C-C	0	0	F-N	1.03	0.17	F-Br	1.36	1.3
C=C		0	O=P		2.7	Cl-Br	0.09	0.57
C≡C		0	S=P		3.1	Br-I	0.53	1.2
N-C	0.57	0.22	Cl-P	0.77	0.81			

# Dipolové momenty polyatomických molekul

**Polární molekula** = celkový dipol musí ležet ve všech prvcích symetrie





$\mu = 0$

<b>AB<sub>n</sub>E<sub>m</sub></b>	<b>Bodová grupa</b>	<b><math>\mu</math></b>	<b>Molekula</b>
AB <sub>2</sub>	D <sub>∞h</sub>	0	CO <sub>2</sub> , BeCl <sub>2</sub> (g), ZnX <sub>2</sub>
AB <sub>3</sub>	D <sub>3h</sub>	0	BX <sub>3</sub> , GaI <sub>3</sub> , In(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
AB <sub>2</sub> E	C <sub>2v</sub>	finito	SnX <sub>2</sub> , PbX <sub>2</sub>
AB <sub>4</sub>	T <sub>d</sub>	0	CX <sub>4</sub> , SiX <sub>4</sub> , ThX <sub>4</sub>
AB <sub>3</sub> E	C <sub>3v</sub>	finito	NH <sub>3</sub> , NX <sub>3</sub> , PX <sub>3</sub>
AB <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub>	finito	H <sub>2</sub> O, SeX <sub>2</sub> , TeX <sub>2</sub>
AB <sub>5</sub>	D <sub>3h</sub>	0	PF <sub>5</sub> , PCl <sub>5</sub> (g), NbCl <sub>5</sub> (g)
AB <sub>4</sub> E	C <sub>2v</sub>	finito	SF <sub>4</sub> , SeF <sub>4</sub>
AB <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub>	finito	ClF <sub>3</sub> , BrF <sub>3</sub>
AB <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	D <sub>∞h</sub>	0	XeF <sub>2</sub>
AB <sub>6</sub>	O <sub>h</sub>	0	SF <sub>6</sub> , SeF <sub>6</sub> , MoF <sub>6</sub>
AB <sub>5</sub> E	C <sub>4v</sub>	finito	ClF <sub>5</sub> , BrF <sub>5</sub> , IF <sub>5</sub>
AB <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	D <sub>4h</sub>	0	XeF <sub>4</sub>
AB <sub>7</sub>	D <sub>5h</sub>	0	IF <sub>7</sub>



$\mu \neq 0$