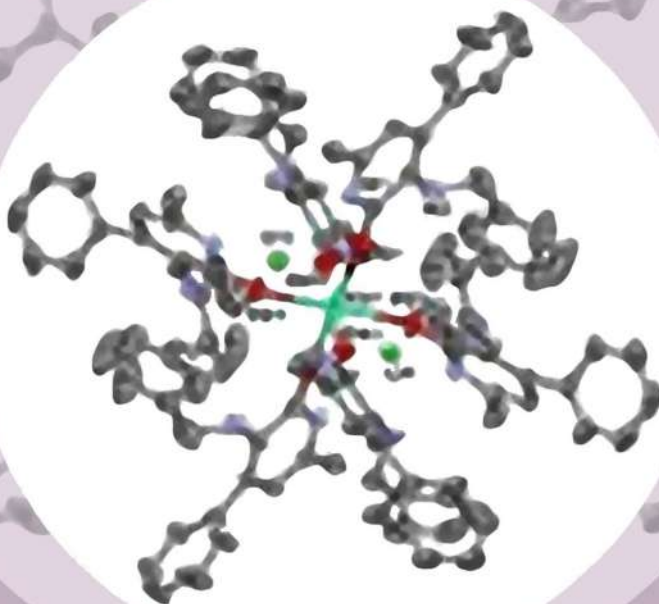


И.В. Кулаков

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

**Учебное пособие
для студентов, обучающихся по направлению
подготовки бакалавров 04.03.01 «Химия»**



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Ф.М. ДОСТОЕВСКОГО

И.В. Кулаков

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Учебное пособие

*для студентов, обучающихся по направлению
подготовки бакалавров 04.03.01 «Химия»*



2018

УДК 544
ББК 24.5я73
К900

Рецензенты:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
ННХ СО РАН им. Н.Н. Ворожцова, НГУ Ю.В. Гатилов,
кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры
химической технологии ОмГУ им. Ф. М. Достоевского,
ИППУ СО РАН Р.М. Мироненко

Кулаков, И. В.

К900 Строение вещества : учебное пособие для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 04.03.01 «Химия» / И. В. Кулаков. – Омск : Изд-во Ом. гос. ун-та, 2018. – 172 с.

ISBN 978-5-7779-2314-1

Изложены современные представления о строении атомов и молекул, природе химической связи; показаны основные этапы и теории о геометрическом и электронном строении молекул, их описания; представлены данные о строении и конформациях циклоалканов, общие представления о конформационном анализе; приводятся характеристики физических свойств (например, электрический дипольный момент) молекул, их энергетических состояний и, что очень важно, приводятся некоторые инструментальные методы получения информации о структуре и пространственном строении соединений.

Полностью отражена программа курса обязательной дисциплины вариативной части основной профессиональной образовательной программы 04.03.01 «Химия», уровень – бакалавриат.

Для студентов химического факультета направления подготовки бакалавров 04.03.01 «Химия».

**УДК 544
ББК 24.5я73**

* * *

Учебное издание

Кулаков Иван Вячеславович

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Учебное пособие

*для студентов, обучающихся по направлению
подготовки бакалавров 04.03.01 «Химия»*

Редактор *А.Н. Волинкина*

Технический редактор *Е.В. Лозовая*

Дизайн обложки *З.Н. Образова*

Подписано в печать 29.12.2018. Формат бумаги 60х84 1/16.

Печ. л. 11,0. Усл. печ. л. 10,0. Уч.-изд. л. 11,1. Тираж 50 экз. Заказ 348.

*Издательство Омского государственного университета. 644077, Омск, пр. Мира, 55а
Отпечатано на полиграфической базе ОмГУ. 644077, Омск, пр. Мира, 55а*

ISBN 978-5-7779-2314-1

© Кулаков И. В., 2018

© ФГБОУ ВО «ОмГУ

им. Ф.М. Достоевского», 2018

Содержание

Введение	5
Глава I. СТРОЕНИЕ АТОМА И МОЛЕКУЛ. ОСНОВНЫЕ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ И ИХ ОПИСАНИЯ	7
1.1. Строение атома	7
1.2. Строение молекул и химическая связь	23
1.3. Основные характеристики химической связи	37
1.4. Классическая модель молекулы	43
1.4.1. Координаты атомов (ядер) молекулы	44
1.4.2. Равновесная геометрическая конфигурация молекулы	45
1.4.3. Межъядерные расстояния, валентные углы, углы внутреннего вращения	46
1.4.4. Закономерности в геометрической конфигурации молекул	49
1.4.5. Закономерности в равновесных значениях длин связей	50
1.4.6. Закономерности в валентных углах	51
1.4.7. Закономерности в углах внутреннего вращения, конформеры	52
1.4.8. Внутреннее вращение в 1,2-дихлорэтано	56
1.5. Симметрия молекул. Операции симметрии	58
1.6. Теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей (теория Гиллеспи)	64
1.7. Теория напряжения Байера. Факторы, влияющие на устойчивость конформаций	83
Глава II. КОНФОРМАЦИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ	91
2.1. Малые циклы	91
2.2. Обычные циклы	92
2.3. Средние циклы	99
Глава III. ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ	102
3.1. Межмолекулярное взаимодействие	102
3.2. Некоторые сведения о строении конденсированных фаз	104
3.2.1. Структура жидкостей	104

3.2.2. Строение жидкой воды	105
3.2.3. Жидкие кристаллы	106
3.2.4. Аморфное состояние	108
3.3. Электрические свойства молекул	110
3.3.1. Электрический дипольный момент в классической теории	111
3.3.2. Полярные и неполярные молекулы. Дипольный момент и симметрия молекул	113
3.3.3. Дипольный момент и изомерия молекул	117
3.3.4. Поляризуемость молекулы	118
3.3.5. Методы определения дипольных моментов	119
3.4. Электронно-колебательно-вращательные состояния молекул	127
3.4.1. Спектральные области	130
3.4.2. Двухатомная молекула как жесткий ротатор	134
3.4.3. Нежесткий ротатор	136
3.4.4. Колебательные состояния. Гармонический осциллятор	139
3.4.5. Ангармонический осциллятор	142
Глава IV. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ	146
4.1. Электронографический метод изучения строения вещества	147
4.2. Рентгеноструктурный анализ как один из современных методов изучения пространственного строения веществ	152
4.2.1. Физическая основа рентгеноструктурного анализа	153
4.2.2. Методы рентгеновской съёмки кристаллов	156
4.2.3. Применение рентгеноструктурного анализа	157
4.2.4. Кембриджский банк структурных данных	159
4.2.5. Пример описания некоторых экспериментальных данных РСА	160
4.3. Применение метода ЯМР-спектроскопии в установлении структуры веществ	165
4.3.1. Введение в теорию ЯМР	165
4.3.2. Основные характеристики спектров ^1H ЯМР	168
Список рекомендуемой литературы	172

Введение

В настоящее время дисциплина «Строение вещества» выделена в самостоятельную отрасль знаний со своим математическим аппаратом и научной методологией.

Основная цель представленного учебного пособия «Строение вещества» состоит в усвоении студентами современных представлений о строении атомов и молекул, природе химической связи; основных этапов и теорий о геометрическом и электронном строении молекул, конформационном анализе, характеристиках физических свойств (например, электрический дипольный момент) молекул, их энергетических состояний. Приводятся некоторые инструментальные методы получения информации о структуре и пространственном строении соединений. Знание этого раздела современной химии необходимо для подготовки и формирования у студентов компетенций в области органической химии и физических методов исследования.

Книга разделена на четыре главы: I. Строение атома и молекул. Основные теории строения молекул и их описания; II. Конформация и классификация циклоалканов; III. Основные физические свойства и энергетические состояния молекул; IV. Инструментальные методы установления основных характеристик химической связи и строения молекул, в которых полностью отражена программа курса обязательной дисциплины ОПОП 04.03.01 «Химия».

При изложении методов структурного исследования в качестве основополагающего метода приводится теория метода газовой электронографии. Метод электронографии, использующий дифракцию электронов, наиболее ясно показывает, как, используя волновые свойства материальных частиц, довольно простую в оформлении аппаратуру и математическую обработку, можно установить некоторые характеристики химической связи. Описан и самый полный и точный метод прямого установления пространственной структуры соединений – метод рентгеноструктурного

анализа (РСА). Приведены конкретные примеры и описания рентгеноструктурных экспериментов исследованных кристаллов.

Таким образом, представленное учебное пособие «Строение вещества» предназначено для формирования у студентов следующих умений и навыков: ознакомление с терминологией, основными понятиями и принципами дисциплины, необходимыми для работы в области структурной химии, спектроскопии и смежных областях; умение предсказывать и описывать геометрическую конфигурацию органических и неорганических молекул; иметь представление о прямых методах физического исследования применительно к ЯМР-спектроскопии.

Автор выражает глубокую признательность ведущему научному сотруднику Центра спектральных исследований ФБГУН НИОХ СО РАН им. Н. Н. Ворожцова, доктору химических наук Юрию Васильевичу Гатилову за проведенные рентгеноструктурные исследования кристаллов, за ценные советы и сделанные пояснения и замечания по учебному пособию.

Глава I

СТРОЕНИЕ АТОМА И МОЛЕКУЛ. ОСНОВНЫЕ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ И ИХ ОПИСАНИЯ



1.1. Строение атома

Мир, в котором мы живем, весьма сложен и очень многообразен. Издавна человек стремился познать окружающий его мир. Исследования шли в трех направлениях:

- поиск элементарных составляющих, из которых образована вся окружающая материя;
- изучение сил, связывающих элементарные составляющие материи;
- описание движения частиц под действием известных сил.

У философов Древней Греции существовало два противоположных взгляда на природу материи. Сторонники одной школы (Демокрит, Эпикур) утверждали, что нет ничего, кроме атомов и пустоты, в которой движутся атомы. Они рассматривали атомы как мельчайшие неделимые частицы, вечные и неизменные, пребывающие в постоянном движении и различающиеся формой и величиной. Сторонники другого направления (Аристотель и его последователи) придерживались прямо противоположной точки зрения. Они считали, что вещество можно делить бесконечно. Вещество считалось непрерывным континуумом. Атомизм Демокрита оказал сильнейшее влияние на физику и химию XIX столетия. Атом Демокрита был неким аналогом точечной массы ньютоновской механики. Он же был в основе классической термодинамики.

Сегодня мы знаем, что мельчайшие частицы вещества, сохраняющие его химические свойства, – это молекулы и атомы. Однако мы также знаем, что атомы в свою очередь имеют сложную структуру и состоят из атомного ядра и электронов. Атомные

ядра состоят из нуклонов – нейтронов и протонов. Нуклоны в свою очередь состоят из кварков. Оказывается довольно трудно отказать от употребления терминов, освященных традицией. Из чего состоит протон или нейтрон? Можно ли разделить электрон на составные части? Что такое фотон? Какова его структура? Из каких частей он состоит? Но разделить нуклоны на составляющие их кварки уже нельзя. Что вовсе не означает, что кварки «элементарны». Понятие элементарности объекта в значительной мере определяется уровнем наших знаний. Поэтому привычное для нас утверждение «состоит из...» на субкварковом уровне может оказаться лишенным смысла. Слово «делимость» утратило свой смысл. Если сравнивать результаты, полученные в физике частиц, с идеями древних философов, то наиболее адекватной оказывается философия Платона. По его мнению, деление приводит к различным математическим формам – правильным пространственным структурам, определяемым их симметрией и треугольниками из которых они состоят. Сами по себе эти формы еще не вещество, но вещество состоит из этих форм. Например, для Земли характерной формой является куб, для огня тетраэдр. Частицы современной физики являются представлениями групп симметрии и в этом смысле они напоминают симметричные структуры платоновской философии. Понимание этого сформировалось в процессе изучения физики субатомных явлений.

Последним известным в настоящее время пределом делимости вещества являются элементарные частицы – протоны, нейтроны, электроны и др. За последние 50–60 лет благодаря появлению мощных ускорителей и тщательному исследованию состава космических лучей стало известно около 200 видов элементарных частиц и рассматривается вопрос об их строении, в связи с чем вместо термина «элементарные частицы» иногда пользуются выражением «фундаментальные частицы».

Элементарная частица – собирательный термин, относящийся к микрообъектам в субъядерном масштабе, которые невозможно расщепить на составные части.

Фундаментальная частица – бесструктурная элементарная частица, которую до настоящего времени не удалось описать как составную. В настоящее время термин применяется преимуще-

ственно для лептонов и кварков (по 6 частиц каждого рода вместе с античастицами составляют набор из 24 фундаментальных частиц) в совокупности с калибровочными бозонами (частицами-переносчиками фундаментальных взаимодействий).

Классификация.

1. По величине спина.

Все элементарные частицы делятся на два класса:

– бозоны – частицы с целым спином (например, фотон, глюон, мезоны, бозон Хиггса);

– фермионы – частицы с полуцелым спином (например, электрон, протон, нейтрон, нейтрино);

2. По видам взаимодействий.

Элементарные частицы делятся на следующие группы:

- составные частицы:

– адроны – частицы, участвующие во всех видах фундаментальных взаимодействий. Они состоят из кварков и подразделяются, в свою очередь, на:

– мезоны – адроны с целым спином, т. е. являющиеся бозонами;

– барионы – адроны с полуцелым спином, т. е. фермионы. К ним, в частности, относятся частицы, составляющие ядро атома, – протон и нейтрон.

- фундаментальные (бесструктурные) частицы:

– лептоны – фермионы, которые имеют вид точечных частиц (т. е. не состоящих ни из чего) вплоть до масштабов порядка 10^{-18} м. Не участвуют в сильных взаимодействиях. Участие в электромагнитных взаимодействиях экспериментально наблюдалось только для заряженных лептонов (электроны, мюоны, тау-лептоны) и не наблюдалось для нейтрино. Известны 6 типов лептонов;

– кварки – дробнозаряженные частицы, входящие в состав адронов. В свободном состоянии не наблюдались (для объяснения отсутствия таких наблюдений предложен механизм конфайнмента). Как и лептоны, делятся на 6 типов и считаются бесструктурными, однако в отличие от лептонов участвуют в сильном взаимодействии;

– калибровочные бозоны – частицы, посредством обмена которыми осуществляются взаимодействия:

- фотон – частица, переносящая электромагнитное взаимодействие;
- восемь глюонов – частиц, переносящих сильное взаимодействие;
- три промежуточных векторных бозона W^+ , W^- и Z^0 , переносящие слабое взаимодействие;
- гравитон – гипотетическая частица, переносящая гравитационное взаимодействие. Существование гравитонов, хотя пока не доказано экспериментально в связи со слабостью гравитационного взаимодействия, считается вполне вероятным; однако гравитон не входит в Стандартную модель элементарных частиц.

Адроны и лептоны образуют вещество. Калибровочные бозоны – это кванты разных типов взаимодействий.

Кроме того, в Стандартной модели с необходимостью присутствует хиггсовский бозон, первые экспериментальные указания на существование которого появились в 2012 г.

Следует иметь в виду, что некоторые элементарные частицы (электрон, фотон, кварки и т. д.) на данный момент считаются бесструктурными и рассматриваются как первичные фундаментальные частицы. Другие элементарные частицы (так называемые составные частицы – протон, нейтрон и т. д.) имеют сложную внутреннюю структуру, но по современным представлениям разделить их на части невозможно.

Строение и поведение элементарных частиц изучается физической элементарных частиц.

Атомами называют наиболее простые электрически нейтральные системы, состоящие из элементарных частиц. Более сложные системы – молекулы – состоят из нескольких атомов. Химикам приходится иметь дело с атомами, образующими вещества, – атомами химических элементов; они представляют наименьшие частицы химических элементов, являющиеся носителями их химических свойств.

Каждому химическому элементу соответствует совокупность определенных атомов. Атом состоит из положительного заряженного ядра, содержащего протоны и нейтроны, и движущихся вокруг ядра отрицательно заряженных электронов. (Существуют

атомы, образованные из позитрона и электрона (позитроний), из протона и мезона (мезоатомы) и др. Время жизни этих атомов составляет менее миллионной доли секунды.)

Атомы элементов характеризуются атомной массой. За единицу атомной массы принята $1/12$ часть атома углерода – ^{12}C). Эту единицу называют углеродной единицей.

Ядро занимает очень небольшую часть всего объема атома. Однако при этом почти вся масса атома сосредоточена в его ядре, и поэтому плотность ядра чрезвычайно велика. Ядро состоит из протонов и нейтронов, которые вместе взятые имеют название – нуклоны. Протон – устойчивая элементарная частица с массой, близкой к углеродной единице. Заряд протона равен заряду электрона, но имеет обратный знак. Если заряд электрона принять за -1 , то заряд протона равен $+1$. Протон – это атом водорода, лишенный электрона. Нейтрон – нейтральная элементарная частица, масса нейтрона приблизительно равна массе протона. Число нуклонов в ядре определяет массу атома и называется массовым числом. Зависимость между числом протонов Z , числом нейтронов N и массовым числом атома A выражается уравнением: $A = Z + N$. Количество электронов в атоме равно количеству протонов в его ядре, поэтому заряд электронной оболочки компенсирует положительный заряд ядра.

При удалении одного или нескольких электронов от атома образуется положительный ион, при присоединении электрона – отрицательный ион.

Многие из атомов устойчивы, они могут существовать сколько угодно долго. Известно, однако, и большое число радиоактивных атомов, которые спустя некоторое время превращаются в другие атомы в результате изменений, происходящих в ядре.

Число электронов в атоме, а следовательно, положительный заряд ядра определяет поведение атомов в химических реакциях.

Химический элемент – это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. Заряд ядра определяет положение элемента в периодической системе Д. И. Менделеева: порядковый номер элемента в периодической системе равен заряду ядра атома элемента (выраженному в единицах элементарного электрического заряда).

Идея о том, что все тела состоят из предельно малых и далее неделимых частиц – атомов, широко обсуждалась еще до нашей эры древнегреческими философами. Современное представление об атомах как мельчайших частицах химических элементов, способных связываться в более крупные частицы – молекулы, из которых состоят вещества, было впервые высказано М.В. Ломоносовым в 1741 г. в работе «Элементы математической химии»; эти взгляды он пропагандировал на протяжении всей своей научной деятельности. Современники не обратили должного внимания на работы М. В. Ломоносова, хотя они были опубликованы в изданиях Петербургской академии наук, получаемых всеми крупными библиотеками того времени. В начале XIX в. Дальтон (Англия) использовал менее совершенные представления об атомно-молекулярном строении вещества (в частности, в отличие от М. В. Ломоносова он не допускал возможности образования молекул из одинаковых атомов) для объяснения соотношений, в которых вещества вступают в реакции друг с другом (эти данные во времена М. В. Ломоносова не были известны). Дальтон ввел представление об относительных массах атомов (атомных весах) и указал на необходимость точного определения этих величин. Работы Дальтона спустя несколько лет после их опубликования привлекли внимание большого числа исследователей; с этого времени началось широкое использование атомно-молекулярных представлений в химии и физике.

Число Авогадро – физическая величина, численно равная количеству специфицированных структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов или любых других частиц) в 1 моле вещества. Определяется как количество атомов в 12 граммах (точно) чистого изотопа углерода-12. Обозначается обычно как N_A (или N_0).

Значение числа Авогадро, рекомендованное CODATA (*Committee on Data for Science and Technology* – Комитет по данным для науки и техники) в 2010 г., составляло:

$$N_A = 6,022\,141\,29(27) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Значение числа Авогадро, рекомендованное CODATA в 2014 г.:

$$N_A = 6,022\,140\,857(74) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Эта величина, выражающая отношение массы грамма к $1/12$ массы атома C^{12} , является одной из наиболее важных в химии и физике универсальных постоянных; она не зависит от природы вещества и его агрегатного состояния.

Число Авогадро может быть найдено различными, совершенно независимыми друг от друга способами, которых в настоящее время известно более 60.

Мы разберем один из наиболее наглядных способов и один из наиболее точных.

1. При распаде некоторых радиоактивных элементов испускаются α -частицы – ядра атомов гелия. Встречая на своем пути какое-либо вещество, они тормозятся в нем и, присоединяя к себе два электрона, превращаются в атомы гелия. Количество выделяющегося при этом гелия невелико, но его можно определить при помощи микрометодов. Так, было найдено, что из 1 г радия (содержащего продукты распада) образуется 159 мм^3 гелия в год или $5,03 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3$ He в секунду.

α -Частица, из которой образуется атом гелия, обладает энергией, достаточной для того, чтобы произвести эффект, видимый глазом. Например, при попадании α -частицы на экран, покрытый сульфидом цинка, наблюдается вспышка света (сцинтилляция), которую можно увидеть в лупу; это используется для счета α -частиц. Имеются и другие способы наблюдения и счета α -частиц. Таким образом, можно сосчитать, сколько α -частиц испускается очень малым, но строго определенным количеством радиоактивного вещества. Поскольку каждая α -частица превращается в атом гелия, из этих данных можно рассчитать, сколько атомов гелия получается из 1 г радиоактивного препарата, а зная объем образовавшегося гелия, легко найти число атомов, содержащихся в $22,4 \text{ л}$ гелия, измеренного при нормальных условиях. Молекула гелия одноатомна, и количество атомов в грам-молекулярном объеме этого газа равно числу молекул – числу Авогадро. Такие измерения впервые были произведены Резерфордом с сотрудниками в 1911 г. Они нашли $N_A = 6,1 \cdot 10^{23}$, что довольно близко к установленному в настоящее время значению.

2. Число Авогадро может быть также найдено с помощью величины заряда электрона – фундаментальной константы, знание которой необходимо для теории строения вещества.

Точное определение заряда электрона было впервые осуществлено в 1909–1914 гг. Милликеном (США).

Число Авогадро огромно. Представим, что мы собрали число горошин, равное числу Авогадро. Если принять объем горошины равным $0,3 \text{ см}^3$, то такое число горошин займет объем $0,3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 1,8 \cdot 10^{23} \text{ см}^3 = 1,8 \cdot 10^8 \text{ км}^3$. Кубический ящик такой вместимости имел бы длину ребра 565 км.

Из того факта, что число Авогадро очень велико, вытекают два важных для химика положения:

1. Даже такие малые количества вещества, которые едва различимы в оптический микроскоп, содержат очень много атомов. Поэтому вещество макроскопически представляется нам сплошным.

2. Любое, даже самое чистое вещество, всегда содержит в качестве примесей некоторое количество атомов различных элементов. В настоящее время невозможно получить в заметных количествах вещество такой чистоты, чтобы в нем не было ни одного атома примесей. Сейчас получают некоторые вещества (кремний, германий и др.) с содержанием примесей $10^{-6}\%$, а в некоторых случаях даже 10^{-7} – $10^{-8}\%$. Но даже в таких сверхчистых материалах содержатся миллиарды атомов примеси на грамм.

Массы и размеры атомов. Зная число Авогадро, можно найти массу любого атома в граммах и оценить размеры атомов. Масса атома m находится делением атомной массы A на число Авогадро: $m = A / N_0$. Поэтому для атома водорода, например,

$$m_H = 1,008 / 6,023 \cdot 10^{23} = 1,674 \cdot 10^{-24} \text{ г},$$

для атома урана с массой 238

$$m_U = 238 / 6,023 \cdot 10^{23} = 3,95 \cdot 10^{-22} \text{ г}.$$

Если мы разделим объем, занимаемый грамм-атомом простого вещества в твердом состоянии, на число Авогадро, то найдем объем V , приходящийся на 1 атом. Приближенно можно рассматривать атом как шар, вписанный в куб объемом V . Поскольку в твердых телах атомы находятся достаточно близко друг к другу, такое приближение не даст очень большой ошибки. Тогда диаметр атома можно найти, если извлечь кубический корень из

объема, приходящегося на 1 атом. Произведем такой расчет для атома меди.

Плотность меди равна $8,93 \text{ г/см}^3$; поэтому объем грамм-атома меди составляет $63,55/8,93 = 7,12 \text{ см}^3$, откуда

$$V_{Cu} = 7,12/6,023 \cdot 10^{23} = 1,182 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$$

и

$$d_{Cu} = \sqrt[3]{V_{Cu}} = \sqrt[3]{1,182 \cdot 10^{-23}} = 2,28 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Следовательно, радиус атома меди составляет приблизительно $1,14 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Для точного расчета размеров атомов необходимо знать их расположение в кристаллах твердых веществ. Эти сведения дает метод рентгеноструктурного анализа. Проведенные этим методом исследования показали, что у большинства металлов, в том числе и у меди, расположение атомов такое же, как при плотнейшей упаковке шаров. В плотнейшей упаковке шаров объем шаров составляет 74 % от объема всего занимаемого ими пространства. Имея эти данные, легко найти точное значение радиуса атома меди в кристалле. Произведем этот расчет.

Объем атома

$$V_{Cu} = 1,182 \cdot 10^{-23} \cdot 0,74 = 0,872 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3,$$

откуда

$$r_{Cu} = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{V_{Cu}}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 0,872 \cdot 10^{-23}}{4 \cdot 3,14}} = 1,28 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Как видно, точное значение радиуса атома меди в кристалле не очень сильно отличается от найденной перед этим приближительной величины.

Нужно отметить, что резкой границы между атомом и окружающим его пространством нет (это обстоятельство будет еще подробно рассматриваться в дальнейшем). Поэтому определенный размер атома можно указать лишь условно. Здесь, говоря о размерах атомов, мы имеем в виду их радиусы в кристаллах простых веществ; радиусом атома при этом считается половина расстояния между ядрами соседних атомов.

Радиусы всех атомов имеют один и тот же порядок величины 10^{-8} см . Поэтому в теории строения вещества удобно пользо-

ваться единицей измерения, равной 10^{-8} см; эта единица называется ангстрем и обозначается буквой Å. Следовательно, $r_{Cu} = 1,28 \text{ Å}$.

Таким образом, атомы очень малы. Миллион атомов меди, расположенных один за другим, образуют цепочку длиной всего лишь 0,26 мм.

Составные части атома – электроны и ядро. Как уже указывалось, атомы химических элементов состоят из ядра и движущихся вокруг него электронов. Свойства электронов были изучены после того, как во второй половине прошлого века удалось получить потоки этих частиц. Вначале была измерена величина отношения заряда электрона к его массе e/m_e . Эта величина определяется по отклонению узкого пучка электронов в электрическом и магнитном полях. Впервые такие измерения были проведены в 1897 г. Дж. Дж. Томсоном (Англия); конструкция использованного им прибора напоминает электроннолучевые трубки, которые широко использовались, например, в телевизорах. С помощью этих экспериментов было найдено $e/m_e = 5,273 \cdot 10^{17}$ эл.-ст. ед./г.

Величина заряда электрона определяется при помощи метода Миллекена. Зная величины e/m_e и e , можно вычислить массу электрона; оказалось, что $m_e = 0,91095 \cdot 10^{-27}$ г.

Для наглядности сравним эту величину с массой атома водорода $1,674 \cdot 10^{-24}$ г.

Мы видим, что масса электрона весьма мала по сравнению с массой легчайшего атома. Таким образом, ясно, что почти вся масса атома сосредоточена в его ядре. Ядро очень мало; если атом имеет размер порядка 10^{-8} см, то радиусы атомных ядер находятся в пределах 10^{-13} – 10^{-12} см.

История развития представлений о строении атома. Понятие об атомном ядре возникло в 1910 г. Автором ядерной теории строения атома был знаменитый английский физик Резерфорд. Его сотрудники Гейгер и Марсден при изучении прохождения α -лучей через пластины из различных металлов обнаружили удивительное явление – отражение α -частиц от мишени. Для опытов они использовали очень простой прибор, состоящий из стеклянного капилляра с запаянной в нем «эманацией радия» – инерт-

ным газом радоном. Конец капилляра был заклеен тонким слюдяным окошком, пропускавшим α -частицы (но не пропускавшим радон). Альфа-частицы попадали на сцинтиллирующий экран, покрытый ZnS. Эти вещества под действием α -частиц дают вспышки, которые можно наблюдать через микроскоп. Причиной вспышек (сцинтилляций) является деформация кристаллической решетки сцинтиллирующего вещества. Кристалл под действием излучения как бы расширяется, а затем сжимается, поглощая энергию на первой стадии и выделяя ее на второй. В опыте Гейгера и Марсдена между капилляром с радоном и сцинтиллирующим экраном помещались пластинки различных металлов, которые испытывались на способность поглощать α -лучи. Число α -частиц, попавших на экран, т. е. прошедших через тот или иной поглотитель, фиксировалось визуально с помощью микроскопа (по числу вспышек на экране). Опыт Гейгера и Марсдена очень типичен для того времени. Аппаратура была очень простой, можно ее назвать даже примитивной. Но ясная мысль исследователей позволяла простыми методами открывать новые факты и фундаментальные закономерности, не прибегая к сложным в аппаратурном отношении экспериментам.

Однажды исследователи поместили сцинтиллирующий экран и микроскоп не прямо за пластиной металла, а сбоку. С удивлением они обнаружили вспышки на экране и в этом случае. При этом было установлено, что при прочих равных условиях алюминиевая пластинка давала 3 отражения α -частиц в минуту, железная – 10, медная – 15. Таким образом, становилась ясной закономерность: чем больше атомная масса элемента или, что более важно, чем больше атомный номер элемента, тем большее число α -частиц отклоняется от прямолинейного пути. Листок серебра отклонял 27 α -частиц в минуту, олово – 34, платина – 63 и т. д.

Поскольку α -частицы обладают громадной энергией и летят со скоростью несколько десятков тысяч километров в секунду, отражение α -частиц, их отклонение от прямого пути было неожиданным и изумило всех. Передают, что Резерфорд, услышав о результатах этого опыта, воскликнул: «Да ведь это все равно, как если бы пуля отскочила от листка бумаги!»

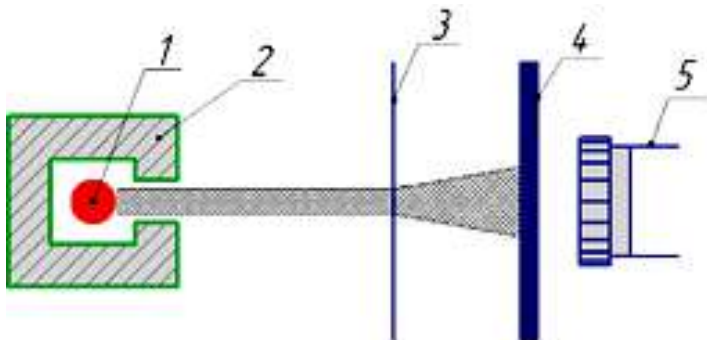


Рис. 1.1. Схема опыта по рассеянию α -частиц:

1 – радиоактивный препарат, 2 – свинцовый цилиндр, 3 – фольга из исследуемого материала, 4 – полупрозрачный экран, покрытый ZnS, 5 – микроскоп

На основании результатов опытов Гейгера и Марсдена Резерфорд пришел к выводу, что положительный заряд, имеющийся в атоме, в отличие от старых представлений, не размещен в нем равномерно, а сосредоточен в малом объеме. Это является причиной очень высокой концентрации положительного заряда в некоторых частях (собственно в ядре) атома. Поэтому α -частица, несмотря на сравнительно большую массу (4 единицы) и огромную скорость, натолкнувшись на атомное ядро, отражается от него. При этом чем больше атомная масса элемента, тем чаще такие отражения происходят.

Расчеты, произведенные Резерфордом по результатам опытов с отражением α -частиц, показали, что атомное ядро, по крайней мере, в 100 тысяч раз (на 5 порядков) меньше по размерам, чем атом в целом. По современным данным величина диаметра атомного ядра имеет порядок 10^{-13} см, а величина диаметра атома – порядок 10^{-8} см, т. е. разница составляет пять порядков. Таким образом, Резерфорд в своем предварительном расчете соотношений размеров атомного ядра и атома в целом получил величину, очень близкую к истинной.

Резерфорд, установивший наличие у атомов ядра, предложил далее *планетарную модель атома* – электроны вращаются вокруг ядра так же, как планеты вращаются вокруг Солнца. Однако из электродинамики известно, что вращающийся вокруг некоторого центра заряд является источником электромагнитных колебаний,

поэтому электрон, излучая, должен был бы непрерывно терять энергию и в итоге упасть на ядро. В 1913 г. датский ученый Н. Бор, используя модель Резерфорда и теорию Планка, предложил модель строения атома водорода, согласно которой электроны двигаются вокруг ядра не по любым, а лишь по разрешенным *стационарным* орбитам, по которым электрон может двигаться без излучения энергии.

При переходе электрона с одной орбиты на другую атом поглощает или испускает энергию в виде квантов. Атом водорода обладает минимальной энергией, когда электрон находится на первой орбите ($n = 1$). Такое состояние называют основным. При переходе электрона на более высокие орбиты атом становится возбужденным. Такое состояние атома неустойчиво. Теория Бора позволила рассчитать энергию электронов, значение квантов энергии, испускаемых при переходе электрона с одного уровня на другой. Однако теория Бора имела ряд недостатков. Она не смогла объяснить поведение электрона в магнитном поле и все атомные спектральные линии. Теория Бора оказалась непригодной для многоэлектронных атомов.

Основные современные представления о строении атома основаны на квантовой теории, которая была разработана многими отечественными и зарубежными учеными. В основе квантовой теории лежит принцип неопределенности. Сущность его состоит в том, что отдельные события, в которых участвуют частицы (в том числе и электрон, ядра и атомные системы), можно предсказать лишь в смысле их вероятности. Основным уравнением квантовой теории является уравнение Планка: $E = h\nu$, где E – энергия (эрг (Дж)), h – постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-27}$ эрг·с), ν – частота (Гц). М. Планк высказал предположение, что вещества поглощают и испускают энергию дискретными порциями или квантами. Итак, энергия кванта E пропорциональна частоте излучения ν .

В 1905 г. А. Эйнштейн предсказал, что любое излучение представляет собой поток квантов энергии, называемых фотонами. Из теории Эйнштейна следует, что свет имеет двойственную природу.

В 1924 г. Луи де Бройль выдвинул предположение, что электрон также характеризуется корпускулярно-волновым дуализмом.

Де Бройль предложил уравнение, связывающее длину волны электрона (или любой другой частицы) с массой m и скоростью $\lambda = h / mv$. Волны де Бройля интерпретируются как волны вероятности.

Работы Планка, Эйнштейна, де Бройля, Бора, Шредингера и Гейзенберга заложили основу квантовой механики, изучающей движение и взаимодействие микрочастиц.

В соответствии с квантовомеханическими представлениями невозможно точно определить энергию и положение электрона, поэтому в квантовомеханической модели атома используют вероятностный подход для характеристики положения электрона. Вероятность нахождения электрона в определенной области пространства описывается волновой функцией Ψ , которая характеризует амплитуду волны как функцию координат электрона. В наиболее простом случае эта функция и называется орбиталью. Итак, орбиталь – это область пространства, в котором наиболее вероятно нахождение электрона.

Так как электрон несет отрицательный заряд, то его орбиталь представляет собой определенное распределение заряда, которое получило название электронного облака.

Квантовые числа. Для характеристики поведения электрона в атоме введены квантовые числа: главное n , орбитальное l , магнитное m_l и спиновое m_s .

Главное квантовое число n определяет запас энергии электрона в атоме и размеры электронных орбиталей. Главное квантовое число принимает значение 1, 2, 3, 4, 5... и характеризует энергетический уровень. Чем больше n , тем выше энергия. Энергетические уровни обозначают буквами и цифрами.

Обозначение							
Буквенное	K	L	M	N	O	P	Q
Числовое (n)	1	2	3	4	5	6	7

Орбитальное квантовое число l определяет форму атомной орбитали. Электронные оболочки расщеплены на подоболочки, поэтому орбитальное квантовое число также характеризует энер-

гетические подуровни в электронной оболочке атома. Орбитальные квантовые числа принимают значение от 0 до $(n - 1)$. Подоболочки обозначают буквами:

Подуровень	s	p	d	f
Орбитальное квантовое число	0	1	2	3

Номер энергетического уровня и число подуровней совпадают.

Электроны с орбитальным квантовым числом 0 называются *s*-электронами. Орбитали и электронные облака имеют сферическую форму. Электроны с орбитальным квантовым числом 1 называются *p*-электронами. Орбитали и соответственно электронные облака имеют форму, напоминающую гантель: Электроны с орбитальным квантовым числом 2 называются *d*-электронами. Орбитали имеют четырехлепестковую форму.

Электроны с орбитальным квантовым числом 3 получили название *f*-электронов. Форма их орбиталей еще сложнее, чем форма *d*-орбиталей.

Магнитное квантовое число m_l характеризует пространственную ориентацию электронных облаков. Оно принимает любое целое значение от -1 до $+1$, включая 0. Например, для $l = 3$ магнитные квантовые числа имеют значения $-3; -2; -1; 0; 1; 2; 3$. Таким образом, в данной подоболочке (*f*-подуровне) существует семь орбиталей. Соответственно в подоболочке *s* ($l = 0$) имеется одна орбиталь. Условно атомную орбиталь обозначают в виде клетки □.

Спиновое квантовое число m_s характеризует вращение электрона вокруг собственной оси (спин). Величину и ориентацию спина определяет спиновое квантовое число, которое может принимать значения s и $-s$. Положительное и отрицательные значения спина связаны с его направлением. Так как спин – величина векторная, то его условно обозначают стрелкой, направленной вверх ↑ или вниз ↓. Электроны с одинаковым направлением спина называются параллельными, при противоположных значениях – антипараллельными. Два электрона с одинаковыми значениями n, l, m_l ,


но с противоположно направленными спинами $\downarrow\uparrow$ называются спаренными, а с параллельными – неспаренными.

Распределение электронов в атомах элементов определяется основными положениями: принципом Паули, принципом наименьшей энергии, правилом Гунда и правилом Клечковского.

Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Другими словами, на одной орбитали не может быть двух электронов с одинаковыми спинами, т. е. допускается заполнение $\uparrow\downarrow$ и не допускается $\downarrow\downarrow$. Из принципа Паули вытекает следствие: максимально возможное число электронов на каждом энергетическом уровне равно удвоенному значению квадрата главного квантового числа: $N = 2n^2$.

Принцип минимальной энергии. Согласно этому принципу электроны в основном состоянии заполняют орбитали в порядке повышения уровня их энергии. Первыми заполняются орбитали с минимальными уровнями энергии. Так как энергия электрона в основном определяется значениями главного и орбитального квантовых чисел, то сначала заполняются те подуровни, для которых сумма значений квантовых чисел m и l является наименьшей.

Правило Гунда. Правило Гунда применяется при заполнении электронами энергетических подуровней. В данном подуровне электроны стремятся занять энергетические состояния таким образом, чтобы их суммарный спин был максимальным, суммарный спин спаренных электронов равен нулю.

Так, если в трех p -ячейках надо разместить три электрона, то каждый из них будет располагаться в отдельной ячейке следующим образом: 

Правило Клечковского. Увеличение энергии и заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел $n + 1$, а при равной сумме $n + 1$ в порядке возрастания числа n . Соответственно этому правилу подболочки выстраиваются в следующий ряд: $1s < 2s < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s <$

$< 5d \sim 4f < 6p < 7s$ и т. д. Исключение составляют d и f элементы с полностью и наполовину заполненными подоболочками, у которых наблюдается провал электронов, например, медь, серебро, хром, палладий, молибден, ниобий, платина.

1.2. Строение молекул и химическая связь

Молекулы, ионы, свободные радикалы. Атомы элементов могут образовать три вида частиц, участвующих в химических процессах – *молекулы, ионы и свободные радикалы*.

Молекулой называется наименьшая нейтральная частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию. Различают *одноатомные*, двух-, трех- и т. д., в общем *многоатомные* молекулы. В обычных условиях из одноатомных молекул состоят благородные газы; молекулы высокомолекулярных соединений и белков, напротив, содержат многие тысячи атомов.

Ион – это заряженная частица, представляющая собой атом или группу химически связанных атомов с избытком (анионы) или недостатком (катионы) электронов. В веществе положительные ионы всегда существуют вместе с отрицательными. Так как электростатические силы, действующие между ионами, велики, то невозможно создать в веществе сколько-нибудь значительный избыток ионов одного знака.

Свободным радикалом называется частица (как правило, неустойчивая), содержащая один или несколько неспаренных электронов на внешней электронной оболочке. По другому определению свободный радикал – вид молекулы или атома, способный к независимому существованию (т. е. обладающий относительной стабильностью) и имеющий один или два неспаренных электрона. Неспаренный электрон занимает атомную или молекулярную орбиталь в одиночку. Как правило, радикалы обладают парамагнитными свойствами, так как наличие неспаренных электронов вызывает взаимодействие с магнитным полем. Кроме этого, наличие неспаренного электрона способно значительно усилить реакционную способность. Большинство радикалов образуются в ходе химических реакций при гомолитической диссоциации связей. Они

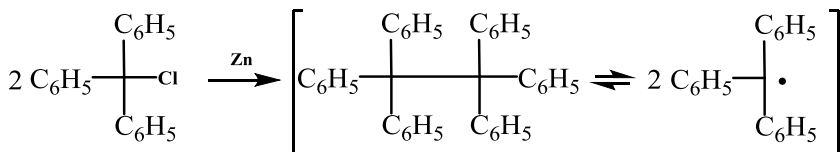
сразу же претерпевают дальнейшие превращения в более устойчивые частицы.

Таковыми частицами являются, например, $\text{CH}_3\bullet$ и $\text{NH}_2\bullet$. В обычных условиях свободные радикалы, как правило, не могут существовать длительное время. Эти частицы играют чрезвычайно важную роль в химических процессах. Протекание многих реакций невозможно без участия свободных радикалов. При очень высоких температурах (например, в атмосфере Солнца) единственными двухатомными частицами, которые могут существовать, являются свободные радикалы ($\text{CN}\bullet$, $\text{OH}\bullet$, $\text{CH}\bullet$ и некоторые другие). Много свободных радикалов присутствует в пламени.

Первый устойчивый радикал трифенилметил, с открытия которого в 1900 г. Гомбергом (США) началось изучение свободных радикалов, был получен при попытке получить гексафенилэтан реакцией взаимодействия трифенилхлорметана $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ с цинком, медью или мелкодисперсным серебром.

В результате взаимодействия металла с хлором у молекул трифенилхлорметана должна была освободиться одна связь и образовавшиеся радикалы должны были связываться друг с другом, давая гексафенилэтан (реакция Вюрца–Фиттига).

Однако Гомберг получил вещество, свойства которого оказались непохожими на свойства углеводородов. Это бесцветные кристаллы, при растворении которых получались ярко-желтые растворы; последние легко реагировали с йодом, кислородом воздуха и другими веществами. На основании этих данных Гомберг высказал предположение, что гексафенилэтан распадается, давая свободный радикал трифенилметил:



Последующие исследования показали, что эта реакция действительно происходит, хотя и не в такой степени, как предполагал Гомберг; диссоциация гексафенилэтана на трифенилметил становится значительной только при температурах 50–100 °С.

Одной из причин сравнительной устойчивости трифенилметила являются *пространственные затруднения* – большие размеры фенильных групп C_6H_5 препятствуют соединению радикалов в молекулу гексафенилэтана.

Известны и другие стабильные свободные радикалы более сложного строения, например, нитроксильные радикалы (ди-трет-бутилнитроксил перегоняется без разложения) и др., которые являются сравнительно *стабильными* и могут существовать при обычных условиях. Часто они используются для биологических исследований, например, антирадикальной активности (катион-радикал 2,2'-азинобис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой кислоты) (ABTS⁺⁺); радикал 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (DPPH^{*}).

Исторические этапы развития представлений о химической связи и валентности. Первая попытка создания теории химической связи относится к началу XIX в. Бергман (Швеция) и Бертолле (Франция) выдвинули идею о том, что стремление частиц к взаимодействию вызвано действующими между ними силами всемирного тяготения. Однако оказалось, что химическое сродство не пропорционально массам атомов, соединяющихся в молекулу; например, атом ртути в 200 раз тяжелее атома водорода, но вода несравненно прочнее окиси ртути. Кроме того, силы тяготения действуют на любых расстояниях, в то время как влияние химических сил сказывается всего лишь на протяжении $0,5 \div 3 \text{ \AA}$. Первые невелики и уменьшаются обратно пропорционально квадрату расстояния; вторые колоссальны (они примерно в 10^{33} раз больше гравитационных сил) и во многих случаях уменьшаются с расстоянием в степени, значительно большей двух. Сила тяготения ненасыщаема, вещество образует огромные скопления атомов (в частности, в виде планет); между тем, например, к атому водорода, соединившемуся с другим атомом водорода, третий уже не присоединяется – химические силы характеризуются насыщаемостью. Если учесть при этом влияние на прочность химической связи внешних условий (в частности, температуры), то станет ясно, почему *гравитационная теория* Бергмана–Бертолле оказалась нежизнеспособной.

Ее сменила *электрохимическая теория* шведского ученого Берцелиуса (1810 г.). Согласно этой теории атом каждого элемента имеет два полюса – положительный и отрицательный, причем у одних атомов преобладает первый, у других второй. Соединение электроположительного магния с электроотрицательным кислородом с точки зрения теории Берцелиуса объяснялось притяжением преобладающих в них полюсов, имеющих противоположные знаки. Если происходит частичная компенсация зарядов, то продукт реакции не утратит их полностью. Этим объясняли образование сложных молекул (например, карбоната магния в результате соединения «положительного» MgO с «отрицательным» CO_2). Теория Берцелиуса явилась развитием идей Дэви (1806 г.) о том, что химическая связь возникает благодаря взаимному притяжению разноименно заряженных тел. Вскоре электрохимическая теория исчезла из научного обихода, ибо и существование прочных молекул, состоящих из атомов одинаковой полярности (например, H_2 и Cl_2), и осуществление (Дюма, 1834 г.) процессов, в которых разнополярные по теории Берцелиуса элементы заменяли друг друга в соединениях, оказались в непримиримом с ней противоречии.

В 40-х гг. XIX в. французские химики Дюма и Жерар выдвинули *теорию типов*. Согласно этой теории химические свойства веществ связаны с аналогией в составе их молекул и почти не зависят от природы атомов. Это было попыткой построения теории химии исходя только из данных о составе веществ. Различные органические соединения рассматривались как производные нескольких неорганических веществ. Так, этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$ относили к типу H_2O , рассматривая их как продукты замещения соответственно атома водорода на группу C_2H_5 и двух атомов водорода на две группы C_2H_5 . Аналогично считали, что CH_3NH_2 и $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ принадлежат к типу NH_3 и т. д. Так была осуществлена систематизация материала, однако по чисто формальному признаку. Попытки выяснить строение молекул принципиально отвергались, поскольку это якобы недоступно для нашего разума, который не в состоянии проникнуть внутрь неизмеримо малого. Вскоре появляется работа, результаты которой привели к мысли об определенном строении молекул. В 1852 г. английский исследователь Франкланд на основании изуче-

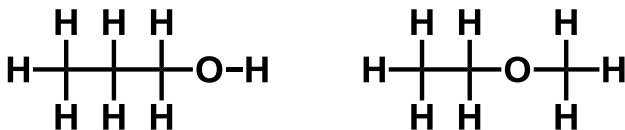
ния образования некоторых металлоорганических соединений [CH_3Na , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ и др.] ввел понятие об атомности (*валентности*), численно выражающей способность атома данного элемента вступать в соединение с определенным числом атомов другого элемента. Приняв валентность водорода, равной единице, можно считать, что валентность других элементов является числом, показывающим, со сколькими атомами водорода (или иного одновалентного элемента) может соединиться атом данного элемента.

Величина валентности зависит от того, в каком состоянии находится рассматриваемый элемент, какова природа реагирующего с ним элемента, каковы условия взаимодействия. Все элементы можно разбить на два семейства, включив в одно из них элементы с постоянной валентностью (к их числу относятся, например, натрий), а в другую – элементы с переменной валентностью (фосфор, сера и др.).

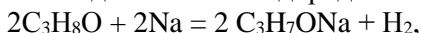
Теория химического строения А. М. Бутлерова. В 1861 г. А. М. Бутлеров выдвигает теорию, сущность которой можно сформулировать следующим образом:

- 1) атомы в молекуле соединяются друг с другом в определенном порядке;
- 2) соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью;
- 3) свойства вещества зависят не только от природы атомов и от их количества, но и от их расположения, т. е. от химического строения молекул.

Эта теория объяснила многообразие органических веществ и нанесла решительный удар по агностической теории типов: А. М. Бутлеров показал, что внутренняя структура молекул познаваема, доступна для сознательного воспроизведения. Изучая химические превращения, можно на основе теории А. М. Бутлерова узнать строение молекул – эта теория указала химические методы исследования строения вещества. Так, например, молекула пропилового спирта имеет формулу $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, для которой, учитывая валентности элементов, можно предположить только два варианта структуры:



Исследование химических реакций пропилового спирта показывает, что его молекула имеет первую из приведенных структур. Так, при действии на спирт металлического натрия происходит замещение только одного атома водорода:

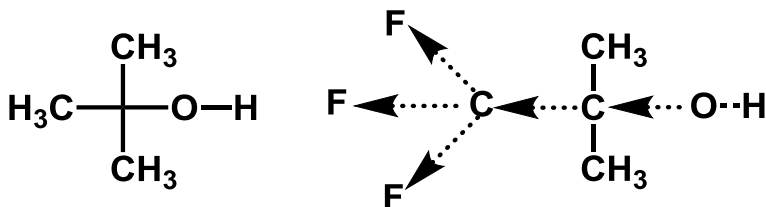


что согласуется с первой формулой, в которой один атом водорода отличается от всех других – он связан с кислородом, а не с углеродом.

За столетие, прошедшее после создания теории химического строения, в результате настойчивой работы ученых были найдены структурные формулы многих тысяч органических и элементоорганических веществ. Установление некоторых из них потребовало больших усилий. Например, для выяснения строения молекулы хинина потребовалось более 60 лет; этот вопрос разрабатывался большим числом исследователей в разных странах.

Последующее изучение структуры молекул, проведенное с помощью разработанных в XX в. физических методов, блестяще подтвердило расположение атомов в молекулах, найденное с помощью теории А. М. Бутлерова. Таким образом, теория А. М. Бутлерова заложила основы современного учения о строении молекул.

Теория химического строения ввела в науку представление о взаимном влиянии атомов в молекулах, которое явилось чрезвычайно плодотворным. Оказалось, что в молекуле взаимодействуют не только непосредственно связанные атомы, но существует взаимное влияние всех атомов. Разумеется, эффект взаимного влияния непосредственно не связанных атомов в молекуле – *индукционный эффект* – сравнительно невелик. Однако в ряде случаев он значителен. Так, если в третичном бутиловом спирте заменить все атомы водорода одной из метильных групп на фтор, то спирт приобретает свойства кислоты.



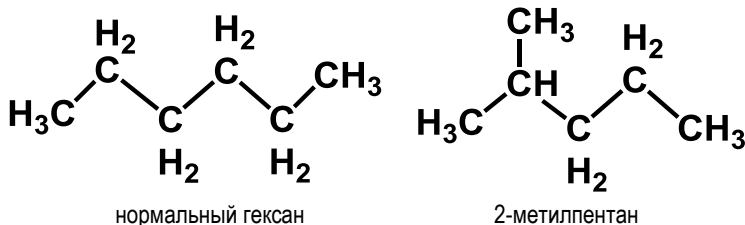
Это объясняется тем, что фтор, обладающий большим сродством к электрону, сильно притягивает к себе электроны и его введение в молекулу вызывает смещение электронов вдоль цепи атомов.

Это смещение затухает по мере удаления от атома, вызвавшего индукционный эффект.

Наконец, теория А. М. Бутлерова объяснила явление *изомерии*, открытое в 1823 г. Либихом и Велером и сыгравшее в свою очередь важную роль в становлении теории химического строения. Это явление заключается в существовании нескольких соединений, обладающих одинаковым составом, но различным строением молекул и отсюда различными свойствами. Известно два типа изомерии – *структурная* и *пространственная*.

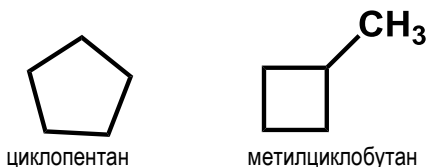
Структурная изомерия. Структурная изомерия обусловлена различной последовательностью связей между атомами в молекуле. Существуют несколько видов структурной изомерии.

Если молекулы различаются расположением атомов углерода, образующих их каркас, то говорят об *изомерии скелета*. Вот пример:

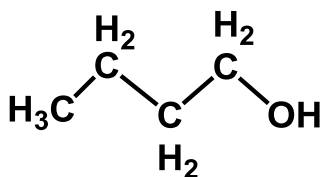


Число подобного рода изомеров очень быстро возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Так, если для C_6H_{14} их 6, то для $C_{20}H_{42}$ их уже 366 319. А ведь в настоящее время

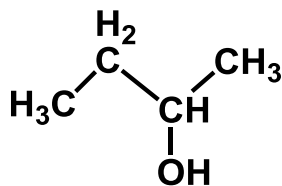
мы знаем о существовании соединений состава $C_{100}H_{202}$! Изомерию, связанную с изменением углеродного скелета, можно продемонстрировать и на других примерах. Вот один из них:



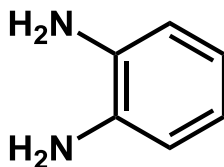
Молекулы с одинаковым углеродным скелетом, но отличающиеся положением *функциональных групп*, называются *изомерами положения*. Такими изомерами являются, например,



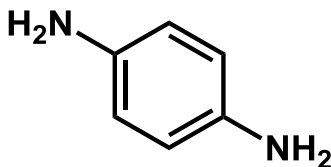
нормальный бутиловый спирт



втор-бутиловый спирт

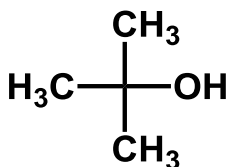


o-фенилендиамин

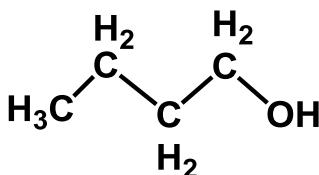


p-фенилендиамин

Следует отметить, что А. М. Бутлеров, исходя из своей теории, предсказал существование третичного бутилового спирта и впервые осуществил синтез этого изомера нормального бутилового спирта (восстановлением которого получил единственный изомер бутана – изобутан).

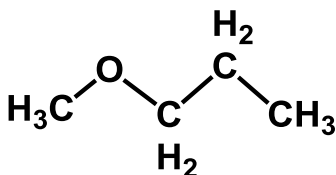


трет-бутиловый спирт

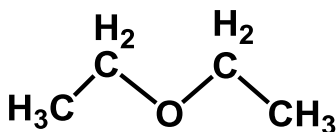


n-бутиловый спирт

Наличие в молекулах заместителей, отличающихся по составу и строению и связанных с неуглеродным атомом, приводит к третьему виду структурной изомерии – *метамерии*. Так,



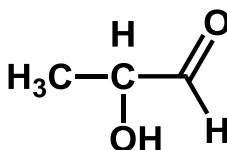
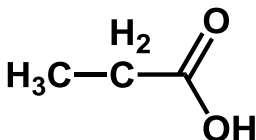
метилпропиловый эфир



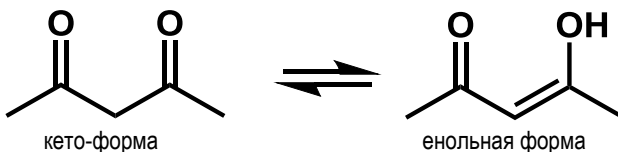
диэтиловый эфир

имеют одинаковую суммарную формулу, отличаясь составом заместителей, связанных с кислородом.

Структурные изомеры образуют и вещества, отличающиеся характером функциональных групп. Примером могут служить пропановая кислота и 2-гидроксипропаналь



Особым видом изомерии является *динамическая изомерия*, или *таутомерия*, когда обе изомерные формы легко переходят одна в другую и находятся в равновесии друг с другом. Это явление, логически вытекающее из представлений А. М. Бутлерова о динамических взаимоотношениях атомов в молекуле, предвидел и впервые объяснил создатель теории химического строения (1862 г.). Таутомерия может быть продемонстрирована на примере так называемого кето-енольного равновесия, в частности ацетилацетона



Не следует думать, что структурная изомерия свойственна только органическим соединениям. Она встречается и среди неорганических веществ.



азотноватистая кислота



нитрамид

Успехи развития атомной физики привели к открытию нового вида изомерии, который можно назвать изотоп-изомерией. Примером могут служить молекулы хлороформа CHCl_3 и дейтерохлороформа CDCl_3 .

Только работы А. М. Бутлерова позволили охватить все виды структурной изомерии единой теорией. В явлении изомерии проявляется одна из форм перехода количественных изменений в качественные: когда число атомов в молекуле достигает определенной величины, появляется возможность варьирования их группировки.

Пространственная изомерия. В 1874 г. к теории А. М. Бутлерова было сделано одно существенное дополнение. Независимо друг от друга голландский ученый Вант-Гофф и французский исследователь Ле Бель высказали предположение, что четыре валентности углерода определенным образом расположены в пространстве. А именно, валентности атома углерода направлены к вершинам *тетраэдра*, в центре которого находится атом углерода. Углы между всеми связями в этом случае равны и составляют $109,5^\circ$. Это утверждение означает, что если соединить линиями центр атома углерода с центрами окружающих его других атомов в молекуле, то линии связи будут направлены к углам тетраэдра, в центре которого расположен атом С. Так возникло представление о пространственном строении молекул, которое развилось затем в раздел химии, называемый *стереохимией*.

На основании указанного предположения Вант-Гоффом и Ле Белем был сделан вывод о возможности существования особого вида изомерии – *зеркальной изомерии*.

Рассмотрим атом углерода, соединенный с четырьмя различными атомами (H, F, Cl и Br).

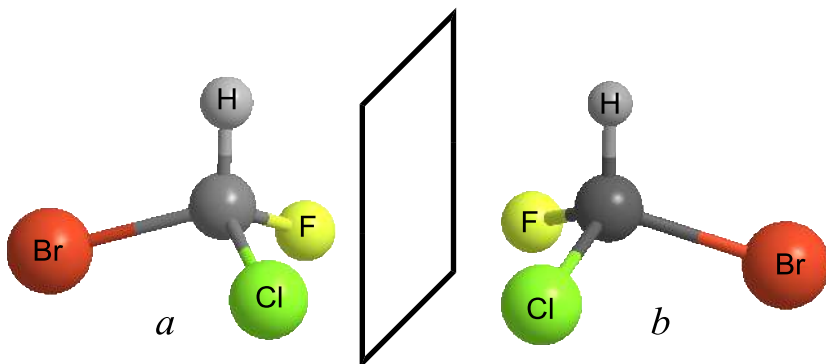
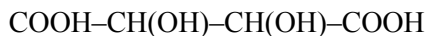


Рис. 1.2. Структура зеркальных изомеров

Такой атом называется асимметрическим (обозначается *). Как видно из рис. 1.2, в данном случае возможны два варианта структуры – *a* и *б*; при этом структура *a* является как бы зеркальным изображением структуры *б*. Поскольку все расстояния между атомами, равно как и углы между связями в обеих структурах, совершенно одинаковы, то в соответствии с теорией А. М. Бутлерова химические свойства таких изомеров должны быть тождественными.

Факты существования определенных веществ в нескольких формах, неразличимых по химическим свойствам, были известны задолго до появления работ Вант-Гоффа и Ле Беля. Данное явление было открыто в 1848 г. Л. Пастером (Франция). Исследуя винную кислоту



он обнаружил, что это соединение существует в двух формах, которые тождественны по своим химическим свойствам, но различаются по асимметрии кристаллов; кристалл одной формы является как бы зеркальным изображением кристалла другой формы (рис. 1.3). Такие кристаллы называются энантиоморфными, а образующие их вещества – оптическими антиподами.

Вант-Гофф и Ле Бель объяснили существование оптических антиподов тем, что молекулы этих веществ содержат асимметрические атомы углерода и, следовательно, могут иметь изомеры, структуры которых отвечают приведенным на рис. 1.3 вариантам.

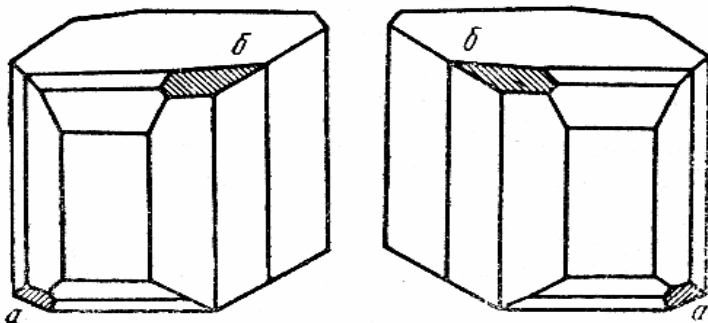
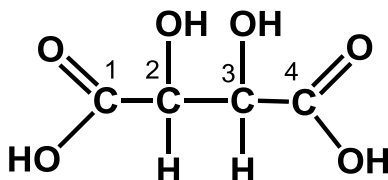


Рис. 1.3. Кристаллы зеркальных изомеров натриево-аммонийной соли винной кислоты
(Для показа асимметрии кристаллов вне грани, обозначенные буквами а и б, заштрихованы)

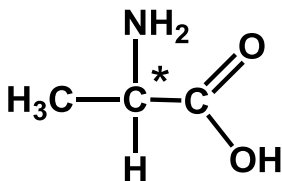
Действительно, в молекуле винной кислоты



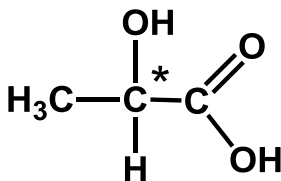
атом углерода, отмеченный цифрой 2 (или аналогично 3), является асимметрическим, он связан с четырьмя различными заместителями —H, —OH, —COOH и CH(OH)—COOH. Поэтому данное вещество должно иметь два оптических изомера.

Нужно отметить, что зеркальной изомерии не существовало бы, если бы четыре линии связи атома углерода находились в одной плоскости. В этом случае в структурах, показанных на рис. 1.2, расстояния между атомами (например, между атомами F и Cl) были бы различными и данные изомеры отличались бы по химическим свойствам — наблюдался бы другой вид изомерии, о котором будет сказано ниже.

Оптическая изомерия свойственна всем соединениям, содержащим асимметрические углеродные атомы. Вот несколько примеров подобных веществ (асимметрический атом обозначен звездочкой):



2-аминопропановая кислота (аланин)



молочная кислота

С появлением в молекуле каждого следующего асимметрического атома число изомеров возрастает вдвое; при наличии n таких атомов оно равно 2^n . Как уже указывалось, химические свойства оптических антиподов совершенно одинаковы. Эти изомеры отличаются друг от друга только симметрией (точнее, асимметрией) кристаллов и направлением вращения плоскости поляризации света (если пропускать поляризованный свет через раствор одного из оптических изомеров, то плоскость поляризации поворачивается на определенный угол, зависящий от того, сколько молекул вещества находится на пути светового луча). Вещества, вращающие плоскость поляризации света, называют *оптически активными веществами*. При пропускании поляризованного света через другой изомер плоскость поляризации поворачивается на тот же самый угол, но в другую сторону. Один из изомеров называют правовращающим (+), другой – левовращающим (–).

В органической химии различают *D* (правую) и *L* (левую) конфигурации оптических изомеров (*D* и *L* являются начальными буквами латинских слов «dexter» – правый и «laevus» – левый). В химических реакциях, происходящих без участия оптически активных веществ, всегда получается смесь изомеров, содержащая обе формы в строго одинаковых количествах. Известно три метода разделения оптических изомеров; все они были впервые предложены Луи Пастером.

1. При кристаллизации смеси оптических изомеров они образуют кристаллы различной асимметрии; внимательно рассматривая эти кристаллы, можно отобрать механически кристаллы одного изомера от кристаллов другого.

2. Микроорганизмы, питающиеся данным веществом, как правило, разрушают только один из оптических изомеров, оставляя нетронутым другой. Этот факт объясняется тем, что для по-

строения живых организмов могут быть использованы только определенные формы оптически активных веществ.

3. При образовании химических соединений оптических изомеров с другим оптически активным веществом получающиеся продукты уже не будут одинаковыми по свойствам. Это объясняется тем, что расстояния между атомами в этом случае будут различны. Получив такие соединения, можно отделить их друг от друга, а затем снова выделить из них оптические изомеры.

Интересно, что белки всех живых организмов состоят только из L-изомеров аминокислот. Причины этого явления пока не выяснены. Поскольку в организмах используются только определенные формы оптически активных веществ, другие их формы являются бесполезными для живых существ. Этим объясняется тот факт, что микроорганизмы разрушают только один из оптических изомеров в смеси, оставляя другой нетронутым.

Другим видом пространственной изомерии, не связанным с наличием несовместимого зеркального расположения атомов в молекулах, является геометрическая изомерия. Она вызвана неодинаковым размещением атомов и характерна для непредельных и циклических органических соединений. Различное расположение заместителей у углеродных атомов относительно двойной связи (в случае непредельных соединений) или плоскости цикла (в случае циклических соединений) – вот причина этого вида изомерии. В первом случае изомерами являются вещества, содержащие по одному неодинаковому заместителю у каждого из атомов, соединенных двойной связью. Вещество, в котором одинаковые заместители расположены по одну сторону плоскости, мысленно проведенной через двойную связь, называется *цис*-изомером. У *транс*-изомера заместители расположены по разные стороны этой плоскости. Для соединений, содержащих циклы, различие определяется тем, расположены ли одинаковые заместители по одну (*цис*-) или по разные (*транс*-) стороны цикла. Таким образом, в *цис*-форме одинаковые заместители сближены, а в *транс*-форме удалены друг от друга.

1.3. Основные характеристики химической связи

В любых состояниях, в которых может находиться молекула, её ядра могут совершать три рода движений.

1. Ядра могут двигаться поступательно вместе с перемещением всей частицы как целого, при этом относительное расположение ядер не меняется.

2. Ядра могут вместе со всей молекулой вращаться в пространстве, опять-таки не меняя своего относительного расположения.

3. Ядра частицы могут колебаться около некоторых положений равновесия, при этом размеры молекулы и относительное расположение ядер непрерывно меняется в некоторых пределах. Положения равновесия ядер составляют равновесную конфигурацию молекул.

Кроме того, в некоторых молекулах группы атомов (чаще всего функциональные группы) могут свободно вращаться вокруг оси ординарных связей.

Таким образом, реально молекула не имеет строго постоянных геометрических размеров и задача изучения структуры молекул сводится к установлению их равновесной конфигурации.

Основные характеристики химической связи (и геометрии в целом) молекул:

а) межъядерные расстояния (длины связей) – расстояния между равновесными положениями химически связанных пар атомов;

б) валентные углы между линиями, связывающими узлы равновесия ядер;

в) равновесные углы поворота одних групп ядер по отношению к другим;

г) энергия связей, определяющая их прочность.

Длины связей. Ориентировочно оценить длину связи d можно исходя из атомных или ионных радиусов или из результатов ориентировочного определения размера молекул с помощью числа Авогадро. Так, объем, приходящийся на одну молекулу воды,

$$V_{H_2O} = 18 / (6,023 \cdot 10^{23}) = 29,9 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3,$$

откуда

$$d_{H_2O} \approx \sqrt[3]{29,9 \cdot 10^{-24}} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 3 \text{ \AA}.$$

Действительно, длины связей порядка 1 Å. Для приближенного вычисления d можно применить формулу

$$d_{A-B} = (d_{A-A} + d_{B-B}) / 2,$$

основанную на допущении, что каждый атом вносит постоянный вклад в межатомное расстояние.

Методы, о которых будет сказано ниже, позволяют найти точные значения длин связей. Так, с помощью этих методов были найдены величины d : для H_2 – 0,74, N_2 – 1,09, O_2 – 1,21 Å. Закономерное изменение атомных (ионных) радиусов в периодической системе элементов связано с закономерным изменением межъядерных расстояний d . Так, для молекул HX имеем:

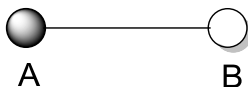
H–F	0,92 Å	H–Br	1,42 Å
H–Cl	1,28 Å	H–I	1,62 Å

Если заменить в этом ряду водород на другой элемент (например, на углерод), то характер изменения d для тех же X сохранится. Параллелизм изменений d в двухатомных молекулах позволяет для их количественной оценки воспользоваться методами сравнительного расчета.

Анализ опытных данных показывает, что при неизменном валентном состоянии межъядерное расстояние для данного типа связи остается в различных соединениях практически постоянным. Так, во всех алифатических соединениях d_{C-C} лежит в пределах от 1,54 до 1,58 Å; в ароматических соединениях – от 1,39 до 1,42 Å.

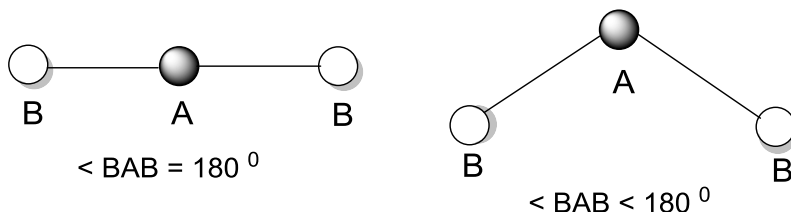
При переходе от одинарной связи к кратной межъядерные расстояния сокращаются, что можно связать с упрочением связи. Если $d_{C-C} \approx 1,54$, то $d_{C=C} \approx 1,34$ и $d_{C \equiv C} \approx 1,20$ Å.

Валентные и торсионные углы. Величины валентных углов зависят от природы атомов и характера связи. Если все двухатомные молекулы (вида A_2 или AB) могут быть изображены так:



то для трех-, четырехатомных и более сложных молекул возможна различная конфигурация.

Трехатомная молекула может иметь или линейную, или нелинейную форму:



К первому типу относятся молекулы, содержащие некоторые элементы II группы (например, BeCl_2 , ZnBr_2 , CdI_2) и ряд других (CO_2 , CS_2); такой же конфигурацией обладают некоторые молекулы с неодинаковыми межъядерными расстояниями (в частности, HCN). Ко второму типу принадлежат многие соединения p -элементов VI группы (SO_2 , H_2O и т. д.).

В ряду сходных молекул $\angle B A B$ закономерно изменяется. Примером может служить ряд H_2O ($104,28^\circ$) – H_2S (92°) – H_2Se (91°) – H_2Te ($89,30^\circ$).

Четырехатомная молекула AB_3 может иметь или плоскую, или пирамидальную форму (рис. 1.4). Первый тип молекулы характерен для некоторых соединений элементов III группы (BCl_3 , AlBr_3); плоскую конфигурацию имеют и некоторые ионы (NO_3^- , CO_3^{2-}). Примером T -образной молекулы служит ClF_3 .

Чаще встречается неплоское расположение атомов в молекулах. Пирамидальной формой обладают NH_3 , PCl_3 и другие соединения p -элементов V группы. Здесь также наблюдается закономерное изменение углов, например в рядах NH_3 ($107,3^\circ$) – PH_3 ($93,2^\circ$) – AsH_3 ($91,5^\circ$) – SbH_3 ($91,2^\circ$); PCl_3 (101°) – AsCl_3 (97°) – SbCl_3 (96°) – BiCl_3 (94°) и PF_3 (104°) – PCl_3 (101°) – PI_3 (98°).

В четырехатомных молекулах валентные углы могут принимать и другие значения. Укажем в качестве примеров на ацетилен и перекись водорода (рис. 1.5), в которой торсионный угол HOOH равен 120° .

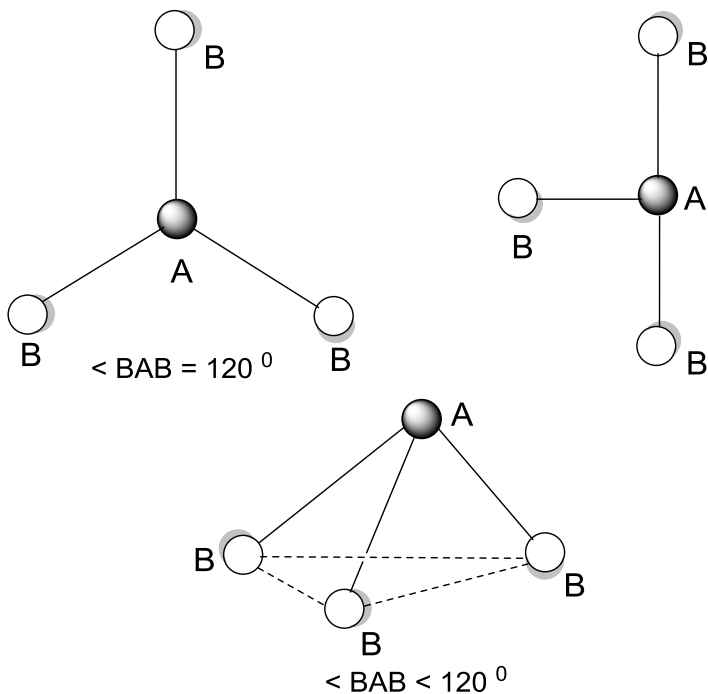


Рис. 1.4. Варианты структуры молекулы AB_3

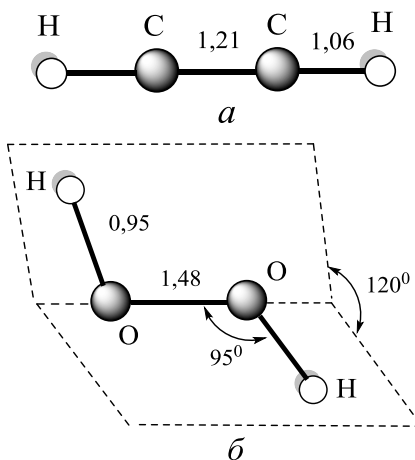


Рис. 1.5. Строение молекул: a – ацетилена; b – перекиси водорода

Молекулы AB_4 могут иметь формы, изображенные на рис. 1.6. Первый тип встречается сравнительно редко. Примером квадратной плоской частицы может служить ион $(PdCl_4)^{2-}$. Более распространено тетраэдрическое расположение атомов. Оно типично для углерода и его аналогов по IV группе. Тетраэдрическую структуру имеет и ион $(SO_4)^{2-}$.

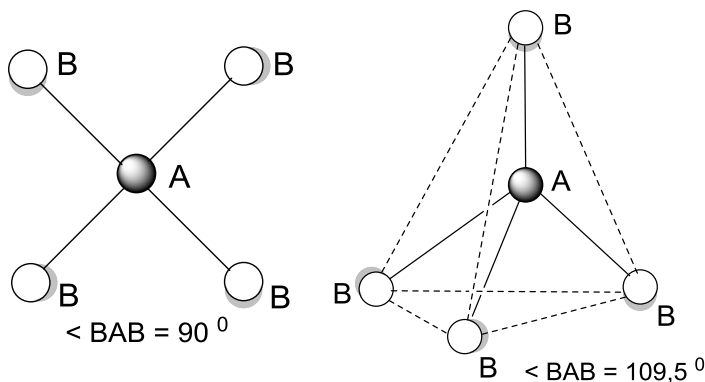
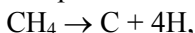


Рис. 1.6. Варианты строения молекулы AB_4

Прочность связи. Мерой прочности химической связи может служить как количество энергии, затрачиваемой на ее разрыв, так и величина, которая при суммировании по всем связям дает энергию образования молекулы из атомов («средняя энергия связи»). Энергия разрыва связи (энергия диссоциации связи) всегда положительна; энергия образования связи по величине та же, но имеет отрицательный знак.

Для двухатомных молекул энергия связи равна по величине энергии диссоциации. Для многоатомных молекул с одним типом связи, например для молекул AB_n , средняя энергия связи равна $1/n$ -й части полной энергии образования соединения из атомов. Так, энергия, поглощаемая в процессе



равна 397 ккал/моль. Но в молекуле метана все четыре связи C–H равноценны; поэтому средняя энергия этой связи $E_{C-H} = 397/4 = 99$ ккал/моль.

Этот расчет определил и масштаб значения E : для водорода – 104 ккал/моль, для кислорода – 118 ккал/моль. Отнеся каждое из

значений E к одной молекуле, мы получили бы величину порядка $\sim 10^{-19}$ кал.

Но допустим теперь, что осуществляется процесс последовательного отрыва атомов В от молекулы АВ_n. При такой диссоциации молекулы происходит изменение ядерной и электронной конфигурации системы и, как следствие, изменение энергии взаимодействия атомов, входящих в молекулу. Так, если в СН₄ углы Н–С–Н равны 109,5°, то в СН₃ они составляют примерно 120° – тетраэдрическая группа СН₃ в метане превращается в почти плоский метильный радикал.

Вот почему энергия последовательного отрыва каждого из атомов В в молекуле АВ_n неодинакова. При этом возможны различные случаи. Если разрыв одной связи требует некоторого ослабления другой, тогда энергия последовательного отрыва уменьшается. Примером служит молекула Н₂О. Отрыв первого атома водорода требует 118 ккал/моль, второго – 102 ккал/моль (последняя величина характеризует прочность радикала ОН). Если разрыв одной связи сопряжен с упрочением другой, то последовательность будет обратной. Так, отрыв атомов хлора от молекулы хлорида алюминия АlСl₃ сопряжен с затратой 91, 95 и 119 ккал/моль. Возможны и более сложные случаи. Так, последовательный отрыв атомов водорода от метана связан с затратой энергии, равной соответственно 102, 88, 124 и 80 ккал/моль. Однако для любого вещества средняя арифметическая величина совпадает со средней энергией связи. Так, для СН₄ имеем

$$E_{C-H} = (102 + 88 + 124 + 80) / 4 = 99 \text{ ккал/моль.}$$

В табл. 1 приведены энергии некоторых связей. Рассматривая эти величины, убеждаемся в закономерном их изменении в периодической системе элементов.

Таблица 1

Длины и энергии разрыва химических связей

Связь	Соединения	Длина связи, Å	E , ккал/моль
С–Н	Насыщенные углеводороды	1,095	98,7
С–F	СН ₃ F	1,381	116,3
С–Cl	ССl ₄ , СНCl ₃	1,767	75,8

Окончание табл. 1

Связь	Соединения	Длина связи, Å	Е, ккал/моль
C–Br	Бромзамещенные предельных углеводородов	1,94	63,3
C–I	Иодзамещенные предельных углеводородов	2,14	47,24
C–C	Насыщенные углеводороды	1,54	79,3
C=C	Бензол	1,40	116,4
C=C	Этилен и его производные	1,34	140,5
C≡C	Ацетиленовые углеводороды	1,20	196,7
C=O	CO ₂	1,16	191,1
O–H	H ₂ O	0,958	110,1
O–H	Спирты	0,96	104,7
O–O	H ₂ O ₂	1,48	33,3
S–H	H ₂ S	1,346	86,8
S=O	SO ₂	1,432	125,9
N–H	NH ₃ , амины	1,008	92,0
N≡O	NO	1,151	149,4
As–H	AsH ₃	1,519	47,5

1.4. Классическая модель молекулы

Важно, что в классической модели атома или молекулы электроны никогда явным образом не рассматриваются.

В классической теории молекула рассматривается как совокупность «эффективных атомов»: молекула существует как единое целое, благодаря взаимодействиям эффективных атомов: главных и дополнительных. Слово «эффективный» употребляется для того, чтобы подчеркнуть, что атом в составе молекулы отличается от свободного атома. Если ядро у эффективного и свободного атомов одно и то же, то электронные оболочки существенно различаются по своей форме, а иногда и по количеству электронов. Таким образом, у каждого эффективного атома существует положительно заряженное ядро, массу эффективного атома можно считать сосредоточенной в ядре и принять это ядро за центр эффективного атома.

Молекула как целое может двигаться поступательно и вращаться относительно какой-либо внешней системы координат, принятой за неподвижную. Части молекулы также находятся в движении.

Во-первых, эффективные атомы совершают колебания около некоторых положений – положений равновесия.

Во-вторых, одни группы эффективных атомов молекулы могут совершать крутильные колебания или вращаться по отношению к другим группам атомов (внутреннее вращение). Например, в молекуле этана одна метильная группа может вращаться вокруг С–С связи относительно другой метильной группы.

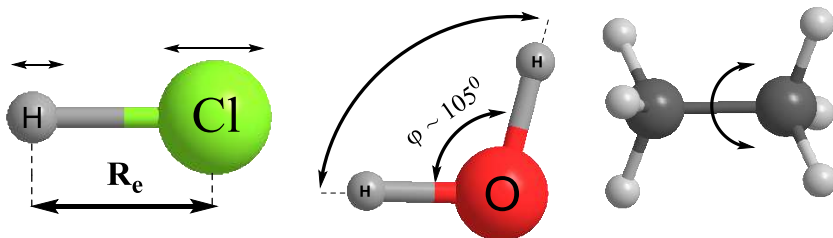


Рис. 1.7. Примеры геометрических характеристик связи

В дальнейшем для краткости вместо термина «эффективный атом» будем использовать «атом».

1.4.1. Координаты атомов (ядер) молекулы

Как описать расположение атомов или ядер в молекуле, или, иначе, задать ее конфигурацию? Можно задать положение ядер относительно какой-либо внешней (декартовой) системы координат. Если молекула содержит k эффективных атомов, то ее конфигурация в любой момент времени однозначно определяется $3k$ координатами x_i, y_i, z_i ($i = 1, 2, \dots, k$). Другими словами, молекула, состоящая из k атомов, имеет $3k$ степеней свободы. Эти $3k$ координат описывают расположение k атомов в пространстве и учитывают поступательное движение и вращение молекулы как целого, которые следует исключить, чтобы описать только взаимное (относительно друг друга) расположение атомов в молекуле. Для этого достаточно поместить начало координат в центр масс молекулы и потребовать, чтобы система координат двигалась поступательно и вращалась вместе с молекулой. Таким образом, исключаются

6 степеней свободы: 3 – при поступательном движении вдоль осей координат, 3 – при вращении молекулы (углы Эйлера).

Все сказанное справедливо не только для декартовой, но и для любой другой системы координат. Таким образом, взаимное расположение атомов в молекуле или ее конфигурация определяются следующим числом независимых координат (степеней свободы или геометрических параметров):

$$n = 3k - 6,$$

где k – число атомов в молекуле. В случае линейной молекулы число степеней свободы увеличивается на единицу: $n = 3k - 5$. Обозначим геометрические параметры или координаты следующим образом: $R_1, R_2...R_n$.

1.4.2. Равновесная геометрическая конфигурация молекулы

Понятие равновесной геометрической конфигурации (равновесная длина связи, равновесные значения валентных углов и т. п.) является одним из основных понятий.

Потенциальная энергия взаимодействия атомов в молекуле U зависит от их координат: $U(R_1, R_2...R_n)$.

Равновесная конфигурация определяется таким набором координат $R_{1e}, R_{2e}...R_{ne}$, при котором потенциальная энергия взаимодействия атомов минимальна $U(R_{1e}, R_{2e}...R_{ne}) = U_{min}$. Другими словами, это означает, что в равновесной конфигурации молекулы на атомы не действуют никакие силы. При смещении атомов от их равновесных положений потенциальная энергия возрастает, и на атомы начинают действовать силы, стремящиеся вернуть их в положение равновесия. Но это справедливо лишь для малых колебаний. Если же смещение велико, т. е. амплитуда колебаний увеличилась, то возможна диссоциация молекулы на составные части. При этом потенциальная энергия стремится к диссоциативному пределу. Для многоатомных молекул существует ряд диссоциативных пределов, соответствующих ее диссоциации на различные возможные части.

Как пример, рассмотрим зависимость $U(R_1, R_2...R_n)$ для двухатомной молекулы. Геометрическая конфигурация двухатомной

молекулы определяется числом параметров, равным $n = 3k - 5 = 3 \cdot 2 - 5 = 1$, т. е. одним параметром. В качестве этого параметра выберем расстояние между атомами или длину связи R . Зависимость $U(R)$ изображена на рис. 1.8.

Здесь потенциальная энергия зависит лишь от одной переменной, поэтому зависимость или потенциальная поверхность $U(R)$ является одномерной. Для более сложных многоатомных молекул потенциальная поверхность $U(R_1, R_2 \dots R_n)$ будет многомерной, а точнее, n -мерной.

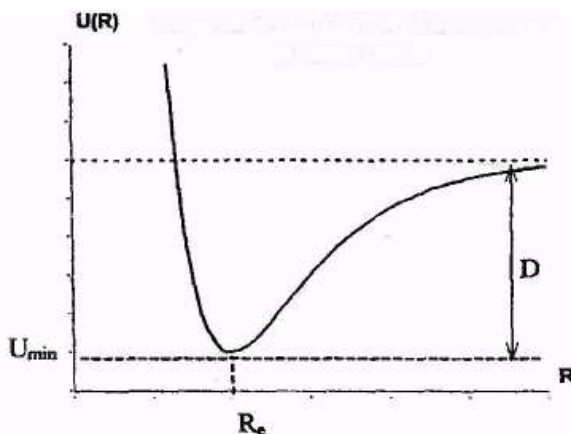


Рис. 1.8. Зависимость потенциальной энергии 2-атомной молекулы от длины связи

1.4.3. Межъядерные расстояния, валентные углы, углы внутреннего вращения

$N(n)$ независимых параметров, необходимых для определения конфигурации молекулы, могут быть выбраны различным образом. Напомним, что n – число колебательных степеней свободы молекулы.

В простейшем случае 2-атомной молекулы такой выбор однозначен. Геометрическая конфигурация двухатомной молекулы определяется одним параметром – расстоянием R между центрами эффективных атомов молекулы.

Уже в случае 3-атомной молекулы возможен различный выбор n параметров, определяющих ее конфигурацию. Например, в качестве трех параметров R_{e1} , R_{e2} ... R_{e3} , определяющих равновесную конфигурацию нелинейной молекулы H_2O , можно выбрать либо 3 межъядерных расстояния, либо 2 таких расстояния и угол между направлением химических связей OH:

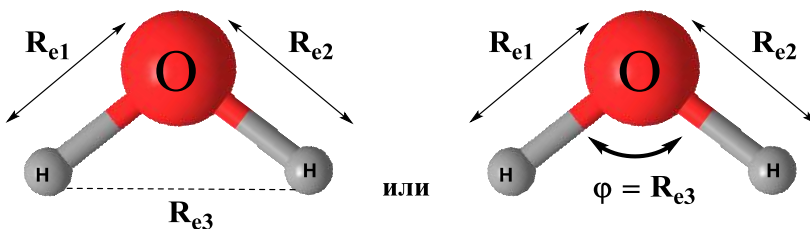


Рис. 1.9. Возможные параметры конфигурации молекулы воды

Еще больше различных вариантов выбора n независимых параметров, определяющих конфигурацию молекулы, будет в случае более сложных молекул (4-, 5-атомных и т. д.).

Возникает вопрос – какой набор параметров следует выбрать? Выбор здесь обусловлен связью химического строения, физических свойств и равновесной геометрической конфигурации молекул. В качестве величин, определяющих конфигурацию молекул, рассматриваются параметры, которые можно разбить на 3 группы:

а) расстояния между парами ядер химически связанных атомов – межъядерные расстояния химически связанных атомов – длины связей;

б) углы между линиями, соединяющие ядра химически связанных атомов – валентные углы;

в) углы поворота одних групп атомов молекулы относительно других групп атомов – углы внутреннего вращения.

Рассмотрим примеры молекул перекиси водорода, трихлорида алюминия и метана.

Молекула H_2O_2 .

Молекула не плоская. Число геометрических параметров равно $n = 3 \cdot 4 - 6 = 6$. Это 3 длины связей: O_1-O_2 , O_1-H_3 и O_2-H_4 ; 2 валентных угла: $H_3O_2O_1$ и $H_4O_1O_2$, угол поворота H_4 вокруг связи O_1-O_2 относительно атома H_3 .

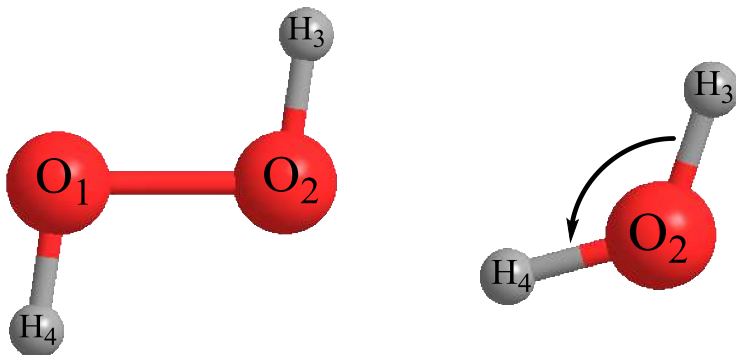


Рис. 1.10. Молекула H_2O_2 . Фронтальный вид и вид вдоль связи $\text{O}_1\text{--O}_2$

Молекула AlCl_3 .

Форма молекулы – плоская тригональная. Валентные углы Cl--Al--Cl равны 120° . Число геометрических параметров равно $n = 3 \cdot 4 - 6 = 6$. В качестве первых 5-ти параметров можно выбрать 3 длины связи Al--Cl , 2 угла Cl--Al--Cl (3-й угол является зависимым параметром и вычисляется $360 - 120 - 120$). Где взять шестой параметр?

Шестой параметр должен описывать положение одного из атомов Cl относительно плоскости, содержащей три других атома молекулы. Это будет угол внутреннего вращения, допустим, нижнего на рис. 1.11 атома Cl относительно верхнего атома Cl .

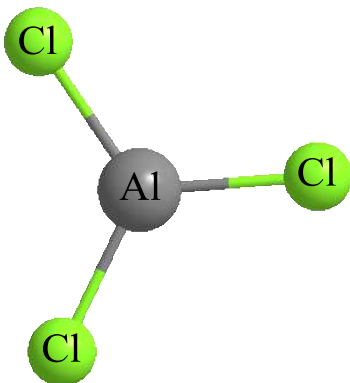


Рис. 1.11. Геометрия молекулы AlCl_3

Молекула CH_4 .

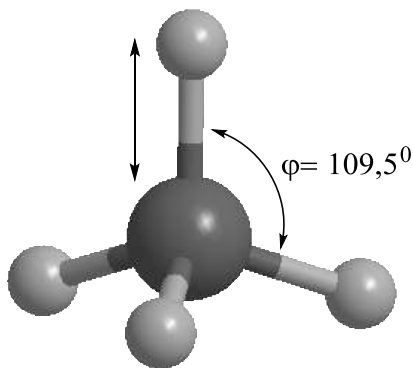


Рис. 1.12. Геометрия молекулы метана

В равновесной тетраэдрической конфигурации этой молекулы все валентные углы равны $109^\circ 28' \approx 109,5^\circ$. Число геометрических параметров равно $n = 3 \cdot 5 - 6 = 9$. В качестве этих параметров можно выбрать 4 длины связи C–H и любые 5 валентных углов из 6-ти возможных.

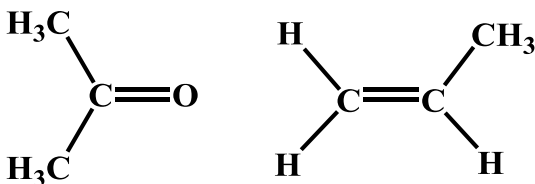
Шестой угол будет уже зависимым параметром, так как вычисляется, если известны остальные пять углов.

Следует обратить внимание, что во всех примерах приведены достаточно симметричные молекулы. Как определить форму простейших молекул и симметрию молекул рассмотрим позже. Вследствие симметрии молекулы некоторые геометрические параметры будут принимать одинаковые значения. Например, в молекуле H_2O_2 длины связей O–H будут одинаковыми, также будут равны валентные углы HOO.

1.4.4. Закономерности в геометрической конфигурации молекул

Опираясь на известное строение простейших молекул, можно предсказать строение и более сложных молекул, основываясь на следующем тезисе. В многоатомных молекулах фрагменты молекул, эквивалентные по химическому строению, имеют прибли-

женно одинаковую геометрическую конфигурацию независимо от молекулы, в которую они входят. Например, метильная группа имеет примерно тетраэдрическую форму, как в молекуле пропилена, так и в молекуле ацетона



1.4.5. Закономерности в равновесных значениях длин связей

Длина связи для данной пары связанных атомов уменьшается при увеличении кратности связи. Например,

C–C	1,54 Å	C–O	1,41 Å
C=C	1,33 Å	C=O	1,22 Å
C≡C	1,20 Å		

Длины связей несколько изменяются, даже если не меняется кратность связей, и зависит от природы орбиталей, участвующих в образовании связи, т. е. от относительного вклада *s*- и *p*-орбиталей. Например, длина связи C–H изменяется от 1,057 Å в ацетилене (*sp*-гибридизация) до 1,094 Å в метане (*sp*³-гибридизация).

Другими словами, можно сказать, что длина связи зависит от ближайшего окружения.

Однако эти отклонения относительно малы. Поэтому можно составить таблицу средних значений длин связей для пар связанных атомов.

В табл. 2 приведен набор значений для ковалентных связей. Длины связей других элементов можно найти в литературе в различных таблицах межатомных расстояний (либо в эксперименте). Когда не удастся найти экспериментальные данные, используют расчётные значения длин связей. Эти значения получаются сложе-

нием ковалентных радиусов двух связанных атомов. Ковалентный радиус данного атома равен половине экспериментально измеренной длины связи $A-A$. $R_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$, поэтому ковалентный радиус углерода принимается $0,77 \text{ \AA}$. Ковалентный радиус Cl (половина длины связи $Cl-Cl$) равен $0,99 \text{ \AA}$. Длина связи $C-Cl = 0,77 + 0,99 = 1,76 \text{ \AA}$. Экспериментальное значение длины связи в $C-Cl_4$ равно $1,77 \text{ \AA}$ и находится в хорошем согласии с расчётным. Обычно наблюдаемые расхождения больше: расчётные длины связей, как правило, заметно больше, чем найденные экспериментально. Различие возникает в основном из-за того, что ковалентные радиусы определяются по длинам связей в гомоядерных молекулах, тогда как молекулы могут состоять из атомов различной электроотрицательности.

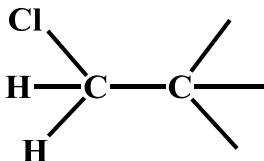
Таблица 2

Длины некоторых связей

Связь	Длина связи, \AA	Молекула
$C-Br$	1,94	CBr_4
$C-C$	1,54	C_2H_6
$C=C$	1,33	C_2H_4
$C\equiv C$	1,20	C_2H_2
$C-Cl$	1,77	CCl_4
$C-F$	1,32	CF_4
$C-H$	1,10	CH_4
ON	1,15	HCN
$C-O$	1,41	$(CH_3)_2O$
$C=O$	1,22	$(CH_3)_2CO$
$Cl-Cl$	1,98	Cl_2

1.4.6. Закономерности в валентных углах

Применяя различные теоретические подходы (метод отталкивания электронных пар, гибридизацию), мы можем приблизительно предсказать значения валентных углов в простых молекулах, таких как H_2O , H_2S , CH_4 , CCl_4 и т. п. Сложную многоатомную молекулу можно разбить на фрагменты, и в одинаковых фрагментах разных молекул валентные углы будут примерно одинаковы. Например, рассмотрим угол $Cl-C-C$ с вершиной на атоме C во фрагменте



в следующих молекулах:

$\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_3$	$110,8^\circ$
$\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	$110,5^\circ$
$\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$110,0^\circ$
$\text{ClH}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$111,0^\circ$
$\text{ClH}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCl}$	$111,0^\circ$

1.4.7. Закономерности в углах внутреннего вращения, конформеры

Рассмотрим внутреннее вращение на примере молекулы этана.

Здесь в двух проекциях изображена самая выгодная, так называемая скрещенная (заторможенная) конформация этана, в которой атомы H находятся в транс-положении относительно связи C—C.

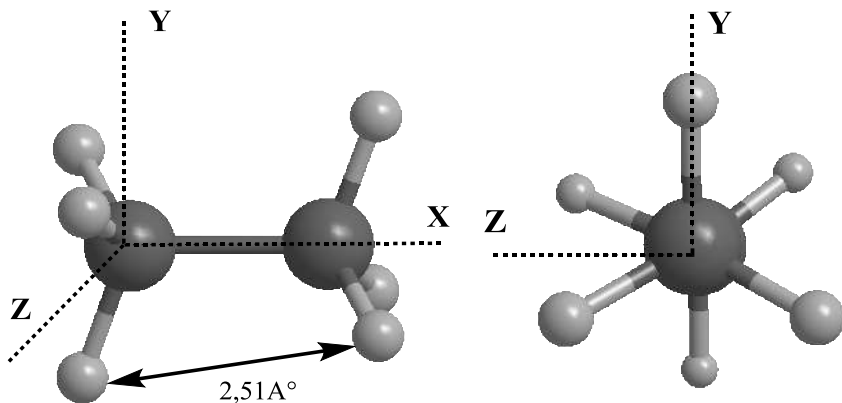


Рис. 1.12. Геометрия скрещенной (заторможенной) конформации этана (фронтальный вид и вдоль связи C—C)

При вращении одной метильной группы относительно другой на 60° вокруг связи С–С получается затененная (заслоненная) или цис-конформация этана.

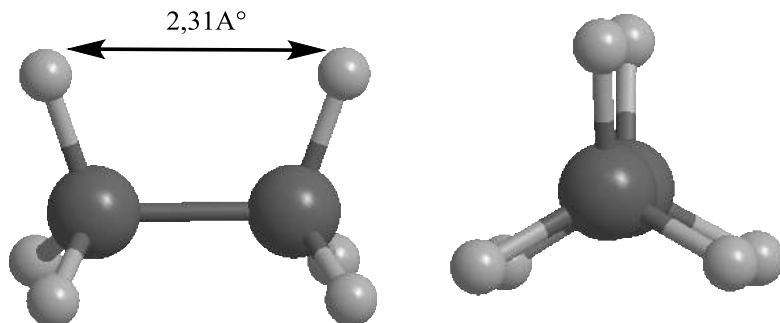


Рис. 1.13. Геометрия затененной конформации этана (фронтальный вид и вдоль связи С–С)

Цис-конформация является наименее устойчивой, так как в этой конформации расстояние между атомами водорода (попарно) разных метильных групп минимально, и силы отталкивания между этими атомами водорода наибольшие. Поэтому в этом положении метильная группа имеет максимум потенциальной энергии.

Очевидно, что в природе молекула этана чаще всего находится в виде самой энергетически выгодной транс-конформации, которой соответствует минимум потенциальной энергии. Таким образом, транс-конформация является равновесной конформацией молекулы этана.

Примем угол поворота метильной группы равным нулю в цис-конформации – $\varphi = 0^\circ$. Тогда при изменении этого угла потенциальная энергия вращения метильной группы вокруг связи С–С будет выглядеть так, как представлено на рис. 1.14.

Как видим, потенциальная кривая имеет три минимума, углы в которых отличаются на 120° . Эти минимумы соответствуют трем транс-конформерам, но эти конформеры неотличимы друг от друга, так как водороды в метильных группах этана совершенно идентичны. Для того чтобы перейти из положения, соответствующего одному минимуму, в положение, соответствующее соседнему ми-

нимуму, метильная группа должна иметь кинетическую энергию (вращения), превышающую или равную высоте потенциального барьера U_0 .

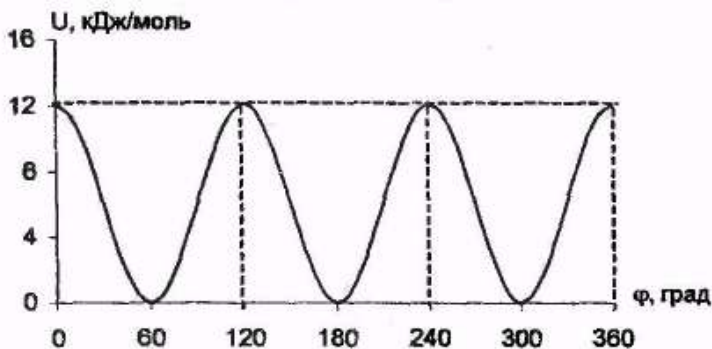


Рис. 1.14. Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от угла поворота метильной группы

Для этана и ряда других молекул, в которых вращение происходит вокруг оси симметрии порядка C_3 , зависимость $U(\phi)$ описывается эмпирической формулой:

$$U(\phi) = \frac{U_0}{2} [1 - \cos(3\phi - 180^\circ)].$$

Высота потенциального барьера U_0 , ограничивающего вращение, определяется величиной энергии взаимодействия валентно несвязанных атомов во вращающихся группах:

Вещество	U_0 , кДж/моль	Вещество	U_0 , кДж/моль
H_3C-CH_3	12,1	H_3C-CH_2F	13,9
$H_3C-C_2H_5$	14,2	H_3C-CH_2Cl	15,5
$H_3C-CH(CH_3)_2$	16,3	H_3C-OH	4,5
$H_3C-C(CH_3)_3$	18,4		

Из приведенных данных видно, что значение U_0 возрастает при замещении атомов водорода в молекуле этана атомами галогенов (или металльными группами) и уменьшается, если вращение происходит вокруг связи $C-O$.

Если энергия теплового движения (кинетическая энергия вращения) какой-нибудь атомной группы в молекуле меньше вы-

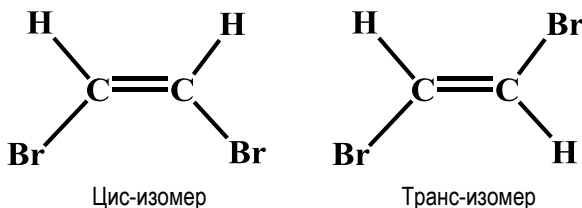
соты потенциального барьера, то эта группа не может покинуть положение, соответствующее минимуму потенциальной энергии, и совершает колебания около этого положения. Такой вид теплового движения называется *заторможенным вращением*.

Энергия, необходимая для вращения вокруг углерод-углеродной связи в этане, называется *торсионной энергией*. Говорят, что относительная неустойчивость заслоненной конформации или любой промежуточной скошенной конформации возникает вследствие торсионного напряжения.

При замене атомов водорода в этане на другие атомы или группы атомов возникают иные факторы, влияющие на относительную устойчивость конформеров: вандерваальсовы силы, диполь-дипольные взаимодействия, водородная связь. Но тенденция орбиталей связей соседних атомов углерода находится в заторможенной конформации остается, и любое отклонение от заторможенной конформации приводит к появлению торсионного напряжения.

Конформация – это такое взаимное расположение атомов и атомных групп в молекуле, которое может быть изменено в результате вращения или поворота отдельных частей молекулы без разрыва химических связей. Выше на рисунках изображены две конформации этана. Наравне с термином «конформация» используются термины «конформер» и «поворотный изомер».

В отличие от конформации, **конфигурация** – это такое взаимное расположение атомов в молекуле, которое нельзя изменить путем вращения (поворота) отдельных частей молекулы без разрыва химических связей. Например:



Переход от одной из таких конфигураций к другой невозможен без разрыва химических связей, так как вращение вокруг двойной связи невозможно.

1.4.8. Внутреннее вращение в 1,2-дихлорэтано

Изобразим энергетически самую выгодную транс-конформацию 1,2-дихлорэтана:

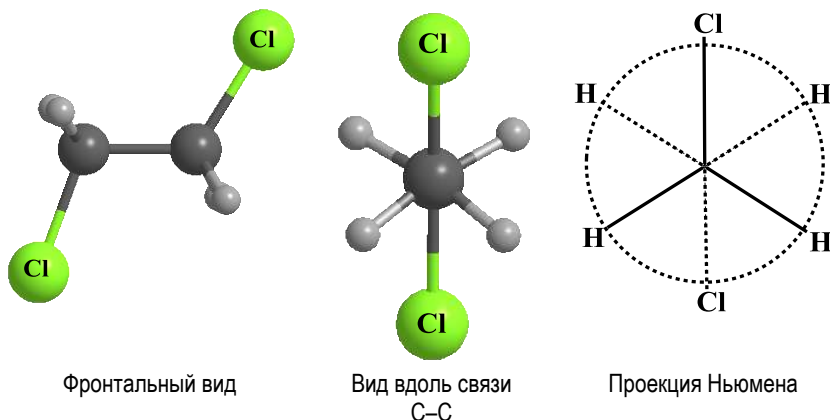


Рис. 1.15. Геометрия транс-конформации 1,2-дихлорэтана

В этой конформации атомы хлора располагаются на максимально возможном расстоянии друг от друга и находятся в транс-положении относительно связи C–C. Поэтому этот конформер называется транс-конформером 1,2-дихлорэтана. Как видно из рис. 1.15, проекция Ньюмена представляет собой схематическое изображение молекулы при взгляде вдоль связи C–C.

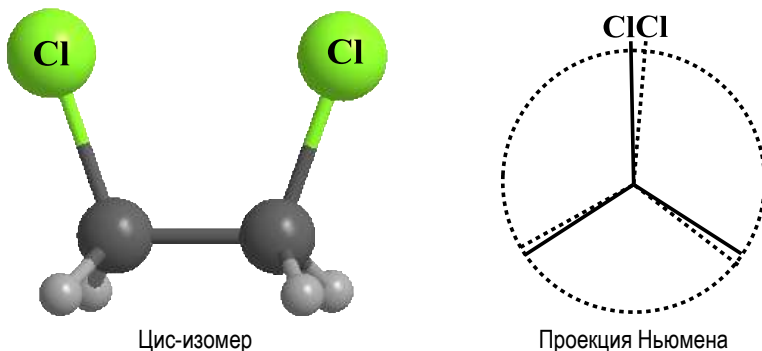


Рис. 1.16. Геометрия цис-конформации 1,2-дихлорэтана

Конформация с максимальной энергией называется *цис-конформацией*, и, как легко догадаться, в этой конформации расстояние между атомами хлора минимальное. Очевидно, что путем поворота вокруг связи С–С можно прийти из цис-конформации в транс-конформацию.

Примем угол поворота одной группы CH_2Cl относительно другой за 0° в цис-конформации. Выбрав в качестве исходной цис-конформацию, будем вращать «дальнюю» группу CH_2Cl , оставив при этом на месте «ближнюю» группу CH_2Cl (атом хлора в ней выделен жирным) (рис. 1.16). Тогда зависимость $U(\varphi)$ будет выглядеть, как на рис. 1.17.

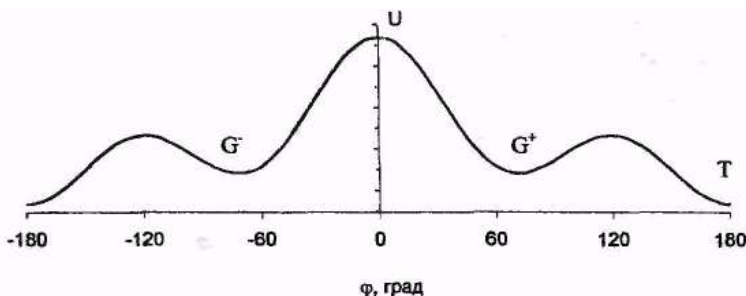
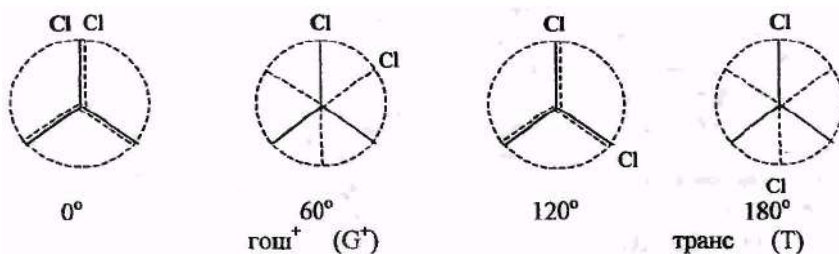
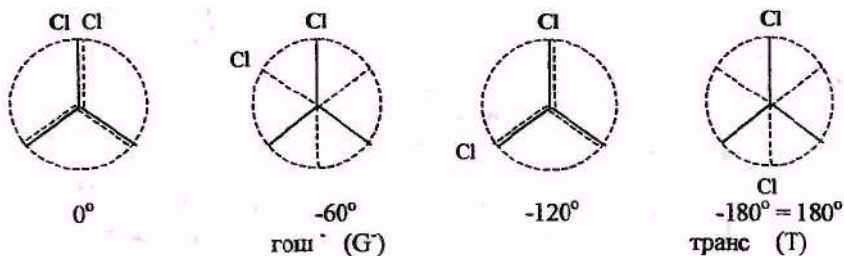


Рис. 1.17. Зависимость потенциальной энергии вращения группы CH_2Cl в 1,2-дихлорэтане

При вращении от 0° до 180° экстремальным точкам на этой зависимости соответствуют конформеры:



При вращении в обратную сторону:



Таким образом, трем минимумам потенциальной зависимости $U(\varphi)$ соответствуют три конформера 1,2-дихлорэтана: T, G⁺ и G⁻. Когда говорят, что молекула 1,2-дихлорэтана имеет три конформера, то подразумевают именно эти конформеры, соответствующие минимумам зависимости $U(\varphi)$. На самом деле молекула может принимать конформацию с любым значением угла φ . Итак, существует бесконечно много конформеров 1,2-дихлорэтана. Каждый из них имеет некоторую потенциальную энергию $U(\varphi)$. Однако конформеры с меньшей энергией встречаются в природе чаще, чем конформеры с большей энергией в соответствии с распределением Больцмана. Если приближенно считать, что существуют только конформеры, энергия которых соответствует минимумам зависимости $U(\varphi)$ (дискретное распределение), то можно вычислить их больцмановское относительное распределение по формуле:

$$\frac{N_i}{N_{\min}} = \frac{g_i}{g_{\min}} e^{-\frac{U_i - U_{\min}}{RT}},$$

где N_i – доля конформера с энергией U_i ; g_i – степень вырождения конформера с энергией U_i (количество конформеров с одинаковой энергией U_i); N_{min} , g_{min} , U_{min} – характеристики конформера с наименьшей энергией; R – универсальная газовая постоянная (1,987 кал/моль · °C или 8,314 Дж/моль · °C); T – температура, K.

1.5. Симметрия молекул. Операции симметрии

Представления о симметрии очень важны как в связи с теоретическим, так и экспериментальным изучением атомов и молекул.

Основные принципы симметрии применяются в квантовой механике, спектроскопии и для определения структуры при помощи дифракции нейтронов, электронов и рентгеновских лучей. Некоторые расчеты значительно упрощаются, если принимать во внимание симметрию молекулы. Симметрией определяется также, может ли быть молекула оптически активной или иметь дипольный момент.

Под операциями симметрии для молекулы подразумеваются операции отражения молекулы в плоскости, поворота молекулы как целого вокруг некоторой оси, отражение в центре, и наконец, вращение вокруг некоторой оси с последующим отражением в центре. Этим операциям симметрии соответствуют элементы симметрии: плоскости симметрии, оси симметрии, центр симметрии и зеркально-поворотные оси симметрии.

Плоскость симметрии (обозначается σ).

Рассмотрим молекулу формальдегида H_2CO . Эта молекула имеет две плоскости симметрии, при отражении в которых она не меняется. Первая вертикальная плоскость симметрии σ_v проходит через ядра всех атомов. Вторая вертикальная плоскость симметрии $\sigma_{v'}$ перпендикулярна первой и проходит через биссектрису угла HCH . При отражении ядра C и O сохраняют свои положения, а эквивалентные ядра H меняются местами, что не связано с какими-либо изменениями в строении или свойствах молекулы.

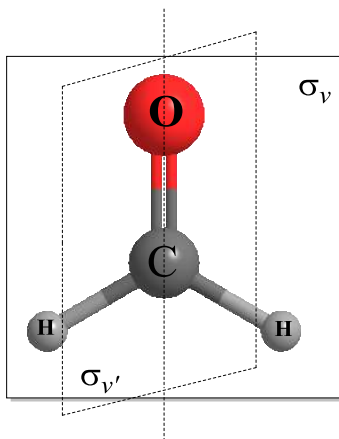


Рис. 1.18. Плоскость симметрии формальдегида

Ось симметрии n -го порядка (обозначается C_n).

Осью симметрии n -го порядка называется такая ось, при повороте вокруг которой на угол $360/n$ молекула не меняется. Рассмотренная выше молекула формальдегида помимо двух плоскостей симметрии имеет ось симметрии второго порядка C_2 , проходящую через линию пересечения плоскостей. При повороте $360/2 = 180^\circ$ вокруг этой оси ядра С и О остаются на своих местах, а ядра Н меняются местами. Молекулы могут иметь ось симметрии следующих порядков: 1, 2, 3... 6 и ∞ .

C_∞ – любые углы поворота (линейные молекулы):

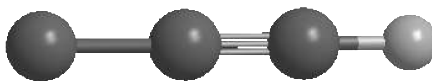


Рис. 1.19. Ось симметрии C_∞ пропана-1

Центр симметрии (обозначается i).

Центром симметрии называется такая точка, при отражении в которой молекула не меняется. Например, молекула этилена имеет центр симметрии на середине расстояния между ядрами углерода. При отражении в этой точке ядра углерода и ядра водорода (крест накрест) меняются местами, что не приводит к изменению в строении и свойствах молекулы.

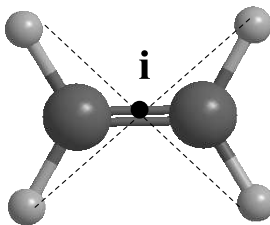


Рис. 1.20. Центр симметрии молекул этилена

Зеркально-поворотная ось симметрии n -го порядка (S_n).

Это такая ось, при повороте вокруг которой на углы $360/n$ и последующего отражения в плоскости, перпендикулярной этой оси, молекула не меняется.

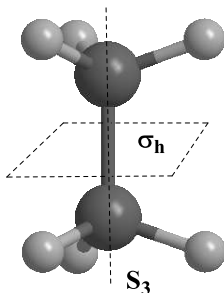


Рис. 1.21. Зеркально-поворотная ось симметрии 6-го порядка (S_6)

Например, цис-конформер этана имеет ось симметрии C_3 (она же – зеркально-поворотная ось S_3), а также зеркальную плоскость, которая перпендикулярна оси C_3 и обозначается σ_h . Эта плоскость отличается от плоскости для транс-конформера тем, что является зеркальной.

Для транс-конформера этана имеется зеркально-поворотная ось шестого порядка, при повороте вокруг которой на 60° и последующем отражении в плоскости, изображенной на рис. 1.22, молекула не меняется. Плоскость, изображенная здесь, не является зеркальной.

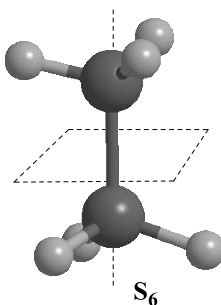


Рис. 1.22. Зеркально-поворотная ось симметрии 6-го порядка (S_6)

Молекула может иметь несколько осей симметрии разных порядков. В этом случае одна из осей наивысшего порядка называется *главной осью симметрии*. Рисуют молекулу так, чтобы главная ось симметрии была расположена вертикально. Здесь изображена проекция транс-конформера этана (вид снизу) (рис. 1.23).

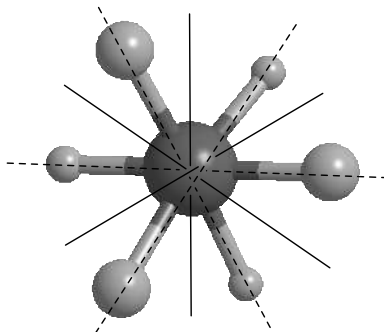


Рис. 1.23. Проекция транс-конформера этана (вид снизу)

Например, транс-конформер этана помимо главной оси симметрии C_3 имеет еще три оси симметрии C_2 , изображенные на рис. 1.23 непрерывными линиями и проходящие через центр связи С–С. Как следствие, возникает еще один элемент симметрии – плоскость симметрии σ_d . σ_d – это вертикальная плоскость, которая содержит главную ось C_3 и делит ось C_2 пополам. Таких плоскостей здесь три и они изображены пунктиром.

Группы симметрии. Все возможные сочетания элементов симметрии (операций симметрии), которые могут встречаться в молекулах, можно подразделить на строго определенное число групп симметрии. Следовательно, каждая молекула в соответствии с ее элементами симметрии, т. е. теми операциями, при которых она не меняется, может быть отнесена к определенной группе симметрии. Как найти группу симметрии какой-либо молекулы?

Во-первых, необходимо знать конфигурацию молекулы и записать ее (лучше в нескольких проекциях).

Во-вторых, нужно найти все элементы симметрии этой молекулы:

- начинать следует с поиска осей симметрии и выделения среди них главной оси симметрии; как только главная ось найдена, следует перерисовать молекулу, расположив главную ось вертикально;

- далее, нужно найти все плоскости симметрии и определить их тип σ_v , σ_h или σ_d ;

– наконец, отыскать зеркально-поворотные оси и центр симметрии. Следует отметить, что наличие у молекулы некоторых элементов симметрии обуславливает обязательное наличие и других элементов симметрии. Если молекула имеет две взаимно перпендикулярные плоскости симметрии, то линия пересечения этих плоскостей будет осью симметрии C_2 . Наличие оси C_2 и плоскости, ей перпендикулярной, обуславливает наличие центра симметрии и зеркально-поворотной оси S_2 и т. п.

В-третьих, по набору найденных элементов симметрии определить группу симметрии, пользуясь табл. 3.

Таблица 3

Обычные точечные группы Шенфлиса

Группа симметрии	Элементы симметрии	Пример
C_1	–	CHFCIBr
C_s	σ	CH ₂ FCI
C_i	i	CHCIBr-CHCIBr
C_2	C_2	HO-HO
C_{2v}	$C_2, 2\sigma_v$	CH ₂ Cl ₂
C_{3v}	$C_3, 3\sigma_v$	CH ₃ -CCl ₃
C_{4v}	$C_4, 4\sigma_v$	–
$C_{\infty v}$	$C_{\infty}, \infty \sigma_v$	CO
C_{2h}	C_2, σ_h, i	Транс– 1,2-дихлорэтилен
C_{3h}	$C_3(S_3), \sigma_h$	B(OH) ₃
D_{2h}	$C_2, 2C_2, \sigma_h, 2 \sigma_v, i$	этилен
D_{3h}	$C_3(S_3), 3C_2, \sigma_h, 3 \sigma_v$	BF ₃
D_{4h}	$C_4(S_4), 4C_2, \sigma_h, 2 \sigma_v, 2\sigma_d, i$	PtCl ₄ ²⁻
D_{6h}	$C_6(S_6), 3C_3, 6C_2, \sigma_h, 6 \sigma_v, 6\sigma_d, i$ и др.	бензол
$D_{\infty h}$	$C_{\infty}, \infty C_2, \sigma_h, \infty \sigma_v, i$	ацетилен
D_{2d}	$C_2(S_4), 2C_2, 2\sigma_d$	CH ₂ =C=CH ₂
T_d	–	метан
O_h	–	SF ₆

1.6. Теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей (теория Гиллеспи)

Теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей (ОЭПВО) – один из подходов в химии, необходимый для объяснения и предсказания возможной геометрии молекул. Согласно данной теории молекула всегда будет принимать такую форму, при которой отталкивание внешних электронных пар будет минимально (принцип минимума энергии).

Н. Сиджвик и Г. Пауэлл еще в 1940 г. предложили модель отталкивания электронных пар, которая впоследствии была развита Р. Гиллеспи и Р. Найхолмом в 1957 г. Основные идеи этого подхода, приложимого только к соединениям непереходных элементов, сводятся к следующим положениям:

1. Конфигурация связей многовалентного атома (или иона) обуславливается исключительно числом связывающих и несвязывающих электронных пар в валентной оболочке центрального атома.

2. Ориентация облаков электронных пар валентных орбиталей определяется максимальным взаимным отталкиванием заполняющих их электронов.

Если бы природа сил взаимного отталкивания электронных пар имела чисто электростатический характер, эти силы определялись бы соотношением (r^{-n}), где $n = 2$. Однако кроме электростатического взаимодействия электронные пары на разных локализованных молекулярных орбиталях (ЛМО) испытывают отталкивание еще в силу действия принципа Паули, поэтому в выражении для сил

$$F \sim 1/r^n, \quad (1.1)$$


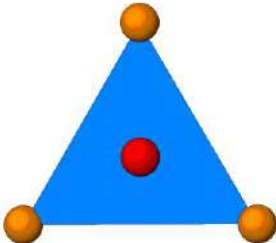
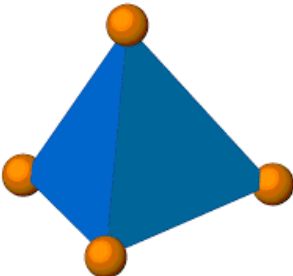
где r – расстояние между «центрами тяжести» облаков электронных пар ЛМО, $n \rightarrow \infty$.

Задача поиска расположения центров облаков электронных пар, сталкивающихся друг с другом в соответствии с формулой (1.1) при равных для всех пар величинах, эквивалентна задаче размещения нескольких частиц на поверхности сферы при их максимальном удалении друг от друга. Эта задача решается строго для числа частиц от 2 до 12 и дает результат, представленный в табл. 4.

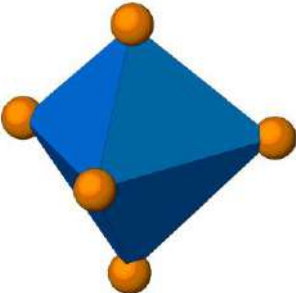
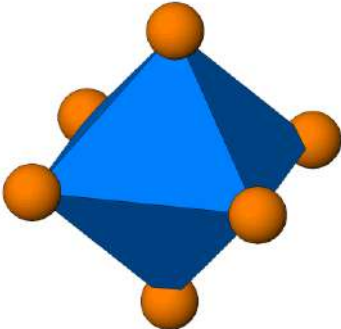
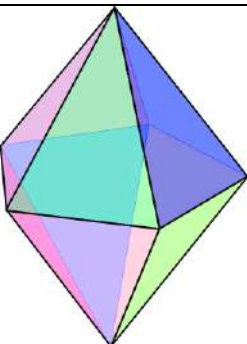
В табл. 4 в число q входят электронные пары как на связывающих ЛМО, так и на несвязывающих, т. е. неподеленные электронные пары (НЭП). Гиллеспи ввел для связывающих электронных пар обозначение **X**, а для несвязывающих – **E**. С учетом этих обозначений можно следующим образом представить геометрическую конфигурацию молекул типа AX_mE_n . Как видно из данных табл. 5 (приведены некоторые примеры), в рамках теории ОЭПВО для определения топологии связей центрального атома в молекулах, образованных непереходными элементами, необходимо только сосчитать число электронных пар на связывающих и несвязывающих орбиталях и разместить их на осях соответствующего многогранника.

Таблица 4

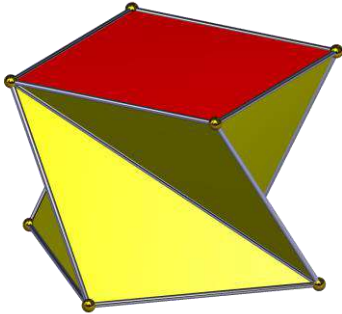
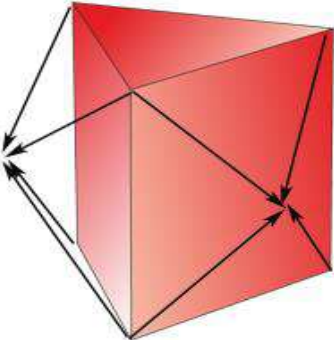
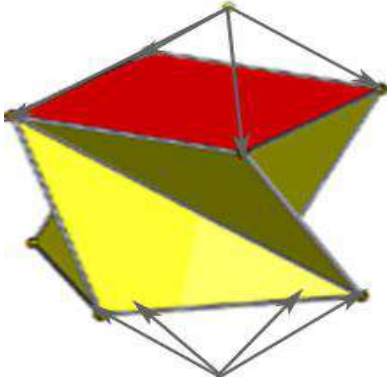
Конфигурация связей центрального атома А в зависимости от числа электронных пар q на его валентных орбиталях

q	Конфигурация	Геометрия
2	Линейная	
3	Равносторонний треугольник	
4	Тетраэдр	

Продолжение табл. 4

<i>q</i>	<i>Конфигурация</i>	<i>Геометрия</i>
5	Тригональная бипирамида	
6	Октаэдр	
7	Октаэдр с дополнительной вершиной	

Продолжение табл. 4

q	Конфигурация	Геометрия
8	Квадратная антипризма	
9	Треугольная призма с тремя дополнительными вершинами	
10	Квадратная антипризма с двумя дополнительными вершинами	

Окончание табл. 4

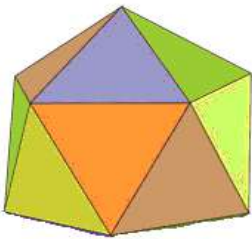
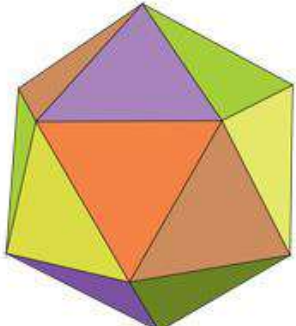
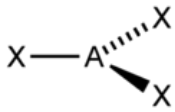
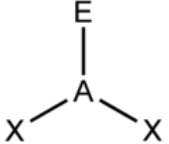
q	Конфигурация	Геометрия
11	Икосаэдр без одной вершины	
12	Икосаэдр	

Таблица 5

Геометрия структуры молекул типа Ax_mE_n без кратных связей

Общее число электрон-ных пар	Геометрия 0 свободных пар	1 свободная пара	2 свободные пары	3 свободные пары
2	$X-A-X$ Линейная	—	—	—
3	 Равносторонний треугольник	 Искаженная	—	—

Окончание табл. 5

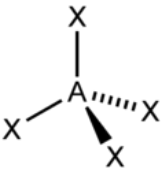
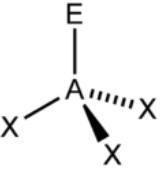








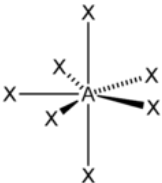
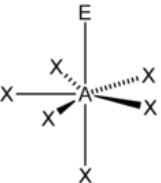




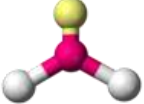
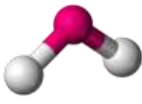
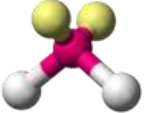
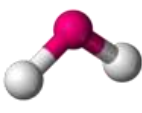


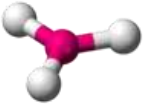
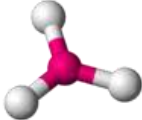
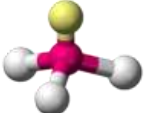
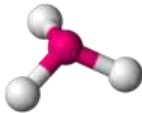
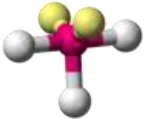
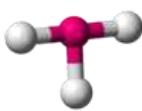
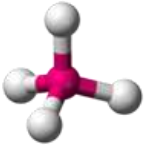
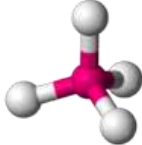



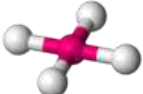
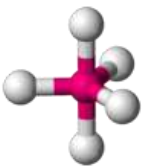
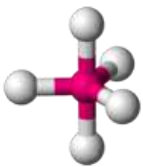
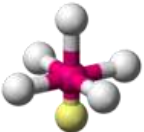
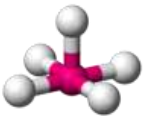
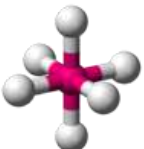
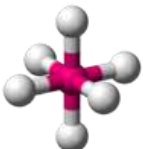

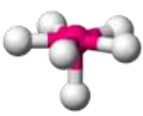


Общее число электрон- ных пар	Геометрия 0 свободных пар	1 свободная пара	2 свободные пары	3 свободные пары
4	 <p>Тетраэдр</p>	 <p>Тригональная пирамида</p>	 <p>Искаженная</p>	—
5	 <p>Тригональная бипирамида</p>			
6	 <p>Октаэдр</p>	 <p>Квадратная пирамида</p>		—
7	 <p>Пентагональная бипирамида</p>	 <p>Пентагональная пирамида</p>	—	—

Таблица 6

Конфигурация молекул типа AX_mE_n без кратных связей

Тип молекулы	Конфигурация	Расположение электронных пар*	Геометрия**	Примеры
AX_1E_n	Двухатомная			HF, O ₂
AX_2E_0	Линейная			BeCl ₂ , HgCl ₂ , CO ₂
AX_2E_1	Искаженная			NO ₂ ⁻ , SO ₂ , O ₃
AX_2E_2	Искаженная			H ₂ O, OF ₂
AX_2E_3	Линейная			XeF ₂ , I ₃ ⁻
AX_3E_0	Равносторонний треугольник			BF ₃ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₃
AX_3E_1	Тригональная пирамида			NH ₃ , PCl ₃
AX_3E_2	Т-образная			ClF ₃ , BrF ₃
AX_4E_0	Тетраэдр			CH ₄ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻

Окончание табл. 6

Тип молекулы	Конфигурация	Расположение электронных пар*	Геометрия**	Примеры
AX_4E_1	Дисфеноид («Качели»)			SF_4
AX_4E_2	Плоскоквадратная геометрия			XeF_4
AX_5E_0	Тригональная бипирамида			PCl_5
AX_5E_1	Квадратная пирамида			ClF_5, BrF_5
AX_6E_0	Октаэдр			SF_6
AX_6E_1	Пентагональная пирамида			XeF_6
AX_7E_0	Пентагональная бипирамида			IF_7

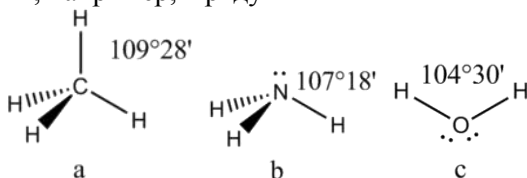
* Расположение электронных пар, включая свободные.

** Геометрия (без свободных электронных пар).

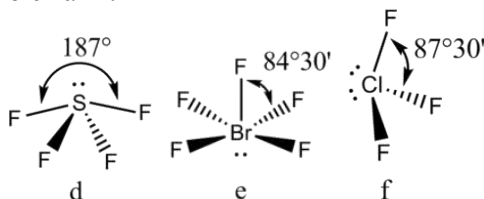
Развитие теории ОЭПВО и примеры.

1. Неподделенная электронная пара занимает больший объем, чем пара электронов на орбитали, участвующей в образовании ординарной связи. Сила отталкивания электронных пар в данной валентной оболочке понижается в следующем порядке: неподделенная пара – неподделенная пара ($E-E$) > неподделенная пара – связывающая пара ($E-X$) > связывающая пара – связывающая пара ($X-X$).

Это допущение вытекает из таких простых аргументов, как то, что неподделенная электронная пара находится в поле только одного положительного атомного остова и, следовательно, более диффузна, чем связывающая электронная пара, испытывающая сжатие полем зарядов двух атомных остовов. Отсюда следует вывод, что в серии изоэлектронных молекул (т. е. содержащих равное число электронных пар в валентной оболочке) неподделенная пара, заменяя связывающую электронную пару, стремится занять больше пространства вокруг атома. Это уменьшает валентные углы между связями, например, в ряду

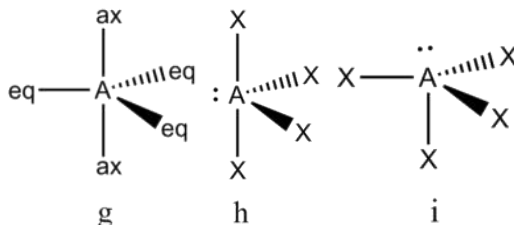


Аналогичное объяснение имеют отклонения от полностью симметричной ориентации связей в молекуле типа AX_5E , AX_4E , AX_3E_2 . Поскольку отталкивания электронных пар типа $E-X$ доминируют по сравнению с отталкиваниями $X-X$, валентные углы XAX несколько сжаты:



В прямой связи с данными об эффективных объемах связывающих и неподделенных электронных пар находится такое важное следствие, как положение о том, что в молекулах типа AX_4E , AX_3E_2 , AX_2E_3 , геометрическая форма которых производится от

структуры тригональной бипирамиды, электронные пары всегда занимают экваториальные положения (см. табл. 5, 6).



Это объясняется тем, что в структуре *h* имеются только два невыгодных E–X-взаимодействия электронных пар, когда их оси составляют угол 90° . В структуре *i* (топомерной *h*) таких невыгодных взаимодействий три.

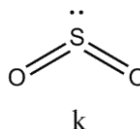
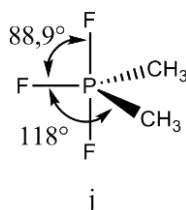
2. Объем электронной пары, участвующей в образовании связи, уменьшается с увеличением электроотрицательности лиганда.

Более электроотрицательный лиганд сильнее притягивает общее электронное облако связывающей пары, что можно представить как дополнительное сжатие этого облака. Данная электронная пара будет более удалена от центрального атома и испытывает меньшее отталкивание со стороны других соседних электронных пар. Все это поведет к тому, что валентные углы, составляемые связями центрального атома с наиболее электроотрицательными лигандами, должны иметь наименьшие значения. Эффект влияния изменения электроотрицательности лигандов на валентные углы связей иллюстрируется сравнением молекул NH_3 и NF_3 . Большая электроотрицательность фтора уменьшает размеры пары на связи N–F, в результате углы FNF составляют всего 102° , что на 5° меньше, чем углы HNH в аммиаке. Такая же тенденция наблюдается в ряду PI_3 (102°), PBr_3 ($101,5^\circ$), PCl_3 ($100,3^\circ$), PF_3 ($97,8^\circ$). Интересный пример – молекула $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ (*j*). Валентные углы в этой молекуле уменьшаются в порядке $\text{CPC} > \text{CPF} > \text{FPF}$, соответствующем порядку возрастания электроотрицательности лигандов.

Следует отметить, что, если рассматривать неподеленную электронную пару как некий воображаемый лиганд (фантом-лиганд) с предельно малой электроотрицательностью, правила 1 и 2 легко обобщаются.

3. Две электронные пары двойной связи или три электронные пары тройной связи занимают больший объем, чем электронная пара одинарной связи.

Это правило является основным при рассмотрении геометрической структуры молекул, содержащих кратные связи. Как и для остальных молекул, определение конфигурации связей центрального атома основывается на выделении электронных пар σ -связей и неподеленных электронов. Электроны π -связей на этой стадии не учитываются. Так, например, чтобы определить форму молекулы SO_2 (k), необходимо учесть, что из шести электронов в валентной оболочке серы два расходуются на образование двух π -связей. Из оставшихся четырех два образуют с неподеленными электронами кислородных атомов σ -связи, а два остаются в виде неподеленной пары. Таким образом, необходимо учесть относительную ориентацию облаков трех электронных пар, что в согласии с данными табл. 7 ведет к угловой конфигурации.



В табл. 7 представлены данные о геометрической структуре широкого ряда молекул непереходных элементов с кратными связями. Так как кратная связь содержит более чем одну электронную пару, ее электронное облако занимает большее пространство, чем электронная пара ординарной связи. Размер электронного облака двойной связи по сравнению с размером орбитали неподеленной электронной пары недостаточно определен. Обычно их размеры принимают равными. Большой размер кратной связи виден из примеров молекул типа X_2CO и $\text{X}_2\text{C}=\text{CH}_2$, пирамидальных молекул типа X_2SO , тетраэдрических молекул типа POX_3 . Из табл. 8 видно, что угол XCX всегда меньше 120° , угол XSO больше угла XSX .

Таблица 7

**Геометрическая структура молекул непереходных элементов,
содержащих кратные связи**

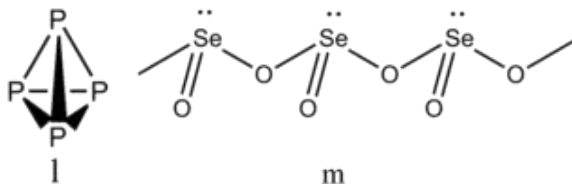
Общее число электрон- ных пар σ -орбиталей и несвязы- вающих орбиталей	Число σ -связей	Число неподеленных пар	Конфигурация связей	Примеры
2	2	0	Линейная	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$
3	3 2	0 1	Треугольная Угловая	
4	4 3 2	0 1 2	Тетраэдриче- ская Пирамидальная Угловая	
5	5 4	0 1	Тригональная бипирамида Бисфеноидная	
6	6	0	Октаэдрическая	

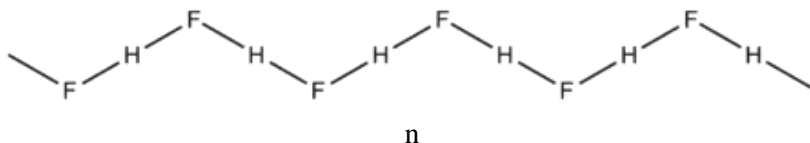
Таблица 8

Данные о геометрической структуре молекул непереходных элементов с кратными связями

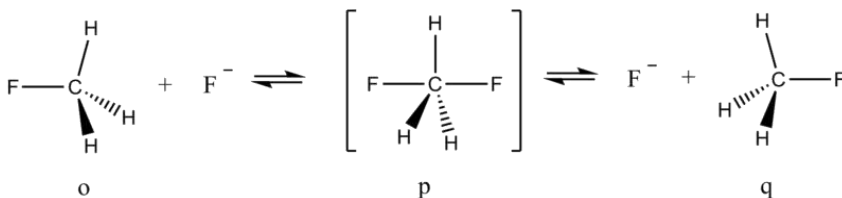
Молекула	Угол, град		Молекула	Угол, град	
	XCX	CXO		XCX	XCC
F ₂ CO	108,0	126	H ₂ CH=CH ₂	116,8	122
CH ₃ COF	110	128; 122	H ₂ C=CHF	115,4	123,3; 120,9
Cl ₂ CO	111,3	124,3	H ₂ C=CF ₂	109,3	125,3
H ₂ CO	115,8	122,1	H ₂ C=CCl ₂	114	123
(NH ₂) ₂ CO	118	121	F ₂ C=CH ₂	110	125
(NH ₂) ₂ CS	116	122	F ₂ C=CFCl	114	123
Молекула	XSX	XSO	Молекула	XPX	XPO
F ₂ SO	92,8	106,8	POF ₃	101,3	113
Br ₂ SO	96	108	POCl ₃	103,3	112
(CH ₃) ₂ SO	100	107	POBr ₃	108	110
(C ₆ H ₅) ₂ SO	97,3	106,2	PSF ₃	100,3	113,8

Важно подчеркнуть, что выводы теории ОЭПВО о геометрическом строении молекул легко экстраполируются на более сложные молекулы и ионы, чем рассмотренные в табл. 5–8. В каждом случае необходимо выделить фрагмент, содержащий центральный атом, координирующий около себя другие атомы или их группировки, и установить число и тип окружающих данный атом электронных пар. Таким образом, нетрудно определить, например, структуру молекулы Р₄. Каждый атом фосфора в ней имеет три соседа и, кроме того, сохраняет одну неподеленную электронную пару. Следовательно, должна реализоваться тетраэдрическая конфигурация осей электронных пар, отвечающая молекулярной структуре *l*:





Таким же образом приходим к пирамидальной конфигурации связей атома селена (m) в полимерном диоксиде селена $(\text{SeO}_2)_n$, угловой структуре полимерной цепи кристалла HF (n). Положения теории ОЭПВО полезны при определении строения не только стабильных молекул и ионов, но также для описания относительной ориентации групп в метастабильных комплексах и даже переходных состояниях реакций присоединения, замещения. Так, например, в полном согласии с данными строгих расчетов предсказывается тригонально-бипирамидальное строение переходного состояния в реакции бимолекулярного замещения на sp^3 -углеродном центре:



Действительно, пять электронных пар, окружающих центральный атом углерода в переходном состоянии реакции замещения, обуславливает его структуру p .

Недостатки теории ОЭПВО и отклонения от ее предсказаний. Как и всякая приближенная теория, основанная на той или иной модели, теория ОЭПВО сталкивается с рядом трудностей, предопределенных недостатками модели, лежащей в ее основе. Укажем на некоторые из них.

1. Как было отмечено в предыдущих разделах, теория приложима к описанию строения молекул только непременных элементов, т. е. элементов, не имеющих не полностью заполненные внутренние электронные оболочки. Дело в том, что наличие таких оболочек, например d -электронов в атомах переходных элементов,

приводит к отклонениям от сферической симметрии распределения электронов остова. Это, в свою очередь, ведет к тому, что распределение облаков электронных пар в пространстве относительно центрального атома не подчиняется точно соотношению (1.1). Эти отклонения особенно заметны при значительном количестве (6–9) электронов в *d*-оболочках переходных элементов.

2. Участие *d*-орбиталей в связях, образуемых элементами низших периодов, также приводит к отклонениям от ожидаемой на основании представлений теории ОЭПВО геометрии. Хорошо известным примером являются угловые искажения молекул галогенидов щелочноземельных металлов. Эти отклонения иллюстрируются в табл. 9.

Таблица 9

Конфигурация связей в молекулах галогенидов щелочноземельных металлов MX_2 (л – линейная, у – угловая конфигурации)

	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>I</i>
<i>Be</i>	л	л	л	л
<i>Mg</i>	у	л	л	л
<i>Ca</i>	у	л	л	л
<i>Sr</i>	у	у	л	л
<i>Ba</i>	у	у	у	у

Причины этих отклонений вызваны изменениями в типе орбиталей центрального атома, образующих связи с галогенами, переходом от *sp*-типа к *sd*-типу по мере возрастания порядкового номера элемента и электроотрицательности лиганда. Теория ОЭПВО в отличие от представлений ЛМО и теории гибридизации АО не учитывает прямо тип орбиталей электронных пар, что и не позволяет учесть отдельные тонкие различия.

3. В соединениях типа AX_6E и других с высоким координационным числом центрального атома неподделенная электронная пара является стереохимически инертной и структура соответствует конфигурации, получаемой без учета электронной пары *E*. Так, анионы $SbCl_6^{3-}$, $TeCl_6^{2-}$ имеют октаэдрическое строение, хотя они, как и гексафторид ксенона XeF_6 , содержат в валентной оболочке по семь электронных пар. Однако XeF_6 имеет в согласии с теорией ОЭПВО структуру неправильного октаэдра (табл. 3), тогда как в

указанных анионах все связи равноценны. Другой пример – $\text{Cs}_2[\text{XeF}_8]^{2-}$. Анион этой соли, в котором центральный атом окружен девятью электронными парами, вопреки ожиданиям теории имеет строение квадратной антипризмы. Причина отмеченных отклонений состоит в том, что одна из валентных электронных пар, а именно ns^2 , сильно локализована и по своим свойствам резко отличается от характеристик остальных электронных пар.

4. Большие расхождения с предсказаниями теории ОЭПВО наблюдаются для соединений с высокополярными связями, близкими к ионному типу. Так, молекула Li_2O , относящаяся к типу AX_2E_2 , имеет не угловую, а линейную форму. Последнее понятно из электростатических соображений, если представить Li_2O в форме ионной структуры $\text{Li}^+ \text{O}^{2-} \text{Li}^+$.

5. В теории ОЭПВО характеристики заместителей X фактически не принимаются во внимание. Кроме неправильных предсказаний для ионных соединений, это ведет к неточному предсказанию и для соединений, в которых X представляет собой π -сопряженную систему. Так, анионы AX_3E типа $\text{C}(\text{CN})_3^-$, $\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$ имеют не ожидаемую пирамидальную, а плоскую форму вследствие того, что последняя обеспечивает лучшие условия для включения неподеленной электронной пары в общую π -систему. Несмотря на отмеченные недостатки, представления теории ОЭПВО исключительно полезны и при правильном применении достаточно надежны для объяснения и предсказания структурных характеристик молекул и ионов, образованных непереходными элементами в самых различных валентных состояниях. Теория ОЭПВО может служить примером простой и эффективной теоретической концепции, позволяющей предвидеть главные детали молекулярной структуры без проведения трудоемких расчетов.

Размеры электронных облаков электронных пар. В теории отталкивания электронных пар важное значение приобретают сведения об объёме электронных пар. Приближённая оценка объёмов электронных пар осуществляется с использованием модели жёстких сфер. Согласно этой модели, длина ковалентной связи d равна сумме радиусов двух атомных остовов и диаметра связывающей электронной пары:

$$d = r_{\text{остов}}^A + r_{\text{остов}}^B + 2r_e,$$

где r_e – радиус связывающей электронной пары (рис. 1.24).

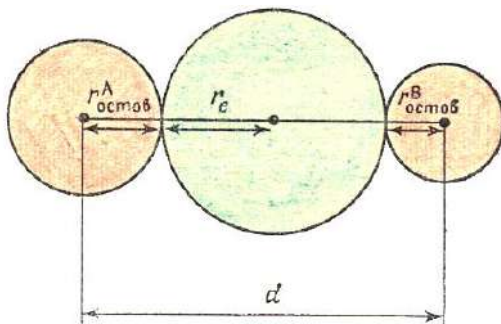


Рис. 1.24. Строение ковалентной связи в модели жёстких сфер

Для гомоядерной двухатомной молекулы ковалентный радиус атома $r_{ков} = \frac{1}{2} d$, поэтому справедливо следующее соотношение:

$$r_{ков} = r_{остов} + r_e \text{ или } r_e = r_{ков} - r_{остов}.$$

Из этого соотношения принято рассчитывать радиусы электронных пар большинства элементов, используя значения ковалентных радиусов и ионных радиусов, которые соответствуют размерам атомных остовов.

Особенности строения некоторых 5- и 7-координируемых структур. Пятикоординируемые молекулы (AX_4E , AX_3E_2 , AX_2E_3) имеют множество интересных особенностей, которые происходят из-за неэквивалентности экваториальных и осевых (аксиальных) положений. Осевые положения более перегружены, чем экваториальные:

- 1) осевые положения более длинны, чем экваториальные;
- 2) неподеленные электронные пары занимают менее перегруженные экваториальные положения;
- 3) большие лиганды занимают менее перегруженные экваториальные положения;
- 4) углы, вовлекающие большие лиганды и неподеленные пары больше, чем в обычных углах многогранника.

Геометрия молекул с конфигурацией треугольной бипирамиды последовательно согласуется правилам 1–4, как показано примерами, представленными на рис. 1.25, 1.26, за исключением одного

известного исключения. В молекулах PHF_4 , PH_2F_3 и PH_3F_2 , меньшие лиганды H неожиданно занимают менее переполненные экваториальные места. Однако отклонения от обычной геометрии треугольной бипирамиды совместимы с небольшим размером водородного лиганда, осевые связи P–F согнуты к экваториальным лигандам H, другими словами, углы HPF_{ax} меньше, чем 90° (рис. 1.26). Эти интересные структуры заслуживают дальнейшего исследования.

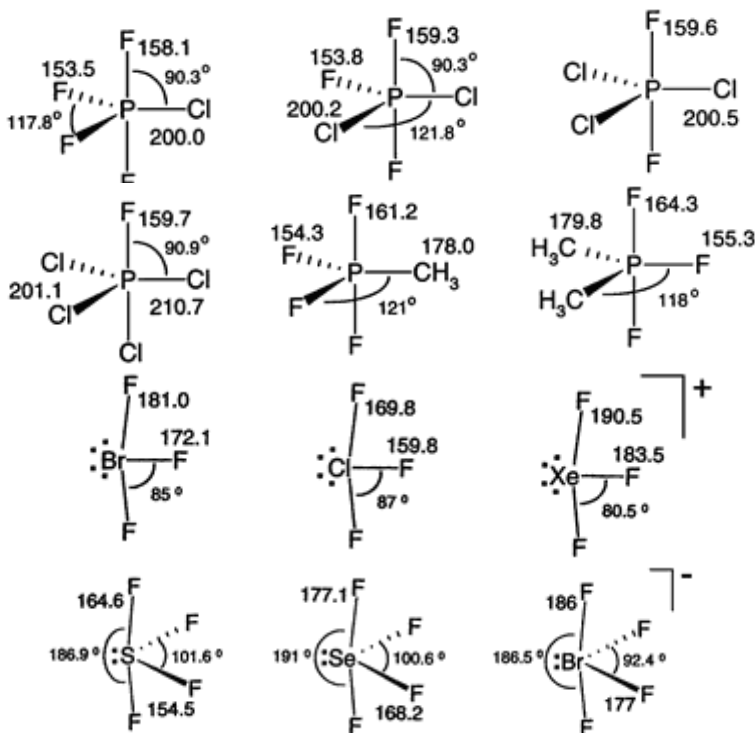


Рис. 1.25. Структуры некоторых молекул с конфигурацией тригональной бипирамиды

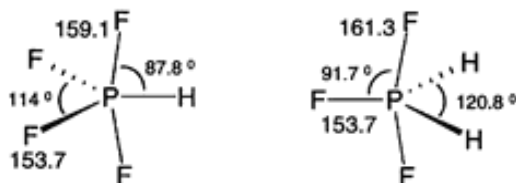


Рис. 1.26. Структуры двух пентавалентных гидридов-фторидов фосфора

Семи-координируемые молекулы. Максимальное координационное число 3-го периода 6–8 группы равняется шести. Это также справедливо для больших атомов 4-го периода, но для еще больших атомов 5-го периода становится возможным соединения с координацией семь и восемь. Особенно интересны структуры с координацией 7, потому что, как и 5-координируемые, все положения лигандов не могут быть эквивалентными. Рассмотрение отклонения положения лигандов приводит к заключению, что для молекулы AX_7 есть три возможные конфигурации с очень подобной энергией, искаженной треугольной призмы, октаэдра и пятиугольной бипирамиды. Для элементов 6–8 групп наблюдается конфигурация пятиугольной бипирамиды. В этой геометрии осевые положения не эквивалентны экваториальным положениям, но, в отличие от треугольной бипирамиды, это – осевые положения, которые менее переполнены, чем экваториальные положения так, чтобы осевые связи были короче, чем экваториальные. Таким образом, большие лиганды предпочтительно занимают осевые места, как показано на рис. 1.27. Однако молекулы AX_6E долго признавались исключениями, потому что у них нет ожидаемой пятиугольной пирамидальной геометрии с одной осевой неподеленной парой. Скорее у них есть или неискаженная восьмигранная геометрия, например $SeCl_6^{2-}$, или симметрия C_{3v} искажила восьмигранную геометрию, например IF_6^- и XeF_6 . В этих молекулах неподеленная пара была описана как бездействующая или слабо активная.

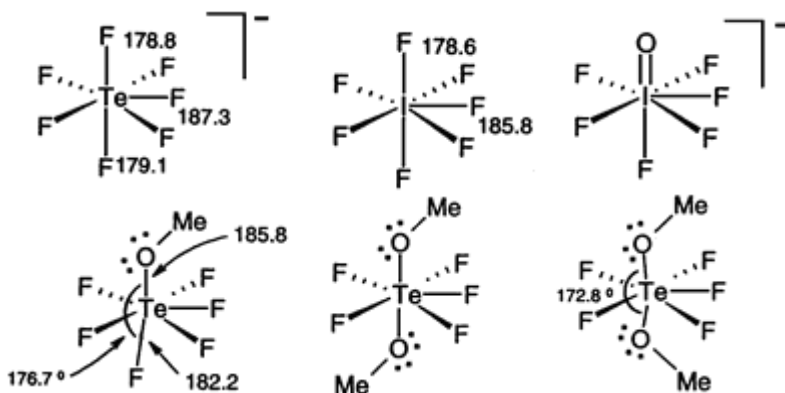


Рис. 1.27. Структуры молекул типа AX_7 с конфигурацией пентагональной бипирамиды

1.7. Теория напряжения Байера. Факторы, влияющие на устойчивость конформаций

В 1885 г. профессор Мюнхенского университета Адольф Байер предложил теорию, объясняющую некоторые аспекты химии циклических соединений. Часть его теории, рассматривающая способность к раскрытию цикла у циклопропанов и циклобутанов, общепринята и сегодня, хотя сейчас она излагается с других, более современных позиций. В остальном теория оказалась основанной на неверных предположениях и была отвергнута.

Байер рассуждал следующим образом. В общем случае, когда атом углерода связан с четырьмя другими атомами, между каждыми двумя связями образуется тетраэдрический угол, равный $109,5^\circ$. Однако кольцо циклопропана представляет собой треугольник с углом 60° , а кольцо циклобутана – квадрат с углом 90° . Поэтому в циклопропане или циклобутане две связи у каждого из атомов углерода не могут образовать тетраэдрический угол и угол между ними должен быть «сжат» до 60° или 90° .

Эти отклонения углов связей от нормального тетраэдрического значения делают эти молекулы «напряженными» и, следовательно, неустойчивыми по сравнению с молекулами с тетраэдрическими углами связей. Циклопропан и циклобутан склонны вступать в реакции раскрытия кольца, поскольку при этом «снимается» напряжение и образуются более устойчивые ациклические соединения. Поскольку искажение углов в циклопропане ($109,5^\circ - 60^\circ = 49,5^\circ$) более значительно, чем в циклобутане ($109,5^\circ - 90^\circ = 19,5^\circ$), то циклопропан является более напряженным, более неустойчивым и более склонным к реакциям раскрытия кольца, чем циклобутан.

Углы в правильном пятиугольнике [108°] весьма близки к тетраэдрическим [$109,5^\circ$], и поэтому циклопентан должен быть практически свободен от углового напряжения. Углы в правильном шестиугольнике [120°] несколько превышают тетраэдрические, на основании чего Байер предположил (ошибочно!), что в циклогексане должно быть некоторое напряжение. Далее он также ошибочно предположил, что при переходе к циклопептану, циклооктану и т. д. отклонения величин углов от $109,5^\circ$ будут увеличи-

ваться, вследствие чего молекулы будут становиться все более напряженными.

Итак, Байер предположил, что циклы, меньшие или большие пяти- или шестичленных, неустойчивы. Именно в силу этой неустойчивости трех- и четырехчленные циклы подвергаются реакциям раскрытия кольца; та же причина объясняет значительные трудности, связанные с синтезом циклов большего размера. Как согласуется теория напряжения Байера с фактами?

Теплоты сгорания и относительная стабильность циклоалканов. Теплота сгорания – это количество тепла, выделяющееся при сгорании 1 моля соединения до двуокиси углерода и воды. Как и теплоты гидрирования, теплоты сгорания часто могут дать полезную информацию об относительной устойчивости органических соединений. Соответствуют ли данные по теплотам сгорания различных циклоалканов предположению Байера о малой устойчивости циклов меньшего или большего размера, чем циклопентан или циклогексан?

Рассмотрение данных для большого числа соединений показывает, что теплоты сгорания алифатических углеводородов довольно неплохо согласуются с величинами, рассчитанными на основании характеристических вкладов каждой из структурных единиц молекулы. Для ациклических алканов вклад каждого метиленового звена ($-\text{CH}_2-$) в суммарную теплоту сгорания составляет примерно 157,4 ккал/моль ($659,0 \cdot 10^3$ Дж/моль). В табл. 10 приведены теплоты сгорания некоторых циклоалканов.

Из данных табл. 10 видно, что теплота сгорания на CH_2 -группу в случае циклопропана на 9 ккал ($37,68 \cdot 10^3$ Дж) выше, чем аналогичная величина для ациклических углеводородов. Для циклобутана это различие составляет 7 ккал (29,31 кДж). Независимо от того, в состав какого соединения входит CH_2 -группа, она дает одни и те же продукты при сгорании – двуокись углерода и воду.

Если циклопропан и циклобутан выделяют при сгорании больше энергии в расчете на CH_2 -группу, чем ациклические соединения, то это означает, что они содержат больше энергии на CH_2 -группу. Тогда в соответствии с теорией напряжения Байера циклопропан и циклобутан менее устойчивы по сравнению с ацик-

лическими соединениями. Кажется вполне разумным предположение, что склонность циклопропанов и циклобутанов к реакциям с раскрытием кольца связана с их меньшей устойчивостью.

Таблица 10

Теплоты сгорания циклоалканов

Размер кольца	Теплота сгорания в расчете на CH_2 -группу, ккал/моль ($4,187 \cdot 10^3$ Дж/моль)	Размер кольца	Теплота сгорания в расчете на CH_2 -группу, ккал/моль ($4,187 \cdot 10^3$ Дж/моль)
Для ациклических соединений	157,4	10	158,6
		11	158,4
		12	157,6
3	166,6	13	157,8
4	164,0	14	157,4
5	158,7	15	157,5
6	157,4	17	157,2
7	158,3		
8	158,6		
9	158,8		

В соответствии с теорией Байера циклы, большие, чем циклопентан и циклогексан, также должны быть неустойчивыми и, следовательно, должны иметь высокие теплоты сгорания, причем их относительная неустойчивость и соответственно теплоты сгорания должны монотонно возрастать с увеличением размера кольца. Однако из данных табл. 10 видно, что на самом деле наблюдается почти обратная картина. Ни для одного из циклов, больших C_4 , теплота сгорания в расчете на CH_2 -группу не отличается слишком сильно от величины 157,4 ккал ($659,0 \cdot 10^3$ Дж) (ациклические соединения). В действительности одно из небольших отклонений наблюдается для «самого стабильного» (по Байеру) соединения – циклопентана: 1,3 ккал на CH_2 -группу, или 6,5 ккал на молекулу. Кольца, содержащие от 7 до 11 атомов углерода, имеют ту же величину теплоты сгорания в расчете на CH_2 -группу, что и циклопентан, а для колец с 12 атомами углерода и более эта величина уже практически равна вкладу CH_2 -группы в теплоты сгорания ациклических веществ. В противоположность теории Байера ни одна из этих систем не обладает заметно меньшей устойчивостью по сравнению с ацикличе-

скими соединениями, а соединения с большими циклами не напряжены. Более того, если их синтезировать, то соединения с большими циклами почти не обнаруживают тенденции вступать в реакции раскрытия цикла, как циклопропан и циклобутан.

Что же неверно в теории Байера, что делает ее непригодной для колец, содержащих более четырех атомов углерода? Только одно: при вычислении величин углов Байер исходил из предположения о том, что кольцо является плоским. Так, например, величина угла для правильного плоского шестиугольника равна 120° , а для правильного десятиугольника – 144° . Однако кольцо циклогексана не является правильным шестиугольником, а кольцо циклодекана – правильным десятиугольником. Эти циклы не плоские, а искривлены таким образом (рис. 1.28), что угол каждой связи у атомов углерода составляет $109,5^\circ$.

Трехчленный цикл должен быть плоским, поскольку три точки (ядра трех атомов углерода) лежат в одной плоскости. Четырехчленный цикл не обязательно должен быть плоским, но в данном случае деформация будет увеличивать угловое напряжение. Пятичленный цикл не должен быть плоским, но в этом случае плоское расположение позволит углам связи иметь почти тетраэдрическую величину.

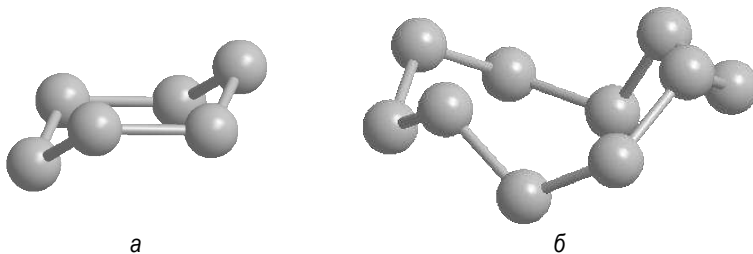


Рис. 1.28. Неплоские кольца: а – циклогексан; б – циклодекан

Все кольца большего размера будут неплоскими. (В действительности, как мы увидим ниже, циклобутан и циклопентан также являются неплоскими, несмотря на то что искажение в этих случаях увеличивает угловое напряжение.)

Если кольца большого размера устойчивы, почему же их трудно синтезировать? Здесь мы подошли ко второму неверному

допущению Байера. Тот факт, что соединение трудно синтезировать, совсем не означает, что оно неустойчиво. Замыкание кольца требует, чтобы два конца цепи были достаточно сближены друг с другом для того, чтобы образовалась связь. Чем больше размер кольца, которое нужно синтезировать, тем более длинной будет цепь, из которой его получают, и тем меньше вероятность сближения двух концов этой цепи. В этих условиях более вероятно сближение концов двух различных цепей, что дает совершенно другие продукты.

Методы, которые удастся успешно использовать для получения больших циклов, основаны на учете этих соображений. Эти реакции циклизации проводятся в сильно разбавленных растворах, в которых маловероятно соударение двух различных цепей; в подобных условиях реакция образования циклов является основной, хотя и протекает медленно. Пяти- и шестичленные циклы относятся к числу самых распространенных в органической химии, поскольку они достаточно велики по размеру, чтобы быть свободными от углового напряжения, и достаточно малы для того, чтобы их образование по реакции циклизации осуществлялось легко.

Орбитальное описание углового напряжения. Что же означает угловое напряжение по Байеру с позиций современных представлений о ковалентной связи?

Для образования связей необходимо такое расположение атомов, при котором орбитали одного атома перекрывались бы с орбиталями другого. Для данной пары атомов, чем больше перекрывание атомных орбиталей, тем прочнее связь. Когда углерод связан с четырьмя другими атомами, его связывающие орбитали (sp^3 -орбитали) направлены к углам тетраэдра; угол между каждой парой орбиталей равен $109,5^\circ$. Образование связи с другим атомом углерода происходит в результате перекрывания одной из этих sp^3 -орбиталей с аналогичной sp^3 -орбиталью другого атома углерода. Это перекрывание наиболее эффективно, а следовательно, и связь наиболее прочна, если два атома расположены так, что эти sp^3 -орбитали направлены друг к другу. Это означает, что если атом углерода связан с двумя другими атомами углерода, то угол C—C—C должен быть равен $109,5^\circ$.

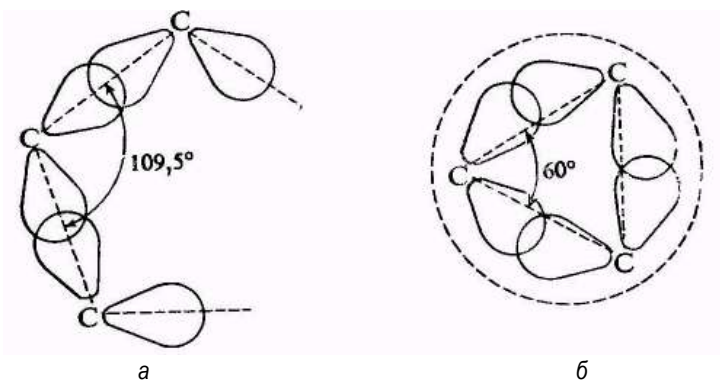


Рис. 1.29. Угловое напряжение:

а – максимальное перекрытие, допустимое для ациклических или макроциклических соединений; б – слабое перекрытие в циклопропановом кольце.

Пунктирная линия показывает боковое перекрытие, придающее соединению π -характер

Однако в циклопропане угол C–C–C не может быть равен 109,5°, а составляет 60°. В результате атомы углерода не могут располагаться так, чтобы позволить sp^3 -орбиталям быть направленными друг к другу (рис. 1.29). В этом случае перекрытие меньше и связь слабее, чем обычная углерод-углеродная связь.

Уменьшение устойчивости циклических соединений, обусловленное угловым напряжением, объясняется слабым перекрытием атомных орбиталей, образующих связи углерод-углерод.

Квантовомеханические расчеты, выполненные К. Коулсоном и У. Моффитом в Оксфордском университете, показывают, что «изгибание» связей в трех- и четырехчленных циклах влечет за собой не только недостатки. В этом случае появляется боковое перекрытие «изогнутых» орбиталей, допускающее делокализацию электронов по типу кольцевого π -облака, окружающего кольцо и лежащего в одной плоскости с ним (пунктирная линия на рис. 1.29). Эта делокализация не только частично компенсирует дестабилизирующий эффект слабости связи углерод-углерод, но и придает связям « π -характер» и сообщает соединениям с малыми циклами им одним присущие свойства. Таким образом, хотя реакция раскрытия цикла, безусловно, связана с угловым напряжением

ем, конкретная природа реагентов, вызывающих это раскрытие, определяется особенностями химии этих соединений.

Факторы, влияющие на устойчивость конформаций. Для более глубокого понимания химии циклических соединений необходимо использовать представления конформационного анализа. Предварительно целесообразно рассмотреть факторы, определяющие устойчивость конформаций.

Любой атом стремится к тому, чтобы его валентные углы совпадали с углами между его связывающими орбиталями; например, для sp^3 -гибридизованного атома углерода угол соответствует тетраэдрическому и равен $109,5^\circ$. Любое отклонение от «нормального» значения валентности угла сопровождается возникновением углового напряжения.

Любая пара тетраэдрических атомов углерода, связанных друг с другом, стремится расположиться так, чтобы все связи имели заторможенную конформацию. Это означает, что любое этановое звено молекулы стремится принять, подобно этану, заторможенную конформацию. Любое отклонение от этого расположения сопровождается возникновением торсионного напряжения. Любые два атома (или группы), непосредственно не связанные друг с другом, могут взаимодействовать между собой различными способами в зависимости от их размера, полярности и того, насколько они сближены. Эти несвязанные взаимодействия могут быть либо отталкивающими, либо притягивающими, и в результате их может происходить либо дестабилизация, либо стабилизация конформаций.

Несвязанные атомы (или группы), соприкасающиеся друг с другом (это означает, что расстояние между ними равно сумме их вандерваальсовых радиусов), притягиваются друг к другу. Если их сблизить на меньшее расстояние, то они отталкивают друг друга, т. е. сближение сопровождается появлением вандерваальсова (стерического) напряжения.

Несвязанные атомы или группы стремятся занять такие положения, чтобы были обеспечены наиболее благоприятные диполь-дипольные взаимодействия: положения, в которых минимальны диполь-дипольные отталкивания и максимальны диполь-дипольные притяжения. (Особенно сильное притяжение возникает

в случае особого рода диполь-дипольного взаимодействия, известного под названием водородная связь.)

Все эти факторы, компенсирующие или усиливающие друг друга, определяют общую устойчивость конформаций. Для того чтобы вывести наиболее устойчивую конформацию данной молекулы, следовало бы в идеальном случае рассмотреть все возможные комбинации валентных углов, углов вращения и даже длин связей и выяснить, какая из комбинаций приведет к меньшему содержанию энергии. Подобный подход возможен только при использовании вычислительных машин, и первые успешные шаги в этом направлении были сделаны Хендриксоном (университет в Брондейсе).

Как расчеты, так и экспериментальные измерения показывают, что конечный результат является компромиссным и лишь немногие молекулы имеют те идеализированные конформации, которые мы им приписываем и которыми для удобства пользуемся. Так, например, вероятно, ни одно из соединений с четырехвалентным атомом углерода (за исключением тех, которые содержат четыре идентичных заместителя) не имеет валентных углов, в точности равных тетраэдрическому. В реальной молекуле углы искажены (появляется угловое напряжение), что необходимо для уменьшения вандерваальсова напряжения или диполь-дипольного взаимодействия. В скошенном конформере *n*-бутана двугранный угол между метильными группами не равен 60° , а несколько больше этой величины: молекула допускает возникновение некоторого торсионного напряжения для уменьшения вандерваальсова взаимодействия между метильными группами.

В действительности в некоторых случаях возникновение торсионного напряжения может не только уменьшить вандерваальсово напряжение двух слегка налагающихся групп, но и изменить расстояние между этими группами так, что вместо вандерваальсова отталкивания будет наблюдаться их *притяжение*. Хотя различные напряжения в молекуле играют большую роль, получены также данные, что весьма важны и стабилизирующие факторы.

Так, например, стерическая сближенность групп делает одну конформацию менее устойчивой, чем другую; в некоторых случаях, однако, это происходит не в результате увеличения вандерваальсова отталкивания из-за сближенности групп, а в результате уменьшения вандерваальсова притяжения.

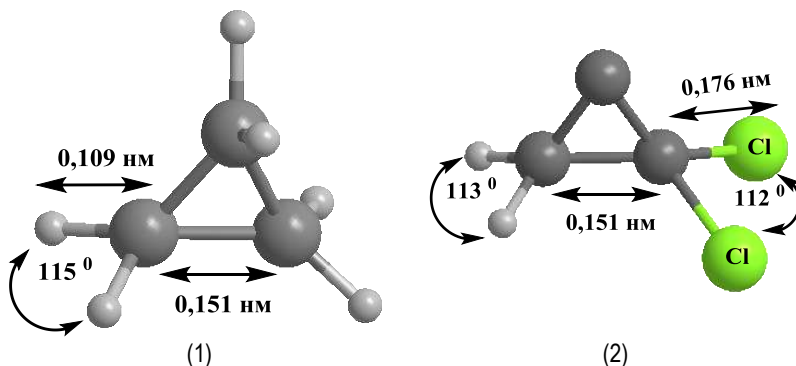
Глава II

КОНФОРМАЦИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ



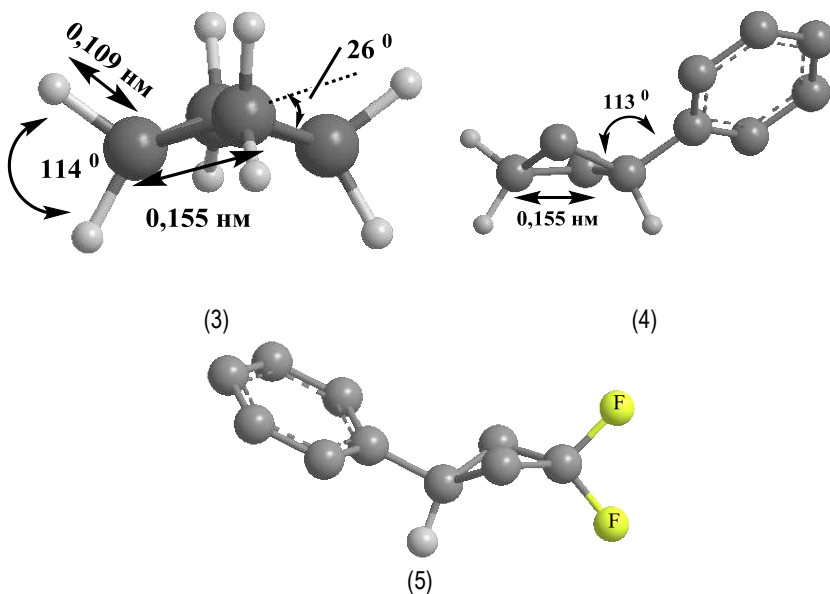
2.1. Малые циклы

Циклопропан, как мы уже отмечали, единственный плоский карбоцикл. Геометрические параметры самого циклопропана (1) и его производных, например (2), точно определены с помощью рентгено- и электронно-графических методов. Наиболее примечательно здесь некоторое сокращение расстояния между углеродными атомами (1,51 Å вместо 1,54 Å в алифатической цепи), а также увеличенный валентный угол между экзоциклическими связями. Это одно из проявлений особого характера связей в циклопропановом кольце («банановые связи»).



Энергия напряжения циклопропана равна 115 кДж/моль, его алкильных гомологов – около 120 кДж/моль, метиленикклопропена – 171 кДж/моль.

Циклобутан. Геометрические параметры циклобутана и некоторых его производных показаны в формулах (3) – (5). «Угол складчатости» составляет $\approx 25^\circ$. Неплоское строение циклобутана установлено с помощью рентгенографического и электронно-графического методов, спектроскопии ЯМР, а также с помощью других методов. Так, из спектров ЯМР ^{19}F 3-фенил-1,1-дифторциклобутана (5) видно, что атомы фтора неэквивалентны, так как они занимают псевдоэкваториальное и псевдоаксиальное положение.



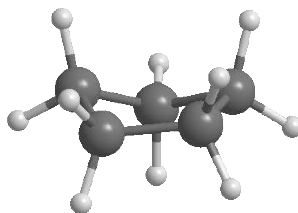
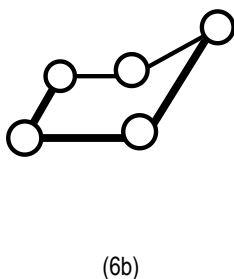
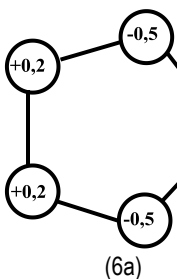
2.2. Обычные циклы

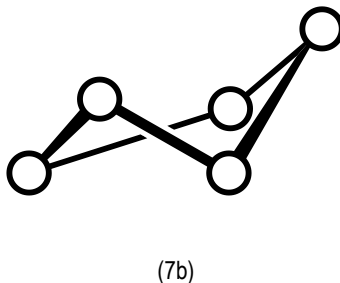
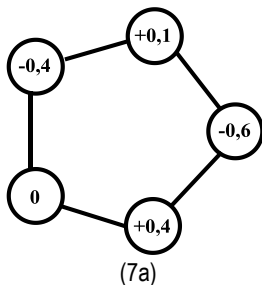
Циклопентан и его производные. В плоской модели циклопентана угол отклонения валентных связей от их нормального тетраэдрического направления составляет менее 1° , поэтому байеровское напряжение здесь практически отсутствует. Однако заслонение связей С–Н должно было бы вызвать в плоской конформации циклопентана дополнительное напряжение, равное около 63 кДж/моль. В действительности же за счет перехода в

неплоскую конформацию энергия напряжения снижается до 27 кДж/моль.

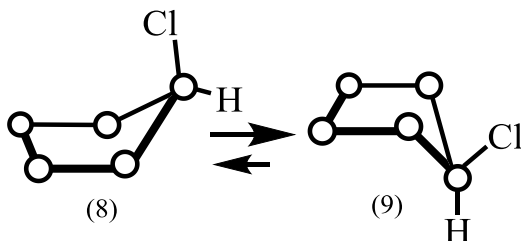
Связи С–С в циклопентане (1,55 Å) несколько длиннее, чем в алканах (1,53 Å), что объясняется отталкиванием трансанулярного типа, поскольку расстояние между несвязанными атомами углерода в циклопентане (2,44 Å) меньше, чем в н-алканах (2,55 Å). Как видно из приводившихся данных, аналогичное увеличение длины связи С–С характерно также и для циклобутана, в котором расстояние между несвязанными атомами углерода составляет лишь 2,04 Å.

Для циклопентана принимают возможность существования двух неплоских конформаций – «конверта» (6) и «полукресла» (7). [В проекциях (6а) и (7а) цифры в кружках означают расстояния (в Å), на которые соответствующие углеродные атомы выходят из плоскости чертежа (средней плоскости кольца); формулы (6b) и (7b) изображают перспективные проекции молекулы циклопентана на эту плоскость.] В этих неплоских конформациях атомы углерода занимают неодинаковое пространственное положение; поэтому следовало бы ожидать существования изомеров (или хотя бы конформеров), различающихся тем, что в одном из них заместитель стоит, например, в вершине 4 «конверта», в другом – у его основания. В действительности таких изомеров (или конформеров) не существует. Отдельные углеродные атомы циклопентана не занимают жестко закрепленного положения относительно средней плоскости, т. е. кольцо как бы находится в постоянном волнообразном движении – псевдовращении. Барьер псевдовращения составляет около 17 кДж/моль.





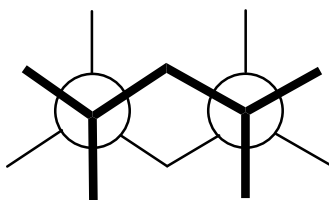
Однако у замещенных циклопентанов преимущественной оказывается та форма кольца, в которой заместитель занимает псевдоекваториальное положение. Например, в жидком хлорциклопентане находятся в равновесии два конформера – (8) и (9). При понижении температуры псевдовращение тормозится; при 77 К молекула хлорциклопентана «замораживается» в энергетически более выгодной конформации (9).



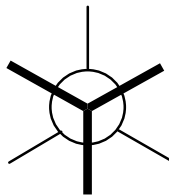
Циклогексан. Построим модель молекулы циклогексана (10) и изучим конформации, свободные от углового напряжения.

В первую очередь рассмотрим форму кресла. Если посмотреть вдоль любой из углерод-углеродных связей, то увидим, что в каждом случае имеется идеальная заторможенная конформация.

Таким образом, эта конформация свободна не только от углового, но также и от торсионного напряжения. Она имеет минимальный запас энергии, и поэтому является наиболее устойчивым конформационным изомером для циклогексана и почти всех его производных.

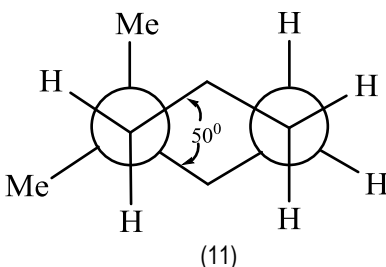
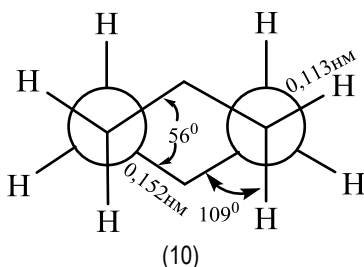


Структура (10)
конформация кресла
для циклогексана



заторможенная
конформация для этана

По современным электронографическим данным, циклогексан (10) и 1,1-диметилциклогексан (11) имеют геометрические параметры, показанные в формулах. Введение гем-диметильной группировки делает кольцо циклогексана более плоским.



Теперь рассмотрим конформацию ванны. Это расположение атомов не кажется очень благоприятным. Если взглянуть вдоль любой из двух углерод-углеродных связей, то увидим, что в каждом случае имеется набор заслоненных связей. Поэтому можно ожидать значительного торсионного напряжения, по величине соответствующего напряжению в двух молекулах этана. Кроме того, имеется еще вандерваальсово напряжение из-за сближенности «флагштоковых» атомов водорода, которые находятся на расстоянии 1,83 Å, что значительно меньше, чем сумма их вандерваальсовых радиусов (2,5 Å). Это так называемое бугшпритное взаимодействие также вносит свой вклад в повышение энергии формы ванны.

Конформация ванны значительно менее устойчива (согласно расчету, на 6,9 ккал/моль ($28,89 \cdot 10^3$ Дж/моль)), чем конформация кресла. Предполагается, что эта конформация отвечает не мини-

муму на энергетической кривой, а максимуму, и поэтому она представляет собой не реально существующий конформер, а лишь переходное состояние между двумя конформерами.

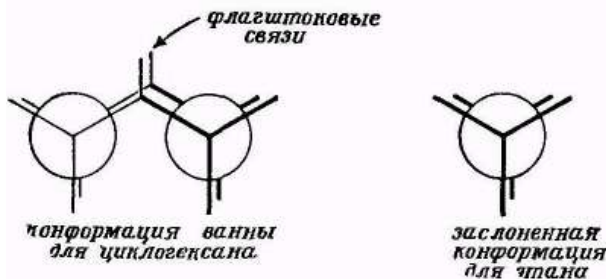


Рис. 2.1. Конформация ванны

Каковы же эти два конформера, находящиеся на энергетической диаграмме с двух сторон от конформации ванны? Для того чтобы ответить на этот вопрос, расположим модель конформации ванны так, чтобы флажштоковые атомы водорода (Ha и Hб) были направлены вверх, и посмотрим на это кольцо сверху. Удалось сделать взаимодействия флажштоковых атомов минимальными и одновременно частично снять торсионные напряжения по связям C2–C3 и C5–C6.

Получим новую конформацию циклогексана – *твист-форму* (искаженная ванна). Эта конформация является конформером, энергия которого на $5,6$ ккал ($23,45 \cdot 10^3$ Дж) больше, чем энергия конформации кресла. Конформация твист-формы отделена от другой энантиомерной конформации твист-формы энергетическим барьером в $1,3$ ккал ($5,44 \cdot 10^3$ Дж), вершине которого соответствует конформация.

Форма кресла и твист-форма разделены самым высоким барьером, соответствующим конформации переходного состояния полукресла, энергия которого (из-за углового и торсионного напряжения) на 11 ккал ($46,05 \cdot 10^3$ Дж) выше энергии формы кресла.

Суммарная картина показана на рис. 2.3. Между формой кресла и твист-формой существует равновесие, сдвинутое в сторону более стабильной формы кресла (соотношение $10\,000 : 1$ при комнатной температуре).

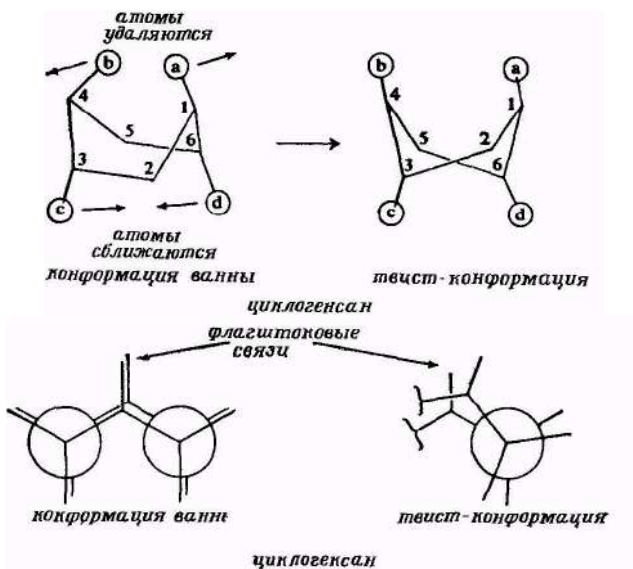


Рис. 2.2. Переход конформация ванны в твист

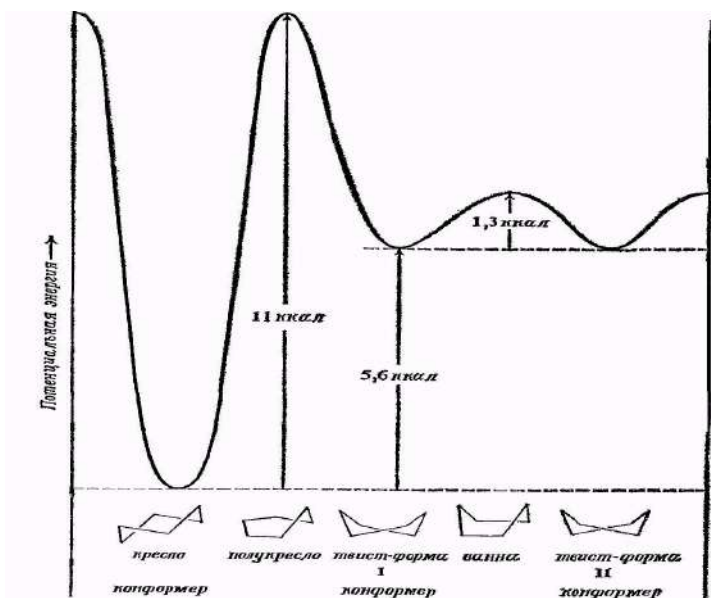
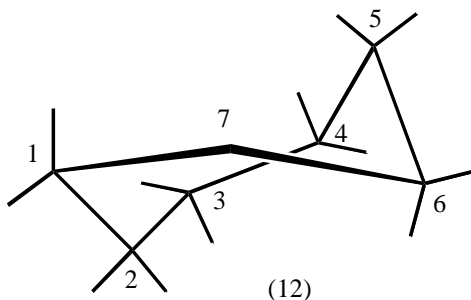


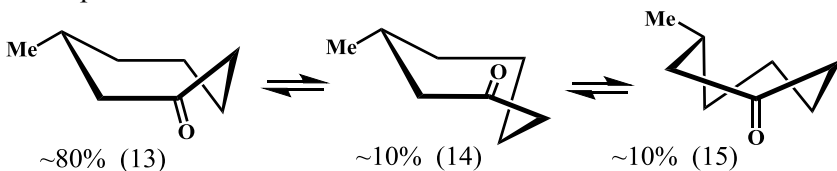
Рис. 2.3. Энергетическая диаграмма переходов между конформациями циклогексана

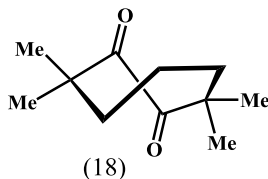
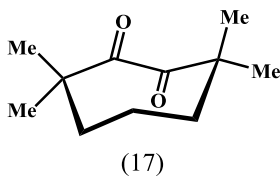
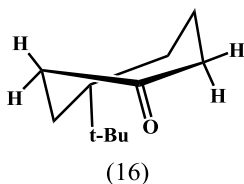
Приведенные энергетические характеристики относятся к незамещенному циклогексану, присутствие заместителей может изменять энергетические соотношения между конформациями; в отдельных случаях форма ванны может быть предпочтительной.

Циклогептан и его производные. Установлено, что наиболее выгодная из четырех возможных конформаций циклогептана (12) – искаженное кресло. Такую же конформацию имеет циклогептанон.



По данным спектров КД, в конформационном равновесии (R)-(+)-3-метилциклогептанона участвуют три конформера (13–15). Для 4-трет-бутилциклогептанона и его дейтерированных производных на основании спектров ЯМР (на приборе с рабочей частотой до 400 МГц) предложена конформация (16). С помощью спектроскопии ЯМР изучены конформации 3,3,7,7-тетрамethylциклогептандиона-1,2 и его аналогов с гетероатомом в положении 5. Для них характерно трансoidное расположение карбонильных групп относительно друг друга (формулы (17) и (18)). Причина такой ориентации карбонильных групп очевидна: это отталкивание отрицательных концов их диполей.





2.3. Средние циклы

Соединения со средними циклами (8–11 звеньев) не являются просто промежуточными между обычными и макроциклическими соединениями. В то время как обычные циклы и макроциклы мало отличаются по химическому поведению от соответствующих алифатических соединений (предельных или непредельных), средние циклы обладают характерными особенностями, не повторяющимися в органических соединениях других классов.

По сравнению с алифатическими соединениями циклы имеют некоторый дополнительный запас энергии (рис. 2.4), иными словами, в этих циклах существует определенное напряжение. В малых циклах (трех- и четырехзвенных) причиной напряжения является искажение валентных углов (угловое, или байеровское напряжение), а также наличие заслоненных конформаций (питце-ровское напряжение). В средних циклах нет ни искажения валентных углов, ни заслоненных конформаций. Напряжение в этом случае обусловлено «внутримолекулярной теснотой», являющейся главной особенностью средних циклов. Такой тип напряжения мы упоминали ранее, но в рассматривавшихся до сих пор структурах оно не играло большой роли. Суть его – в проявлении внутримолекулярных сил Ван-дер-Ваальса. В расчете на одну CH_2 -группу напряжение составляет: в циклооктане – 5,0 кДж/моль, в циклононане – 5,9 кДж/моль, в циклодекане – 5,0 кДж/моль, в циклоундекане – 4,2 кДж/моль. В циклододекане оно падает до 1,3 кДж/моль, и это ясно указывает, что данный цикл существенно отличается от предыдущих, поэтому в настоящее время его уже не относят к средним циклам, как это делали ранее.

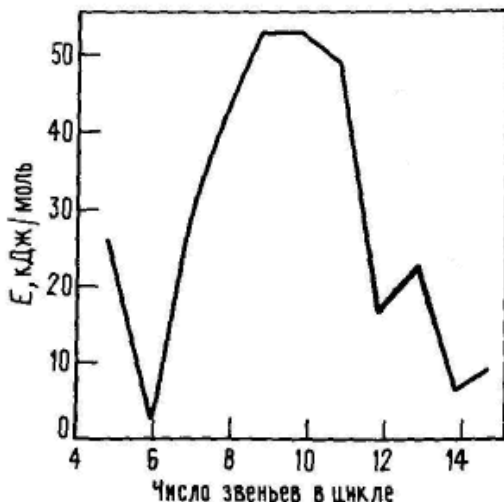
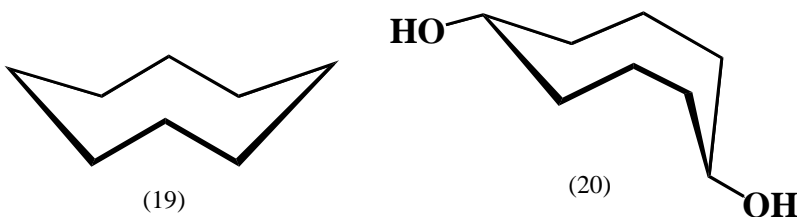
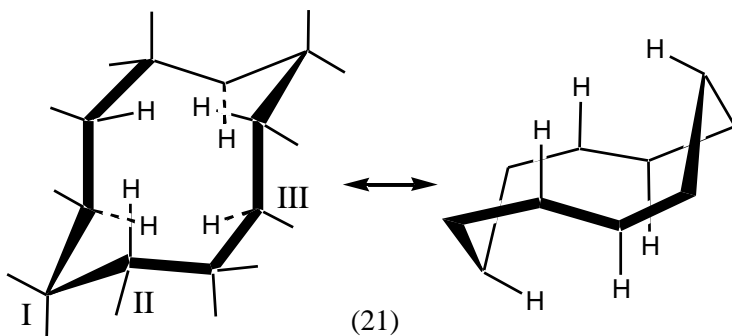


Рис. 2.4. Зависимость внутренней энергии циклоалканов от числа звеньев в цикле

Для циклооктана одно время наиболее вероятной считали конформацию «короны» (19), однако в настоящее время для ряда кристаллических производных, например для циклооктандиола-1,5 (20) и соответствующего дикетона, на основании рентгеноструктурных данных установлено, что они имеют конформацию «кресло-ванна».



Рассмотрим особенности геометрии средних циклов на примере циклодекана (21). В циклодекане 14 связей ориентированы вовне и называются экстранулярными (они в свою очередь делятся на два типа: восемь напоминают экваториальные связи в циклогексане, шесть – аксиальные). Остальные шесть связей направлены внутрь кольца; это – интранулярные связи.



Обратим внимание, что в рассматриваемой конформации циклодекана не все CH_2 -группы равноценны; у некоторых CH_2 -групп обе связи ориентированы экстранулярно (тип I), а у других – одна связь интранулярна, а вторая экстранулярна, причем последняя может быть ориентирована либо экваториально (тип II), либо аксиально (тип III). На полусферической модели циклодекана четко видны интра- и экстранулярные атомы водорода. Интранулярные атомы водорода располагаются как бы двумя слоями, образующими в плане два налагающихся друг на друга треугольника. Именно интранулярные атомы водорода и создают «внутримолекулярную тесноту», ответственную за повышение энергии молекулы циклодекана. Расстояния между интранулярными водородами одного слоя, определенные по модели, составляют $1,84 \text{ \AA}$ (при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 24 \AA). Экспериментальное рентгенографическое определение этих расстояний в кристалле транс-циклодекандиола-1,6 дало значения $1,91$ и $1,97 \text{ \AA}$ для двух существующих в кристаллах конформаций.

Глава III

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ



3.1. Межмолекулярное взаимодействие

В различных физических процессах (конденсация, адсорбция и др.) существенную роль играют молекулярные силы, приводящие на больших расстояниях к притяжению между молекулами. Различия между данными силами и силами, определяющими химическое взаимодействие, заключаются прежде всего в следующем.

1. Энергия молекулярного взаимодействия меньше энергии химического приблизительно на порядок величины.

2. Силы химического сродства специфичны, а силы молекулярного притяжения универсальны. Любые атомные системы притягиваются на больших расстояниях. Это обстоятельство следует из того, что все газы конденсируются при достаточно низких температурах.

3. В отличие от химических сил, обладающих насыщенностью, основной тип молекулярных сил характеризуется аддитивностью. Это означает, что энергия взаимодействия двух молекул не зависит от присутствия третьей.

Подобно делению сил химического сродства на ковалентные и ионные молекулярные силы делятся на три вида:

- ориентационные силы возникают между молекулами, обладающими асимметрией, за счет электростатического взаимодействия зарядов, имеющихся в молекулах;
- индукционные силы действуют между дипольной молекулой и недипольной в результате поляризации последней в поле, создаваемом дипольной молекулой;
- дисперсионные силы обусловлены специфическим взаимодействием электронов молекул.

Водородная связь. Промежуточной между молекулярными и химическими силами является так называемая водородная связь. В ряде случаев атом водорода связывается не с одним атомом, как это отвечало бы его валентности, а с двумя. Эта связь обусловлена тем, что смещение электрона от атома водорода превращает его в частицу с уникальными свойствами, которая, если рассматривать её как катион: а) не имеет электронов и поэтому в отличие от остальных катионов не отталкивается электронными оболочками других частиц, а испытывает только притяжение; б) обладает ничтожно малым размером (протон в тысячи раз меньше остальных ионов). Таким образом, маленький, положительно заряженный ион водорода способен дать значительную энергию связи с соседними отрицательными ионами, а координационное число два может определяться геометрическими обстоятельствами (больше двух атомов не могут приблизиться к малому катиону водорода).

Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры; поэтому она характерна, прежде всего, для соединений фтора, а также кислорода, в меньшей степени азота, в еще меньшей степени для хлора и серы. Благодаря водородным связям молекулы объединяются в димеры и полимеры. Так, муравьиная кислота как в жидкой, так и в газообразной фазе существует главным образом в виде димера (рис. 3.1).

Способность к ассоциации отличает воду, аммиак, спирты и многие другие жидкости от неассоциированных жидкостей (например, от углеводов).

Прочность димера (рис. 3.1) определяется двумя водородными связями, осуществляемыми каждым атомом водорода с кислородом «чужой» молекулы. Такие связи относятся к случаю межмолекулярной водородной связи. В то же время встречается водородная связь, которая объединяет части одной и той же молекулы, т.е. является внутримолекулярной. На рис. 3.2 показан типичный случай такой связи в молекуле ортонитрофенола, вследствие чего образуется второе кольцо, что характерно для многих органических веществ.

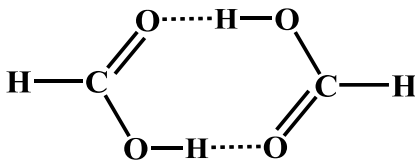


Рис. 3.1. Структура димера муравьиной кислоты

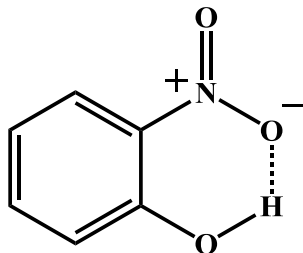


Рис. 3.2. Внутримолекулярная водородная связь в молекуле ортонитрофенола

Большую роль играет водородная связь и в прочности ряда кристаллических тел. Так, твердая борная кислота состоит из слоев молекул $B(OH)_3$, которые связаны между собой водородными связями.

3.2. Некоторые сведения о строении конденсированных фаз

3.2.1. Структура жидкостей

Отправной точкой при рассмотрении твердых веществ является строго упорядоченная структура совершенных кристаллов, а при изучении газов – полностью хаотическое распределение частиц в идеальном газе. При изучении жидкостей исходят из их промежуточного строения. Подобно газам жидкости принимают форму того сосуда, в котором находятся, т. е. обладают текучестью. Однако по своим свойствам и строению жидкости гораздо ближе стоят к твердым телам, чем к газам, особенно при температурах, близких к температуре плавления. Такое заключение вытекает из сравнения их свойств.

1. Процесс плавления сопровождается небольшим увеличением объема (отметим, что имеются исключения для некоторых веществ, например H_2O в форме льда), которое обычно не превышает 10 %. Это означает, что расстояние между соседними частицами в жидкости мало изменяется при плавлении – не более чем

на 2 %. При переходе же жидкости в газообразное состояние объем увеличивается значительно, например, при переходе воды в пар – в 1000 раз.

2. Энтропия при переходе тела из твердого состояния в жидкое увеличивается на значительно меньшую величину (примерно в 10 раз) по сравнению с изменением энтропии при испарении.

3. Коэффициенты сжимаемости жидкости и твердого тела близки и во много раз меньше, чем у газа.

4. Жидкости и твердые тела имеют поверхностное натяжение, а газ нет.

5. В определенных условиях жидкости, как и твердые тела, обладают хрупкостью. Так, при ударе летящей пули о струю воды последняя, как фиксирует киносъемка, разлетается в виде осколков типа кусочков льда, но не капель. Жидкость становится хрупкой при очень быстрых деформациях, например при взрывах в жидкости могут возникать кратковременные трещины.

Близость свойств твердого и жидкого состояний позволяет объединять эти два состояния и называть их общим термином – конденсированное состояние вещества.

3.2.2. Строение жидкой воды

Из жидких тел для неорганической химии наибольший интерес представляет вода. Важную роль в структуре воды и льда играют водородные связи. На рис. 3.3 показан фрагмент структуры льда.

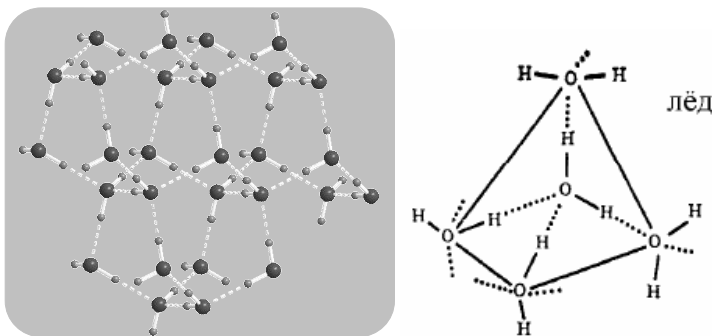


Рис. 3.3. Упаковка молекул воды в структуре льда

Каждый атом кислорода в этой структуре тетраэдрически связан с четырьмя другими атомами; между ними располагаются атомы водорода; два из них соединены с данным атомом кислорода полярной ковалентной связью, два других – водородной связью, т.е. входят в состав двух других молекул H_2O . Создается ажурная структура, далекая от плотной упаковки. Отсюда небольшая плотность и значительная рыхлость льда. При плавлении льда водородные связи частично разрушаются (примерно на 10 %); это несколько сближает молекулы, поэтому вода немного плотнее льда.

Нагревание воды, с одной стороны, приводит к её расширению, т.е. к увеличению объема, с другой стороны, оно вызывает дальнейшее разрушение водородных связей и тем самым уменьшение объема. В результате плотность воды проходит через максимум (при 4 °C).

Д. Бернал и У. Фаулер, впервые проделавшие тщательное рентгено-структурное исследование воды, установили, что в воде остаются фрагменты структуры льда – «кристаллические островки». Для большей части молекул в жидкой воде сохраняется тетраэдрическое окружение, которое они имели в структуре льда.

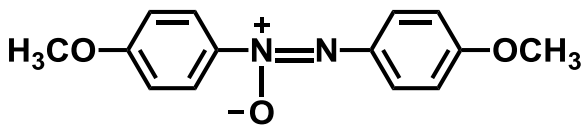
Наличие элементов кристаллической структуры наряду со значительной величиной дипольного момента молекулы H_2O обуславливает очень большое значение диэлектрической проницаемости воды (при 25 °C она равна 79,5). Таким образом, взаимодействие между заряженными частицами в водной среде приблизительно в 80 раз слабее, чем в пустоте. Благодаря этому все ионные соединения в водных растворах диссоциируют. В отличие от других растворителей с меньшим значением диэлектрической проницаемости диссоциация в водной среде является практически полной. В водном растворе диссоциируют на ионы также многие соединения с полярной связью в молекулах.

3.2.3. Жидкие кристаллы

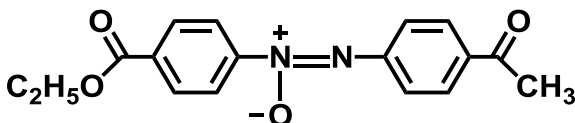
Известно много веществ, которые в жидком состоянии обладают анизотропностью, т.е. зависимостью свойств от направления. Такие вещества называют жидкими кристаллами. Своеобразие структуры жидких кристаллов проявляется в том, что образу-

ющие их частицы могут свободно перемещаться друг относительно друга, при этом их ориентация сохраняется.

Молекулы жидких кристаллов имеют удлиненную линейную форму, что позволяет в жидком состоянии сохранять дальний порядок (рис. 3.4).



а) *p*-азоксианизол



б) этиловый эфир *p*-азоксибензойной кислоты

Рис. 3.4. Различные типы структур жидких кристаллов:
а – нематический (нитеобразный), б – смектический

Частицы или располагаются таким образом, что их оси ориентированы нитеобразно в одном направлении, или размещены в параллельных слоях, внутри которых движение частиц разупорядочено. Первый тип жидких кристаллов называют нематическим или нитеобразным (название происходит от греческого слова «иглы») или «игольчатые кристаллы» (рис. 3.5а), второй – смектическим (название происходит от греческого слова «мыльный», так как впервые они были обнаружены среди мыл – рис. 3.5б).

Холестерические жидкие кристаллы (впервые обнаружены среди производных холестерина, причем сам холестерин не является жидким кристаллом). Вещества этого типа оптически активные и термоактивные.

Жидкокристаллическое состояние реализуется, например, при растворении в воде ацетата холестерина, олеатов калия и аммония, а также других веществ, как правило, органической природы, молекулы которых имеют нитеобразную структуру. Жидкокристаллическое состояние может возникать и при растворении некоторых кристаллических веществ (лиотропные жидкие кристаллы).

Многие жидкие кристаллы существуют в определенном температурном интервале (термотропные): ниже определенной температуры существует твердый кристалл, выше – изотропная жидкость. Жидкие кристаллы являются промежуточными между жидкостями и кристаллами по степени молекулярной упорядоченности. Свойствами жидких кристаллов являются: оптическая активность, двулучепреломление, быстрое реагирование на изменение температуры, внешнего электрического и магнитного полей, механических напряжений, часто – с изменением цвета. Они находят очень широкое применение в цветных дисплеях, термометрах, буквенно-цифровых индикаторах и других устройствах записи и хранения информации.

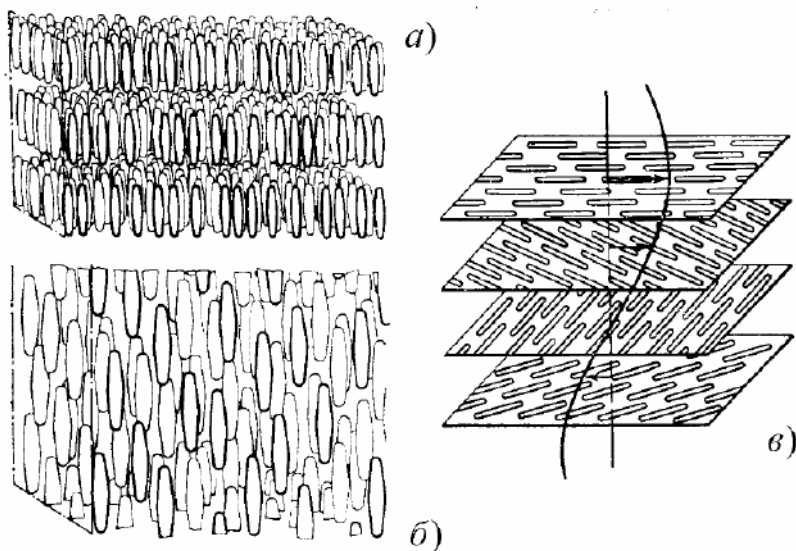


Рис. 3.5. Типы структур жидкокристаллических состояний:
а – смектический, б – нематический, в – холестерический

3.2.4. Аморфное состояние

Аморфные вещества по макроскопическим признакам относятся к твердым, но не имеют кристаллической решетки. Отличия

тельной особенностью этих веществ является то, что они обладают изотропностью, т.е., подобно жидкости, одинаковыми значениями данного свойства при измерении в любом направлении внутри вещества. По структуре аморфное состояние эквивалентно жидкому (т.е. имеет ближний порядок), а по характеру теплового движения – кристаллическому, частицы колеблются вокруг равновесных положений, но нет непрерывного перемешивания атомов и молекул, как в жидкостях. Переход аморфного вещества из твердого состояния в жидкое не сопровождается скачкообразным изменением свойств. Если кристаллическое вещество имеет точку плавления $T_{пл}$, при которой происходит изменение свойств (рис. 3.6а), то аморфное характеризуется интервалом размягчения T_a-T_b , и непрерывным изменением свойств (рис. 3.6б). Этот интервал в зависимости от природы вещества может иметь величину порядка десятков и даже сотен градусов.

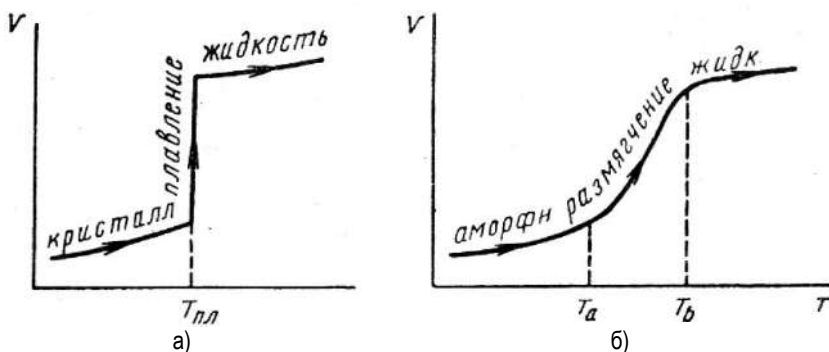


Рис. 3.6. Изменение объема при нагревании кристаллических (а) и аморфных (б) веществ

Часто аморфные и кристаллические формы – это различные состояния одного и того же вещества (например, кристаллический кварц и кварцевое стекло). Однако многие аморфные вещества, в частности большинство органических полимеров, закристаллизовать не удастся. Полимеры отличаются от обычных аморфных тел тем, что образуются из соответствующих жидкостей (мономеров) не в результате понижения температуры, а в результате химического соединения молекул.

В отличие от жидкостей, в аморфном веществе обмен местами между соседними частицами практически не происходит. Большая вязкость расплавов затрудняет движение и переориентировку молекул, что препятствует образованию зародышей твердой фазы. Поэтому при быстром охлаждении жидкостей (расплавов) они затвердевают не в кристаллическом, а в аморфном состоянии. Так как типичными аморфными телами являются силикатные стекла, то часто аморфное состояние называют стеклообразным.

Отметим, что аморфно затвердевать могут и обычно кристаллизующиеся жидкости, если их охлаждать с большой скоростью. В этом случае вязкость переохлажденной жидкости за очень малый промежуток времени достигает значения $\sim 10^{12}$ Па · с, и поэтому она переходит из жидкого в аморфное состояние. При скоростях охлаждения 10^5 – 10^6 К/с и выше удается получить в аморфном состоянии некоторые металлы (Ni, Pd) и многие сплавы металлов (Mn, Fe, Co, Ni и др.) с металлоидами (B, C, N, P).

3.3. Электрические свойства молекул

Общие представления о природе дипольного момента.

Дипольный момент – важная молекулярная константа, характеризующая электрическую симметрию молекулы.

Знание величины дипольного момента необходимо для изучения природы химической связи, оценки прочности донорно-акцепторных и межмолекулярных связей, для квантово-химических расчетов. По величине дипольного момента можно судить об изомерии и конформации органических соединений, конфигурации координационных узлов комплексов, о взаимном влиянии атомов и связей в молекуле.

По порядку величины дипольный момент в системе CGSE равен заряду электрона ($4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед.), умноженному на расстояние в 1 \AA (10^{-8} см), что составляет $4,8 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. Принято измерять дипольные моменты в единицах Дебая: $1 \text{ D} = 1 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. В системе единиц СИ $1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл · м.

Причиной появления дипольного момента являются несколько факторов. В первую очередь это различия в природе составляющих молекулу атомов. В простейшем случае для двух-

атомной молекулы $\mu = 0$, если она состоит из двух одинаковых атомов. Это относится к H_2 , O_2 , N_2 и т. д. В двухатомной молекуле с атомами разной природы проявляется постоянный дипольный момент, так как вследствие разной электроотрицательности, характеризующей способность атома оттягивать электронную плотность, появляется асимметрия электронной плотности. Другие причины – разные гибридные состояния орбиталей атомов. Так, например, для связи H-Cl , образованной $1s$ -орбиталью водорода и $3p$ -орбиталью хлора, вследствие различной формы s - и p -орбиталей, центр тяжести заряда перекрывания смещен в сторону водорода на ΔL , за счет чего возникает дополнительный, так называемый гомеопольный дипольный момент (рис. 3.7):

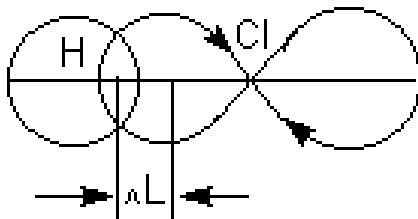


Рис. 3.7. Схема происхождения гомеопольного диполя

Естественно, молекулы HCl , HBr , HI имеют постоянные дипольные моменты, равные, соответственно, 1,95 D, 0,79 D, 0,40 D. Другие вклады в суммарный дипольный момент возникают из-за асимметрии связывающей и несвязывающей атомных орбиталей вследствие их гибридизации. Так, дипольный момент аммиака, 1,46 D, в основном обусловлен моментом несвязывающей пары электронов азота.

3.3.1. Электрический дипольный момент в классической теории

Можно дать два эквивалентных определения электрического дипольного момента для электронейтральной системы точечных зарядов.

1. ЭДМ есть вектор

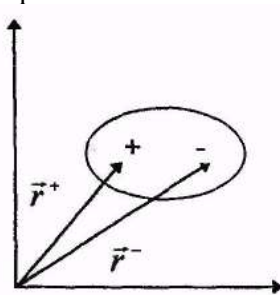
$$\vec{\mu} = \sum_k e_k \vec{r}_k, \quad (3.1)$$

где e_k – заряды, \vec{r}_k – радиус – векторы.

Для электронейтральной системы

$$\sum_k e_k = 0. \quad (3.2)$$

2. ЭДМ есть вектор



$$\vec{\mu} = \left(\sum_k e_k^+ \right) \left(\vec{r}^+ - \vec{r}^- \right) = - \left(\sum_k e_k^- \right) \left(\vec{r}^+ - \vec{r}^- \right). \quad (3.3)$$

Здесь $\sum_k e_k^+$ – сумма положительных зарядов; $\sum_k e_k^-$ – сумма отри-

цательных зарядов; \vec{r}^+ – вектор, определяющий центр положительных зарядов системы; \vec{r}^- – вектор, определяющий центр отрицательных зарядов системы.

Согласно второму определению дипольный момент равен произведению суммарного положительного заряда системы на вектор, проведенный из центра отрицательных зарядов в центр положительных зарядов. Легко показать, что оба определения эквивалентны.

Для электронейтральной системы

$$\sum_k e_k^+ + \sum_k e_k^- = 0.$$

Если число электронов в молекуле равно N , то, используя формулу (3.3), получаем:

$$\vec{\mu} = N \left(\vec{r}^+ - \vec{r}^- \right) q_e = N \Delta \vec{r} q_e, \quad (3.4)$$

где q_e – заряд электрона.

В классической теории молекула представляется как совокупность эффективных атомов, которые могут иметь положительный или отрицательный суммарный заряд e_a . Этот заряд есть сумма заряда ядра и электронного заряда, распределенного вокруг ядра эффективного атома:

$$e_a = Z_a + \int_{V_a} \rho_e dV. \quad (3.5)$$

Здесь Z_a – заряд ядра, V_a – объем атома, ρ_e – плотность электронов.

Дипольный момент молекулы

$$\vec{\mu} = \sum_{\alpha} Z_a \vec{r}_a + \sum_{\alpha} \int_{V_a} \rho_e \vec{r} dV. \quad (3.6)$$

Он будет, естественно, зависеть от ядерной конфигурации, так как при ее изменении в общем случае меняются \vec{r}_a , ρ_e и V_a .

В данном параграфе мы говорили о дипольном моменте молекулы в отсутствие каких-либо внешних электромагнитных полей. Поэтому такой дипольный момент называют также собственным электрическим моментом молекулы.

3.3.2. Полярные и неполярные молекулы. Дипольный момент и симметрия молекул

Если центры положительных и отрицательных зарядов для равновесной конфигурации молекулы не совпадают, то молекула называется полярной и ее собственный дипольный момент отличен от нуля: $\vec{\mu} \neq 0$. Как пример можно привести полярные молекулы HCl, NH₃, CH₂=CHCl.

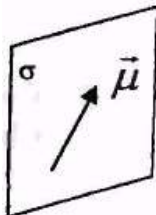
Если же центры положительных и отрицательных зарядов в равновесной конфигурации молекулы совпадают, то молекула будет неполярной: $\vec{\mu} = 0$. Это такие молекулы, как H₂, BF₃, CH₄. От-

сутствие собственного дипольного момента молекулы может быть следствием одной из двух причин: во-первых, обусловлено высокой симметрией молекулы, во-вторых, из-за случайной компенсации отдельных неравномерностей в распределении положительных и отрицательных зарядов в молекуле.

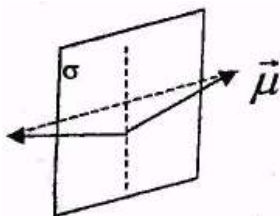
Для равновесной конфигурации каждой молекулы существует определенная группа операций симметрии, при которых молекула, а, следовательно, и все характеризующие ее величины, не должны меняться. Рассматривая операции симметрии, свойственные той или иной молекуле, можно установить, имеет ли молекула собственный дипольный момент или нет, а если имеет, то куда он может быть направлен.

Плоскость симметрии σ .

Если молекула имеет плоскость симметрии σ , то при отражении в этой плоскости дипольный момент не должен менять ни абсолютного значения, ни своего направления. Это возможно только в том случае, если дипольный момент лежит в этой плоскости:



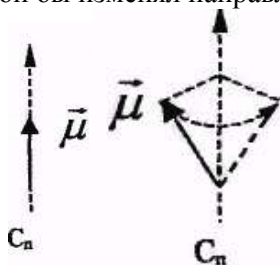
Если бы дипольный момент был направлен под углом к плоскости σ , то при отражении он изменил бы свое направление в пространстве:



Ось симметрии C_n .

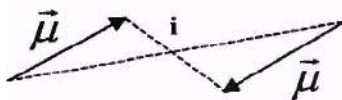
При повороте вокруг этой оси дипольный момент не должен изменить ни свое абсолютное значение, ни направление. Это воз-

можно только тогда, когда дипольный момент направлен вдоль этой оси. Если бы дипольный момент был направлен под углом к оси, то при повороте он бы изменял направление:



Центр симметрии i .

Если молекула имеет центр симметрии, то ее дипольный момент равен нулю. Иначе при отражении через центр симметрии дипольный момент менял бы свое направление на обратное:



Зеркально-поворотная ось симметрии S_n .

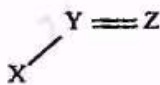
Если молекула имеет зеркально-поворотную ось четного порядка, то дипольный момент такой молекулы равен нулю.

Применим указанные правила к молекулам различного строения.

Двухатомные и линейные многоатомные молекулы.

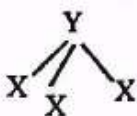
Эти молекулы имеют ось симметрии C_∞ , совпадающую с линией, соединяющей ядра. Следовательно, дипольный момент может быть направлен только вдоль линии, соединяющей ядра. Если других элементов симметрии нет, то дипольный момент отличен от нуля. Примеры: HF, H-C≡N, H-C≡C-Cl. Если линейная молекула имеет плоскость симметрии σ , перпендикулярную к оси C_∞ , то $\mu = 0$. Действительно, с одной стороны, μ должен быть направлен вдоль C_∞ , а с другой – лежать в плоскости σ . Единственное значение дипольного момента, удовлетворяющее обоим требованиям, $\mu = 0$. Следовательно, линейные молекулы, имеющие

оба указанных элемента симметрии, неполярны. Например, H_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ и т. п.



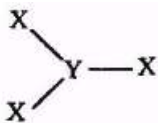
Нелинейные трехатомные молекулы типа.

Имеют только одну плоскость симметрии – это плоскость молекулы. Дипольный момент должен быть отличен от нуля, и лежать в плоскости молекулы. Например, FNO , ClNO и др.



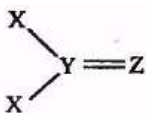
Пирамидальные молекулы.

Имеют ось симметрии C_3 и 3 плоскости симметрии σ , проходящие через эту ось и направления связей. Дипольный момент не равен нулю и направлен вдоль оси C_3 .



Плоские молекулы строения.

Имеют ось симметрии C_2 и плоскость симметрии σ_h , которая перпендикулярна C_2 . Следовательно, $\vec{\mu} = 0$ и такие молекулы неполярны. BF_3 , AlCl_3 .



Плоские молекулы строения.

Имеют ось C_2 и две плоскости σ , проходящие через эту ось. Дипольный момент не равен нулю и направлен вдоль оси. H_2CO , H_2CS .

Тетраэдрические молекулы.

Имеют много элементов симметрии, но достаточно учесть четыре оси симметрии C_2 , направленные вдоль связей. Так как дипольный момент не может быть ориентирован сразу по четырем направлениям, то он равен нулю. CH_4 , SiF_4 .

Итак, мы рассмотрели, каким дипольным моментом могут обладать молекулы различной симметрии. Однако не менее часто приходится решать обратную задачу: определять возможную симметрию и форму молекулы по измеренному значению дипольного момента. Например, если для молекулы YX_3 известно, что ее дипольный момент равен нулю, то, очевидно, что из двух возможных

конфигураций (плоской и пирамидальной) данная молекула имеет плоскую форму.

3.3.3. Дипольный момент и изомерия молекул

Изомерные молекулы независимо от характера изомерии имеют разную равновесную конфигурацию, следовательно, и разную симметрию. В частности, один изомер может иметь такую симметрию, что его ЭДМ $\vec{\mu} = 0$, а другой изомер – такую симметрию, что его ЭДМ $\vec{\mu} \neq 0$. Примеры такого рода встречаются как для структурных изомеров, так и для поворотных изомеров (конформеров) (рис. 3.8).

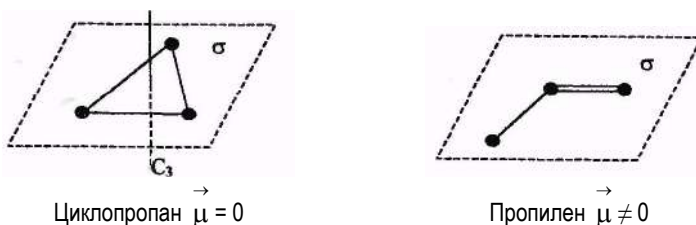


Рис. 3.8. Геометрия циклопропана и пропилена, влияющая на ЭДМ (атомы водорода не указаны)

Изобразим поворотные изомеры (конформеры) для 1,2-дихлорэтана.

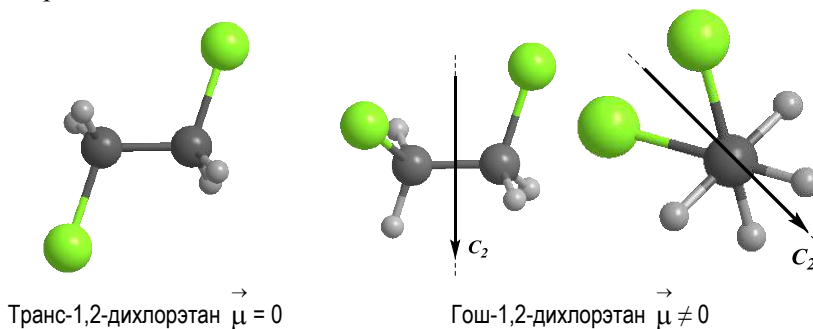
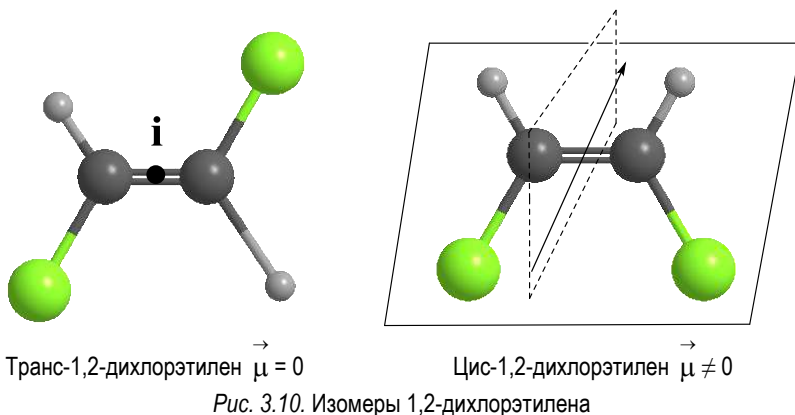


Рис. 3.9. Поворотные изомеры (конформеры) 1,2-дихлорэтана



3.3.4. Поляризуемость молекулы

До сих пор мы рассматривали молекулы в отсутствии полей. Если молекула помещается в электрическое поле, то изменяется средняя ядерная конфигурация молекулы и распределение электронного заряда в пространстве вокруг ядер. Поэтому момент молекулы в электрическом поле

$$\vec{\mu} + \Delta\vec{\mu}, \quad (3.7)$$

где $\vec{\mu}$ — момент молекулы в отсутствии поля (собственный дипольный момент); $\Delta\vec{\mu}$ — изменение момента молекулы, происходящее под влиянием поля (наведенный или индуцированный дипольный момент).

Вектора $\vec{\mu}$ и $\Delta\vec{\mu}$ складываются векторно (в общем случае направления не совпадают). Как направлен $\Delta\vec{\mu}$ относительно вектора напряженности электрического поля \vec{E} ? Направления \vec{E} и $\Delta\vec{\mu}$ в общем случае также не совпадают. В отдельном случае, когда вектор \vec{E} направлен вдоль одной из главных осей поляризуемости, направления векторов \vec{E} и $\Delta\vec{\mu}$ совпадают. Дело в том, что

величина и направление дипольного момента зависят от ориентации молекулы относительно внешнего поля \vec{E} , т. е. существует *анизотропия поляризуемости*.

Если всевозможные ориентации молекулы относительно направления поля считать равновероятными, то средний момент $\Delta\vec{\mu}$ оказывается направленным по направлению поля. Связь между $\Delta\vec{\mu}$ и \vec{E} выражается формулой:

$$\Delta\vec{\mu} = \alpha \vec{E}, \quad (3.8)$$

где α – средняя поляризуемость молекулы.

Поскольку деформация молекулы в поле происходит не мгновенно при включении поля, то средняя поляризуемость зависит от частоты, с которой меняется напряженность поля. Если \vec{E} изменяется по закону $E = E_0 \cos \omega_0 t$, то средняя поляризуемость a будет функцией частоты ω_0 :

$$a = a(\omega_0).$$

Размерность поляризуемости определяется из формулы (3.8):

$$[a] = \frac{[\Delta\mu]}{[E]} = \frac{\text{заряд} \cdot \text{длина}}{\text{заряд} / \text{длина}^2} = \text{длина}^3.$$

Таким образом, поляризуемость a имеет размерность объема и измеряется либо в см^3 , либо в \AA^3 – кубических ангстремах.

3.3.5. Методы определения дипольных моментов

Методы определения дипольных моментов основаны на нахождении ориентационного эффекта (за исключением метода молекулярного пучка) полярных молекул в приложенном электрическом поле. При этом следует учитывать, что если молекула является полярной и обладает дипольным моментом, то он называется постоянным или собственным дипольным моментом (μ_0). А при поляризации молекул в электрическом поле возникает индуцированный дипольный момент молекулы (μ_g). В статических полях или полях с относительно низкими частотами колебаний происходит

поляризация вещества в целом, включающая также некоторое смещение ядер и ориентацию молекул вдоль поля, и возникает индуцированный ориентационный дипольный момент молекул (μ_r), который зависит от μ_0 и из которого можно определить постоянный дипольный момент молекулы μ_0 . Для точных измерений μ_0 малых молекул применяются методы, основанные на данных микроволновой спектроскопии и молекулярных пучков. Особенно распространен метод Штарка, основанный на эффектах расщепления и сдвига спектральных линий в электрическом поле. Для линейных молекул известны точные выражения, связывающие дипольный момент со штарковским расщеплением линий вращательных спектров. Этот метод дает наиболее точные значения величины дипольного момента (до 10^{-4} D), причем экспериментально определяется не только величина, но и направление вектора дипольного момента. Важно, что точность определения дипольного момента почти не зависит от его абсолютной величины. Это позволило получить весьма точные значения очень малых дипольных моментов ряда молекул углеводородов, которые нельзя надежно определить другими методами. Так, дипольный момент пропана равен $0,085 \pm 0,001$ D, пропилена – $0,364 \pm 0,002$ D, пропина – $0,780 \pm 0,001$ D, толуола – $0,375 \pm 0,01$ D, азулена – $0,796 \pm 0,01$ D. Область применения метода микроволновой спектроскопии ограничена небольшими молекулами, не содержащими атомов тяжелых элементов.

Из всех методов получили наиболее широкое распространение методы определения дипольных моментов, основанные на измерении диэлектрической проницаемости (ϵ) вещества. Этими методами измерены дипольные моменты молекул более 10 000 веществ. Переход от измеряемого значения ϵ газа, чистой жидкости или разбавленного раствора, т. е. макроскопической характеристики диэлектрика, к величине дипольного момента основан на теории поляризации диэлектриков. Считается, что при наложении электрического поля на диэлектрик его полная поляризация P складывается из наведенной или индуцированной поляризации P_M и ориентационной поляризации P_{op} и связана с μ уравнением Ланжевена–Дебая (3.9).

$$P = P_M + P_{op} = \frac{(\epsilon - 1)M}{(\epsilon + 2)d} = \frac{4}{3}\pi N_A \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right), \quad (3.9)$$

где M – молекулярная масса, d – плотность, α – поляризуемость молекулы, N_A – число Авогадро, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Измерения диэлектрической проницаемости проводят в постоянном поле или при низких частотах, обеспечивающих полную ориентацию молекул по полю. Кратко остановимся на типичной процедуре определения μ_0 в разбавленных растворах. Она основана на предположении об аддитивности свойств составляющих раствор компонентов:

$$P_{1,2} = P_1X_1 + P_2X_2, \quad (3.10)$$

где $P_{1,2}$, P_1 , P_2 – молекулярные поляризации раствора, растворителя и растворенного вещества соответственно; X_1 , X_2 – мольные доли растворителя и растворенного вещества.

С учетом уравнения (3.9) уравнение (3.10) для раствора будет выглядеть как (3.11):

$$\frac{(\epsilon_{1,2} - 1)}{(\epsilon_{1,2} + 2)} \cdot \frac{M_1X_1 + M_2X_2}{d_{1,2}} = P_1X_1 + P_2X_2, \quad (3.11)$$

где M_1 и M_2 – молекулярные веса растворителя и растворенного вещества; $\epsilon_{1,2}$ – диэлектрическая проницаемость раствора; $d_{1,2}$ – плотность раствора.

Из уравнения (3.11) можно вычислить P_2 – молекулярную поляризацию растворенного вещества. В этом методе допускается, что молекулы полярного вещества могут вести себя в растворах как в парообразном состоянии и свободно ориентироваться в приложенном поле только для бесконечно разбавленных растворов, поэтому значение P_2 следует экстраполировать на нулевую концентрацию ($X_2 = 0$) и найти значение молекулярной поляризации растворенного вещества при бесконечном разбавлении ($P_{2\infty}$).

Эксперимент сводится к измерению диэлектрической проницаемости и плотности 5–7 разбавленных растворов исследуемого соединения при точно поддерживаемой температуре (обычно 25 °C) в интервале концентраций растворенного вещества от 0,001, 0,01 мольных долей. Выбор интервала концентраций зависит от растворимости и полярности вещества и может колебаться в сторону уменьшения мольных долей для более полярных соединений. Затем по формуле (3.11) находят значение молекулярной поляризации растворенного вещества для каждой концентрации и по

полученным данным строят кривую зависимости P_2 от концентраций, по которой экстраполируют P_2 до нулевой концентрации и находят значение $P_{2\infty}$. Эту величину можно также получить, используя различные приемы экстраполяции к нулевой концентрации для диэлектрической проницаемости и плотности.

Величину дипольного момента рассчитывают из уравнения Дебая (3.9):

$$P_{op} = \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu^2}{3kT},$$

из которого, подставляя значения N , k , π , можно вычислить величину постоянного дипольного момента по формуле (3.12):

$$\mu = 0,01283 \sqrt{P_{op} \cdot T} \cdot 10^{-18}, \text{ эл.-ст. ед.} \quad (3.12)$$

Найденное в эксперименте значение $P_{2\infty}$ включает в себя электронную ($P_{эл}$) и атомную ($P_{ат}$) молекулярные поляризации, и поэтому ориентационная поляризация $P_{ор}$ в уравнении (3.12) вычисляется как $P_{ор} = P_{2\infty} - P_{ат} - P_{эл}$.

$P_{эл}$ считают равной рефракции вещества, которое вычисляется по той же схеме аддитивности на основании измерения коэффициентов преломления и плотности той же серии растворов, а $P_{ат}$ вследствие ее малости очень часто пренебрегают. Следует отметить, что $P_{эл}$ можно рассчитать по рефракциям связей и групп, если не требуется высокая точность в значении дипольного момента.

Сходимость результатов, полученных различными методами при корректном использовании правильных расчетных формул, бывает достаточно хорошей, как показано в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Дипольные моменты молекул (в Д)

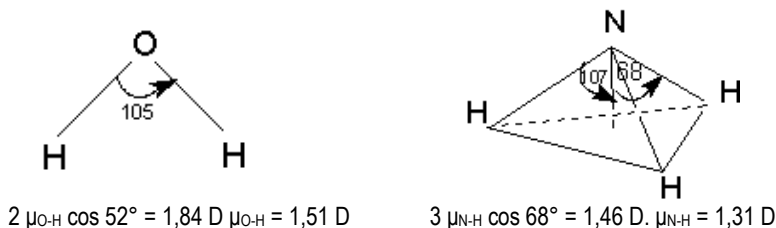
Соединение	По измерениям ϵ в бензоле, 25 °С	В газе	По спектральным данным (эффект Штарка)
Вода	1,83	1,84	1,85
Аммиак	1,41	1,48	1,48
Дихлорметан	1,55	1,57	1,62
Ацетон	2,83	2,85	2,90
Ацетонитрил	3,51	3,97	3,91
Бромбензол	1,57	1,64	1,66
Пиридин	2,20	2,23	2,15

Расчетный аппарат метода дипольных моментов. Исследование большинства структурных проблем, проводимое с помощью данных о дипольных моментах молекул, основывается на сопоставлении экспериментальных величин дипольных моментов с величинами, рассчитанными по аддитивной схеме. Принципиальная идея последней была предложена в 1923 г. Томсоном, который указал, что дипольный момент многоатомной молекулы m можно рассматривать как результат векторного сложения дипольных моментов, принадлежащих отдельным связям. Для молекулы, содержащей n связей различных типов,

$$\mu = \sum \mu_i, \quad (3.13)$$

где μ_i – момент, характеризующий i -ю связь.

Дипольные моменты связей и групп находят или путем теоретической оценки из квантово-химических расчетов, или полуэкспериментальными методами из интенсивностей колебательных полос поглощения, либо путем векторного сложения дипольного момента некоторых симметричных молекул. В последнем случае уравнение (3.13) может быть использовано для решения обратной задачи: разложения суммарного дипольного момента на составляющие. Например, моменты связей Н–О и Н–N можно вычислить из значений дипольных моментов воды и аммиака соответственно:



Основой системы дипольных моментов связей является величина момента связи С–Н метильной группы, которая, по рассчитанным и экспериментальным данным, в том числе и по данным ИК-спектров, была принята за величину, близкую к 0,4 D. Вместе с тем всегда следует учитывать гибридное состояние атома углерода, при котором находится протон. По данным ИК-измерений были установлены следующие значения моментов связей: $\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{H}^+ = 0,31 \text{ D}$; $\text{C}_{\text{sp}^2} - \text{H}^+ = 0,63 \text{ D}$; $\text{C}_{\text{sp}} - \text{H}^+ = 1,05 \text{ D}$. Соответ-

ственно будут меняться моменты связей С–С с различными гибридными состояниями атома углерода и дипольные моменты молекул в целом. Во многих случаях удобнее пользоваться не моментами связей, а моментами отдельных групп. Например, при анализе дипольного момента ароматических нитросоединений нет необходимости учитывать отдельные моменты связей С–N, N=O, N→O, а целесообразно ввести результирующую величину группового момента μ_{NO_2} . При этом μ_{NO_2} принимается равным дипольному моменту бензола и, следовательно, является фактически суммой моментов нитрогруппы и С–Н-связи в п-положении. Это очень удобно, так как позволяет исключить введение в расчеты в явном виде моментов связей С–Н. Действительно, дипольный момент м-нитробензола, например, можно рассчитать просто как векторную сумму двух моментов μ_{NO_2} .

Имеются таблицы групповых моментов, где за величину группового момента в ароматическом ряду принимается значение дипольного момента монозамещенного бензола, а в алифатическом – соответствующего монозамещенного метана. В табл. 3.2 в качестве примера приведены лишь некоторые групповые моменты.

Таблица 3.2

Групповые моменты (бензол, 25 °С)

Группа X	$\mu \text{ C}_6\text{H}_5\text{-X, D}$	$\theta, \text{град}$	$\mu \text{ CH}_3\text{-X, D}$	$\theta, \text{град}$
CH ₃	0,37	0	0	0
CF ₃	–2,54	0	–2,32	0
CCl ₃	–2,04	0	–1,57	0
F	–1,47	0	–1,79	0
Cl	–1,59	0	–1,87	0
OH	1,55	90	–	–
OCH ₃	1,28	72	1,28	124
NO ₂	–4,01	0	–3,10	0

θ – угол между вектором группового момента и связью X–С.

Групповые моменты часто используются в расчетах для различных целей. Для молекул, содержащих две жестко закрепленные полярные группы, расчет дипольного момента молекулы (μ) сводится к сложению двух векторов (μ_1 и μ_2), находящихся друг к другу под некоторым углом ϕ :

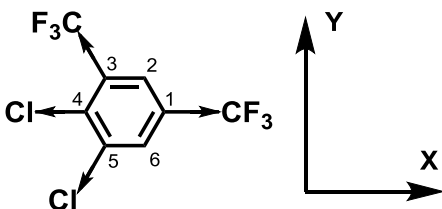
$$\mu = \left(\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \varphi \right)^{1/2}. \quad (3.14)$$



Более сложным метод расчета выглядит для молекул, содержащих произвольное число жестко закрепленных полярных групп. Для них чаще всего применяется способ расчета через проекции вектора дипольного момента на произвольно выбранные оси координат (3.15):

$$\mu = \left(m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 \right)^{1/2}. \quad (3.15)$$

При этом под m_x , m_y , m_z подразумеваются суммы проекций на эту ось векторов всех групповых моментов. В качестве примера рассмотрим расчет дипольного момента 4,5-дихлор-1,3-бис-трифторметил-бензола:



CF_3 (1) $m_x = 2,54^*$; $m_y = 0$.

CF_3 (3) $m_x = -2,54 \cos 60^\circ$; $m_y = 2,54 \sin 60^\circ$.

Cl (4) $m_x = -1,59$; $m_y = 0$.

Cl (5) $m_x = -1,59 \cos 60^\circ$; $m_y = -1,59 \sin 60^\circ$.

$\Sigma m_{xi} = -1,12 \text{ D}$. $\Sigma m_{yi} = 0,83 \text{ D}$.

$\mu_{\text{выч}} = [(-1,12)^2 + 0,832]^{1/2} = 1,40 \text{ D}$

* Положительное значение m связи указывает на то, что m связи направлен по оси координат, а отрицательное – против.

Опытные значения по различным источникам составляют 1,51–1,62 D.

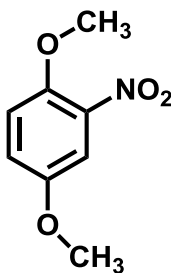
Естественно, если молекулы неплоские, то следует найти проекции векторов на соответствующие плоскости. Существенно усложняется расчет, если молекула содержит несколько свободно или заторможенно вращающихся полярных групп. Здесь применяются специальные подходы, описанные в монографиях.

Если молекулы некоторых соединений существуют в растворах или в газовой фазе в виде равновесной смеси двух или нескольких молекулярных форм: таутомеров, конформеров, мономеров и димеров, то экспериментально определяемый дипольный момент является в этом случае усредненной величиной, связанной с дипольными моментами индивидуальных форм соотношением (3.16):

$$\mu^2 = \sum N_i \mu_i^2, \quad (3.16)$$

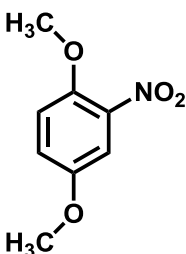
где N_i и μ_i — соответственно молярные доли и дипольные моменты таутомера, конформера и др.

Расчет по формуле (3.16) можно иллюстрировать примером вычисления эффективного дипольного момента 2,5-диметоксинитробензола, для которого показана возможность существования в растворе четырех равновероятных плоских конформаций I–IV:



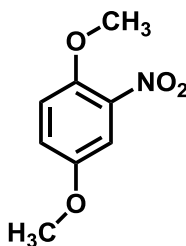
I

$\mu_{\text{выч}} = 3,47 \text{ D}$



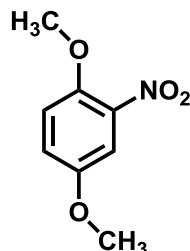
II

$\mu_{\text{выч}} = 5,59 \text{ D}$



III

$\mu_{\text{выч}} = 4,01 \text{ D}$



IV

$\mu_{\text{выч}} = 4,01 \text{ D}$

Воспользовавшись значениями групповых моментов из таблицы 12 и рассчитав теоретические величины дипольного момента каждого конформера, получим:

$$\mu^2 = 0,25 (3,47)^2 + 0,25 (5,59)^2 + 0,25 (4,01)^2 + 0,25 (4,01)^2$$

$$\mu = 4,34 \text{ D.}$$

Полученное значение близко к опытной величине 4,56 D (бензол, 18 °C).

3.4. Электронно-колебательно-вращательные состояния молекул

Энергетические состояния и спектры молекул лучше всего рассмотреть на наиболее простом примере двухатомных молекул. Приближенно можно считать, что полная энергия любой молекулы складывается из электронной, колебательной и вращательной энергий:

$$E = E_e + E_v + E_j,$$

где E_e – энергия электронов в молекуле; E_v – энергия колебаний ядер в молекуле; E_j – энергия вращения молекулы как целого. Это приближение справедливо только тогда, когда $E_e \gg E_v \ll E_j$.

Эта терминология берет начало от классической модели двухатомной молекулы, которая представляет собой два колеблющихся шарика, связанных пружинкой и одновременно вращающихся вокруг центра тяжести. Однако при расчете энергии с позиций классической физики принципиально нельзя учесть, что *энергия молекулы квантуется*, т. е. энергия молекулы может принимать только определенные значения и меняться только скачкообразно. Эти разрешенные значения энергии часто называют *энергетическими уровнями*. Вследствие квантованности уровней молекула может принимать или отдавать энергию только порциями или квантами. Это касается как полной энергии молекулы, так и ее составляющих. Возможные значения энергий E_e , E_v и E_j можно получить, решив соответствующие уравнения Шредингера. В данном курсе «Строение вещества» мы не будем рассматривать процесс решения этих уравнений, а будем лишь использовать готовое решение в каждом случае.

Система уровней электронной энергии любой молекулы, в том числе и двухатомной, содержит бесконечно много уровней, имеет сложный вид и ее невозможно описать аналитическим выражением. Для каждой индивидуальной молекулы систему электронных уровней энергии приходится рассчитывать на компьютере с помощью какого-либо квантово-химического метода. Эти методы рассматриваются в курсе «Квантовая химия». Пока лишь отметим, что энергия валентных электронов составляет примерно 10^5 – 10^6 Дж/моль. На рис. 3.11 изображены всего два электронных уровня: E' и E'' .

Для каждого электронного состояния решение уравнения Шредингера для колебательной энергии приводит к следующему выражению для разрешенных значений колебательной энергии в двухатомной молекуле:

$$E_v = hc \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \text{ Дж}, v = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.17)$$

где ω_e – частота колебаний (см^{-1}); $\omega_e x_e$ – коэффициент ангармоничности колебаний (см^{-1}); $v = 0, 1, 2, \dots$ – колебательное квантовое число (vibration); h – постоянная Планка; c – скорость света.

Так как колебательное квантовое число пробегает целые значения от 0 до бесконечности, то *колебательных уровней бесконечное множество* (на рис. 3.11 в каждом из электронных состояний приведено всего по 4 колебательных уровня). Значения ω_e и $\omega_e x_e$ в разных электронных состояниях одной и той же молекулы немного различаются. Иногда величина $\omega_e x_e$ рассматривается как один коэффициент, и ω_e за скобки не выносятся. Индекс e (equilibrium – равновесие) относится к минимуму потенциальной энергии. Всегда $\omega_e \gg \omega_e x_e > 0$, поэтому с увеличением v расстояния между дискретными колебательными уровнями постепенно уменьшаются, т. е. они сходятся (рис. 3.11). Расстояния между колебательными уровнями составляют примерно 10^4 Дж/моль, т. е. в 10–100 раз меньше, чем между электронными уровнями.

Для уровней вращательной энергии двухатомной молекулы в каждом из колебательных состояний решение уравнения Шредингера дает:

$$E_J = hc[B_v J(J+1)] \text{ (Дж)}, J = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.18)$$

где B_v – вращательная постоянная (см^{-1}) для данного колебательного состояния v , $J = 0, 1, 2, \dots$ – вращательное квантовое число.

Вращательных уровней, так же как электронных и колебательных, *бесконечно много* (на рис. 3.11 приведено всего по несколько вращательных уровней в каждом колебательном состоянии). Расстояние между вращательными уровнями еще в 100 раз меньше, чем между колебательными, и составляет ~ 100 Дж/моль.

Таким образом, каждое электронное состояние E_e имеет свой набор сходящихся колебательных состояний E_v , а каждое колеба-

тельное состояние – свой набор расходящихся вращательных состояний E_J . В результате молекула имеет гораздо больше энергетических уровней, чем атом.

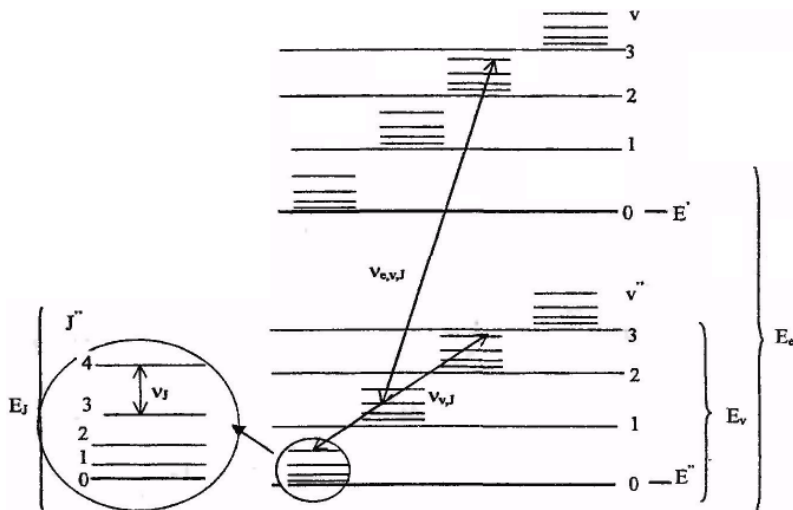


Рис. 3.11. Электронные, колебательные и вращательные уровни энергии молекулы:
 E_e – различные электронные состояния, E_v – различные колебательные состояния,
 E_J – различные вращательные состояния,
 $v_{e,v,J}$ – переходы, соответствующие электронно-колебательно-вращательному спектру,
 $v_{v,J}$ – переходы, соответствующие колебательно-вращательному спектру,
 v_J – переходы, соответствующие вращательному спектру

Переход молекулы из одного энергетического состояния в другое может сопровождаться поглощением или испусканием фотонов – вещество имеет соответственно спектр поглощения или излучения. Для описания характеристик света, поглощаемого или излучаемого при переходах между энергетическими состояниями, пользуются частотами (обозначим ν , единица измерения – Гц), длинами волн (λ , м) и волновыми числами (ν^- , см^{-1}). Соотношения между ними следующие:

$$\nu^- = 1/\lambda = \nu/c, \nu = c/\lambda, \nu = c\nu^- \quad (3.19)$$

Энергия кванта света $E = h\nu$ или $E = hc\nu^-$. Очевидно, что энергия излученного кванта равна разности энергий тех состояний молекулы, между которыми происходит переход:

$$E = E' - E''.$$

Если поделить это выражение на величину hc , то получим

$$\bar{\nu} = \varepsilon' - \varepsilon'', \quad (3.20)$$

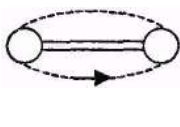
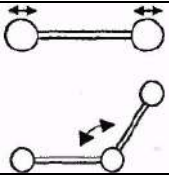
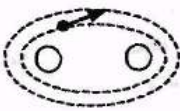
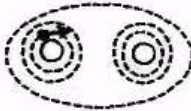
где $\bar{\nu}$ – волновое число спектральной линии в см^{-1} ; ε – *терм* – энергия, выраженная в см^{-1} ($\varepsilon = E / hc$).

Таким образом, *волновое число спектральной линии равно разности двух термов*.

3.4.1. Спектральные области

Электромагнитное излучение, связанное с переходами между электронно-колебательно-вращательными уровнями энергии молекулы, можно проиллюстрировать следующей табл. 3.3. Для того чтобы падающее излучение могло вызвать эти переходы, они должны сопровождаться изменениями электрических свойств молекулы: либо *должен изменяться электрический дипольный момент* (табл. 3.3), либо *должна изменяться поляризуемость* молекулы (спектры комбинационного рассеяния).

Таблица 3.3
Изменение электрического дипольного момента

Изменение ориентации	Изменение конфигурации	Изменение электронного распределения	
Микроволновая область	Инфракрасная область	Видимая и УФ-области	Рентгеновские лучи
			
1	100	10^4	10^6 10^8
$\bar{\nu}, \text{см}^{-1}$			

Рассмотрим, каким образом движение (молекулы, атомов или электронов), отраженное в табл. 3.3, приводит к изменению электрического дипольного момента.

Микроволновая область.

В полярной молекуле типа HCl один атом заряжен положительно, а другой отрицательно, т. е. молекула обладает собственным электрическим дипольным моментом. При вращении этой молекулы как целого вокруг собственного центра масс абсолютное значение дипольного момента останется, естественно, неизменным. Однако его направление будет изменяться во время вращения, и составляющая дипольного момента в некотором выделенном направлении будет испытывать регулярные изменения – см. рис. 3.12.

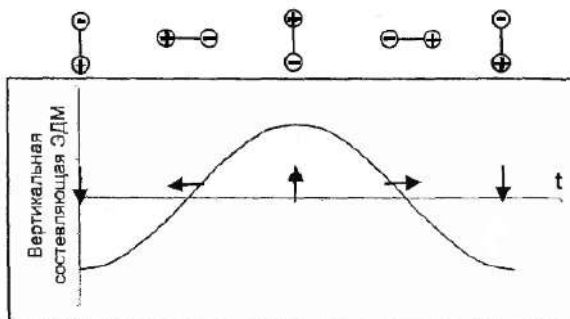


Рис. 3.12. Изменения составляющей ЭДМ

Эти изменения подобны изменениям электромагнитного поля:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t.$$

Поэтому благодаря своему вращению молекула будет взаимодействовать с излучением, поглощая или излучая при этом энергию. Иными словами, возникает вращательный спектр. Обо всех молекулах, имеющих собственный электрический дипольный момент, говорят, что они «активны в микроволновой области». Если же молекула не имеет собственного дипольного момента (H_2 , Cl_2 и т. п.), то она «неактивна в микроволновой области». Таким образом, неполярные молекулы невозможно исследовать с помощью микроволновой спектроскопии.

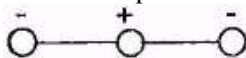
Инфракрасный диапазон (ИК-спектры).

Здесь изменение дипольного момента вызывается колебаниями атомов. В качестве примера рассмотрим молекулу двуокиси углерода CO_2 , имеющую линейную форму:

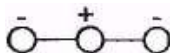


При возбуждении колебания, называемого симметричным валентным, молекула попеременно растягивается и сжимается так, что обе связи С–О изменяются синхронно:

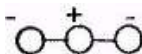
растянута:



в равновесии:



сжата:



Ясно, что в течение всего периода колебаний дипольный момент равен нулю и поэтому симметричное валентное колебание неактивно в ИК-области. Однако имеется другое колебание – валентное асимметричное. При возбуждении этого колебания в молекуле CO_2 одна связь СО сжимается, в то время как другая – растягивается (рис. 3.13).

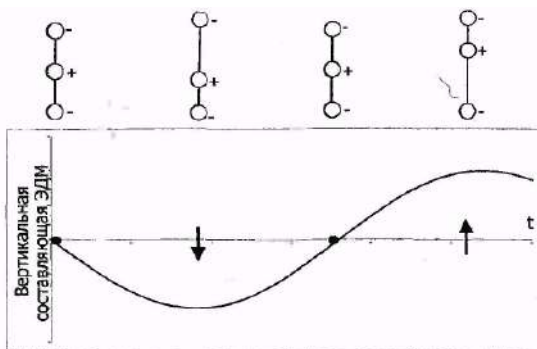


Рис. 3.13. Валентное асимметричное колебание активно в ИК-области

Эта же молекула может совершать колебание еще одного типа – деформационное. Оно, как можно видеть, также активно в ИК-области (рис. 3.14).

Сам факт проявления или не проявления в спектре определенных колебательных частот, соответствующих тому или иному типу колебаний, дает ценную информацию о структуре исследуемой молекулы.

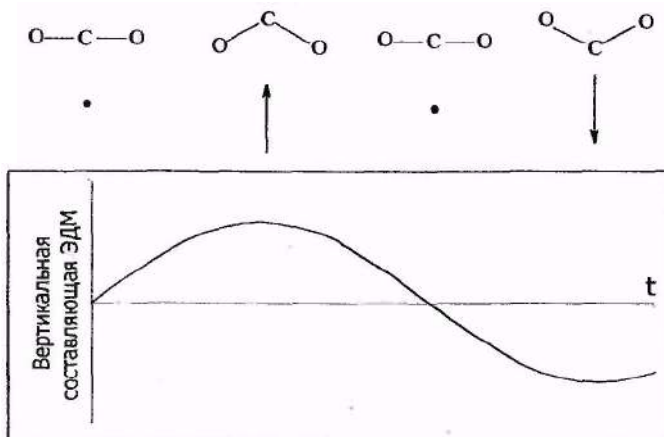


Рис. 3.14. Изменения ЭДМ при деформационном колебании

Видимая и ультрафиолетовая области.

Излучение или поглощение молекулами электромагнитных волн в этой области спектра связано с изменением электрического дипольного момента молекулы при возбуждении валентных электронов. Если же перераспределение электронной плотности происходит в результате возбуждения внутренних электронов, то появляется рентгеновский спектр.

Вращательные состояния молекул. Энергия вращения, как и прочие виды внутренней энергии молекулы, квантуется; это значит, что величина вращательной энергии молекулы (или ее момента количества движения) не может быть произвольной, а принимает лишь определенные значения, зависящие от формы и размеров рассматриваемой молекулы. Разрешенные значения энергии – так называемые уровни вращательной энергии – могут быть в принципе рассчитаны для любой молекулы путем решения соответствующего уравнения Шредингера. Для простых молекул эти вычисления трудоемки, но выполнимы, для сложных – приходится вводить грубые приближения.

3.4.2. Двухатомная молекула как жесткий ротатор

Одной из самых простых моделей двухатомной молекулы является модель жесткого ротатора (рис. 3.15).

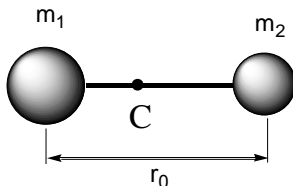


Рис. 3.15. Модель жесткого ротатора

Атомы связаны жестким стержнем (связью) длиной r_0 . Концы молекулы вращаются вокруг точки C – центра тяжести. *Момент инерции* относительно точки C :

$$I = \mu r_0^2,$$

где $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ – приведенная масса.

Используя уравнение Шредингера, можно показать, что разрешенные уровни вращательной энергии жесткой двухатомной молекулы даются выражением

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \text{ (Дж) } J = 0, 1, 2, \dots \quad (3.21)$$

Энергия молекулы, выраженная в см^{-1} , называется термом:

$$\varepsilon_J = \frac{E}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 I c} J(J+1), \text{ (см}^{-1}\text{) } J = 0, 1, 2, \dots \quad (3.22)$$

Или сокращенно:

$$\varepsilon_J = B J(J+1), \text{ (см}^{-1}\text{)}, \quad (3.23)$$

где $B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$, (см^{-1}) – вращательная постоянная. (3.24)

Последовательность разрешенных энергетических уровней, определяемых соотношением (3.23), показана на рис. 3.16. Ясно, что при $J = 0$ $\varepsilon_J = 0$. Значению $J = 1$ соответствует энергия $\varepsilon_J = 2B$ и т. д. Формально можно продолжать вычисления ε_J до бесконечности, и величина этой энергии будет все время возрастать. В дей-

ствительности же, конечно, наступает такой момент, когда центробежная сила в быстровращающейся молекуле превысит силу связи, и молекула разрушится, но при обычных температурах до этого дело не доходит.

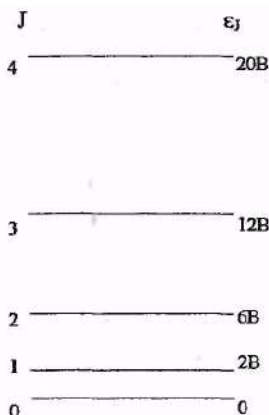


Рис. 3.16. Разрешенные уровни вращательной энергии жесткой двухатомной молекулы

Для рассмотрения спектра важны не сами энергии уровней, а их разности. Пусть $J = 0$, т. е. молекула находится в основном вращательном состоянии. Тогда поглощая падающее на нее излучение, молекула может перейти в возбужденное вращательное состояние $J = 1$. Поглощённая при этом энергия равна

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = 2B - 0 = 2B \text{ (см}^{-1}\text{)}.$$

Волновое число поглощенного при этом кванта излучения в соответствии с (3.20)

$$\nu_{01}^- = \varepsilon_1 - \varepsilon_0. \quad (3.25)$$

Озвучивается это следующим образом: волновое число спектральной линии равно разности двух термов. Объединяя эти две формулы, получим:

$$\nu_{j=0 \rightarrow j=1}^- = 2B \text{ (см}^{-1}\text{)}.$$

Иными словами, линия поглощения появится при $2B \text{ (см}^{-1}\text{)}$.

Может ли произойти переход $0 \rightarrow 2$? Нет – такой переход запрещен правилами отбора. Из уравнения Шредингера следует, что для рассматриваемой молекулы имеют место лишь те переходы, для которых соблюдено:

$$\Delta J = \pm 1 \text{ правила отбора.} \quad (3.26)$$

Иными словами, для жесткого ротатора разрешены переходы только между соседними уровнями. Все остальные переходы запрещены.

В общем случае для перехода из состояния J в состояние $J + 1$ имеем:

$$\nu_{J=0 \rightarrow J=1}^- = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J,$$

или:

$$\nu_{j=0 \rightarrow j=1}^- = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = B(J+1)(J+2-J) = 2B(J+1),$$

или сокращенно:

$$\nu_j^- = 2B(J+1) \text{ (см}^{-1}\text{)}. \quad (3.27)$$

Такое «ступенчатое» возрастание энергии вращательных переходов приводит к тому, что спектр поглощения состоит из линий при $2B, 4B, 6B, \dots$ (см $^{-1}$) (рис. 3.17).

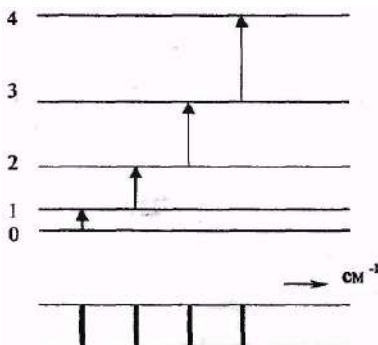


Рис. 3.17. Разрешенные переходы между уровнями вращательной энергии жесткой двухатомной молекулы и соответствующий им спектр

Спектр излучения будет идентичен и соответствует тем же стрелкам, но только сверху вниз.

$2B \ 4B \ 6B \ 8B \dots$

3.4.3. Нежесткий ротатор

Спектральные линии в спектре жесткого ротатора должны отстоять друг от друга на расстояние $2B$. Однако в реальных спектрах расстояния между соседними линиями, а следовательно, и

эффективные значения B монотонно уменьшаются с ростом J . Причина этого уменьшения заключается в том, что с ростом скорости вращения двухатомной молекулы (т. е. с увеличением J) увеличивается центробежная сила, растягивающая связь и приводящая к увеличению ее длины.

Таким образом, допущение о жесткости связи в модели жесткого ротатора является всего лишь приближенным: в действительности все связи до некоторых пределов упруги. Остановимся кратко на двух следствиях этого свойства химических связей.

Во-первых, если связь упруга, молекула может обладать колебательной энергией – энергией периодического растяжения и сжатия связи с определенной частотой, зависящей от масс атомов и от упругости (или силовой постоянной) связи. Ясно, что зависимость B от J должна определяться этой силовой постоянной: чем слабее связь, тем сильнее она деформируется под действием центробежных сил.

Вторым следствием упругости связи является то, что при колебаниях величины r и B меняются. При вращении за время одного оборота успевают произойти сотни колебаний связи, и следовательно, измеренная микроволновыми методами величина r является усредненной. Из определения B следует

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2} \quad \text{или} \quad B \sim r^{-2}.$$

Для реальной связи $r > r_e$. Поэтому приходится определять несколько наборов значений B и r . Равновесному расстоянию между ядрами r_e соответствует вращательная постоянная B_e – жесткая связь – модель жесткого ротатора. Основное колебательное состояние характеризуется средним межъядерным расстоянием r_0 , которому соответствует вращательная постоянная B_0 . В общем случае, если двухатомная молекула обладает колебательной энергией E_v , то она будет характеризоваться соответствующими значениями r_v и B_v (v – колебательное квантовое число). Иногда можно пренебречь малыми различиями между B_e , B_0 и B_v . Далее в настоящем параграфе мы сделаем это и будем обозначать вращательную постоянную просто B .

Из уравнения Шредингера для двухатомной молекулы как нежесткого ротатора разрешены следующие энергетические состояния (термы):

$$\varepsilon_J = B \cdot J \cdot (J+1) = D \cdot J^2 \cdot (J+1)^2,$$

где D – постоянная центробежного растяжения. Значение D меньше значения B на несколько порядков, и поэтому при малых J поправочный член $D \cdot J^2 \cdot (J+1)^2$ можно не учитывать, но при $J > 10$ центробежное растяжение сказывается сильно, и его необходимо учитывать. На рис. 3.18 схематически изображено понижение уровней вращательной энергии при переходе от жестких к нежестким молекулам, а также вызванное этим изменение спектров. Отметим, что по-прежнему правила отбора $\Delta J = \pm 1$.

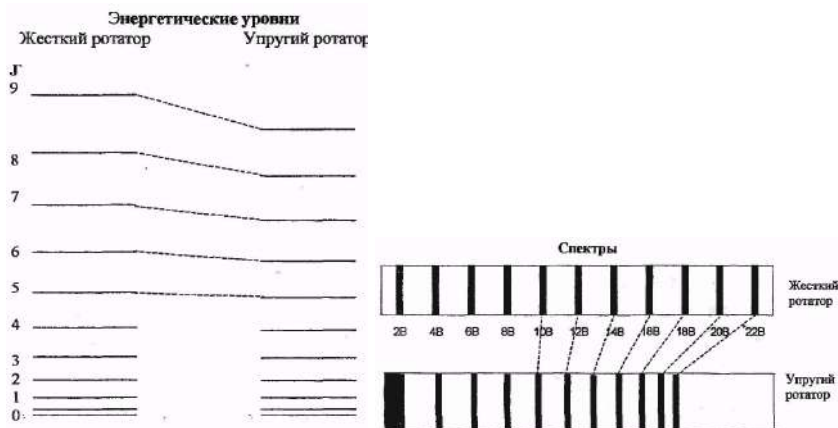


Рис. 3.18. Изменение уровней вращательной энергии и вращательного спектра при переходе от жесткой к упругой двухатомной молекуле

Выражение для волнового числа спектральных линий:

$$\begin{aligned} \nu^- &= \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = B(J+1)(J+2) - D(J+1)^2(J+2)^2 - \\ &- BJ(J+1) + DJ^2(J+1)^2 = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \text{ (см}^{-1}\text{)}. \end{aligned}$$

Из этого аналитического выражения видно, что спектр упругого ротатора похож на спектр жесткого ротатора, за исключением того, что в нем каждая линия несколько смещена в область низких частот, причем смещение возрастает пропорционально $(J+1)^3$ (рис. 3.18).

3.4.4. Колебательные состояния. Гармонический осциллятор

Существование устойчивой двухатомной молекулы можно считать следствием равновесия двух сил. С одной стороны, имеется отталкивание между положительно заряженными ядрами обоих атомов и между отрицательно заряженными электронными облаками, с другой – притяжение между ядром одного атома и электронами другого, и наоборот. Два атома располагаются на таком межъядерном расстоянии, при котором эти силы точно уравновешены и энергия молекулы минимальна. Это расстояние называется равновесным r_e или длиной связи. Поведение связи при сжатии и растяжении можно сравнить с поведением пружины и предположить, что связь, подобно пружине, подчиняется закону Гука:

$$f = -k(r - r_e)$$

где f – сила упругости; k – силовая постоянная; r – межъядерное расстояние.

Такая модель молекулы называется гармоническим осциллятором. Энергия гармонического осциллятора (рис. 3.19) описывается формулой

$$E = \frac{1}{2} k(r - r_e)^2.$$

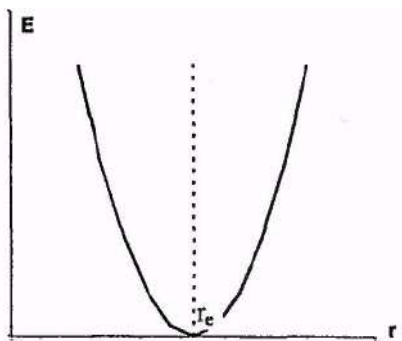


Рис. 3.19. Энергия гармонического осциллятора

Упругая связь, подобно пружине, имеет определенную частоту колебаний, зависящую от массы системы и силовой постоянной, но не от величины деформации:

$$\varpi_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Гц}), \quad (3.28)$$

$$\varpi_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{см}^{-1}).$$

Разрешенные уровни колебательной энергии могут быть найдены из уравнения Шредингера для гармонического осциллятора

$$E_v = h\varpi_{\text{кол}} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{Дж}), \quad v = 0, 1, 2, \quad (3.29)$$

$$\varepsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \varpi_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{см}^{-1}).$$

Отсюда видно, что наименьшая колебательная энергия при $v = 0$ равна:

$$E_0 = \frac{1}{2} h\varpi_{\text{кол}} \quad (\text{Дж}) \quad (3.30)$$

или

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \varpi_e \quad (\text{см}^{-1}),$$

это означает, что колебательная энергия двухатомной (а в действительности и любой другой) молекулы никогда не может равняться нулю, т. е. атомы никогда не могут быть полностью неподвижны относительно друг друга.

Наличие нулевой энергии является отражением основного различия между квантово-механическим и классическим описаниями молекулярных колебаний. Согласно классической механике, молекула может перестать колебаться вообще, в то время как квантовая механика настаивает на том, что какие-то колебания всегда должны иметь место. Существование нулевых колебаний подтверждено экспериментально.

Значения энергии, вычисленные по формуле (3.29), приведены на рис. 3.20.

Из уравнения Шредингера для гармонического осциллятора вытекают правила отбора

$$\Delta v = \pm 1. \quad (3.31)$$

К этому добавляется условие, что при колебании должен изменяться дипольный момент молекулы (см. 3.4.1. «Спектральные

области»). Следовательно, колебательные спектры могут наблюдаться только для гетероядерных двухатомных молекул, так как гомоядерные молекулы не имеют электрического дипольного момента.

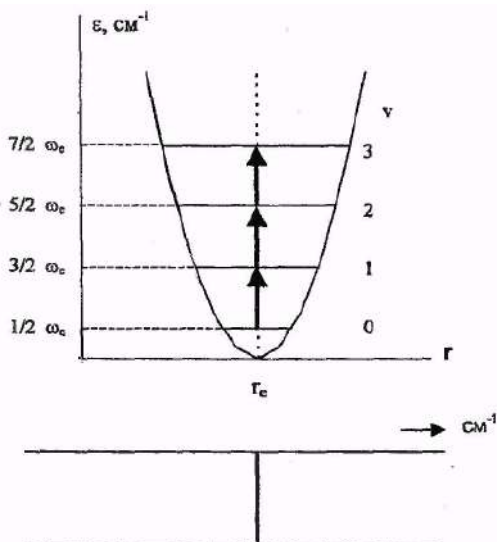


Рис. 3.20. Разрешенные уровни колебательной энергии гармонического осциллятора и его спектр

Используя правила отбора, найдем волновые числа спектральных линий гармонического осциллятора:

$$\nu_{v \rightarrow v+1} = \varepsilon_{v+1} - \varepsilon_v = \omega_e \left(v + 1 + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) = \omega_e.$$

Мы получили, что волновое число спектральной линии не зависит от v и всегда равно частоте колебаний. Этот простой результат очевиден из рис. 3.20, так как колебательные уровни гармонического осциллятора эквидистантны, то переходы между любыми соседними уровнями должны приводить к одинаковому изменению энергии. Следовательно, спектр гармонического осциллятора состоит всего из одной спектральной линии.

3.4.5. Анггармонический осциллятор

Реальные молекулы не являются строго гармоническими осцилляторами: реальные связи хотя и упруги, но закон Гука точно не выполняется. Если, например, достаточно сильно растягивать связь, то она, в конце концов, разорвется и молекула диссоциирует на атомы. Для небольших сжатий и растяжений (до 10 % длины связи) связь еще можно считать совершенно упругой (т. е. подчиняющейся закону Гука), для больших же амплитуд энергетическая зависимость становится более сложной, чем парабола.

На рис. 3.21 схематически представлена энергетическая зависимость двухатомной молекулы. Так как кривая Морзе слева от r_e идет круче, чем парабола, а слева от r_e – положе, то отсюда вытекает, что реальная химическая связь легче растягивается, чем сжимается.

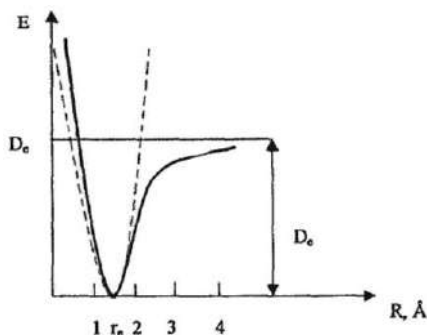


Рис. 3.21. Кривая Морзе: энергия двухатомной молекулы, испытывающей ангармонические растяжения и сжатия (пунктиры – энергия гармонического осциллятора)

Зависимость на рис. 3.21 описывается эмпирической формулой – потенциалом Морзе

$$E = D_e \left\{ 1 - e^{\beta(r_e - r)} \right\}^2, \quad (3.32)$$

где β – постоянная, характерная для данной молекулы; D_e – энергия диссоциации этой молекулы.

Если в уравнение Шредингера вместо $E = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2$ (гармонический осциллятор) подставить выражение (3.32), то разрешенные колебательные энергии описываются выражением:

$$\varepsilon_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (\text{см}^{-1}), \quad v = 0, 1, 2 \dots \quad (3.33)$$

где ω_e – равновесная частота колебаний (см^{-1}); $\omega_e x_e$ – постоянная ангармоничности (см^{-1}); $\omega_e x_e \ll \omega_e$, поэтому с ростом v колебательные уровни все более тесно сближаются друг с другом (рис. 3.22).

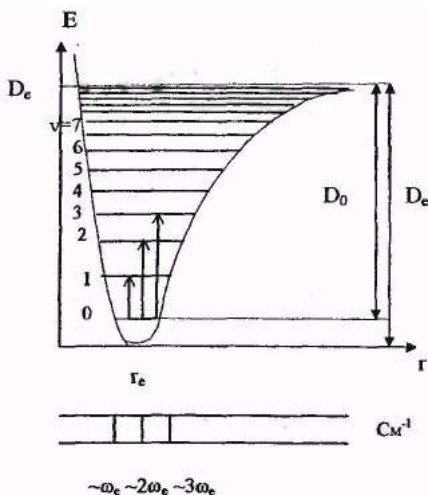


Рис. 3.22. Разрешенные уровни энергии и некоторые переходы между ними для двухатомной молекулы – ангармонического осциллятора

Отметим, что реальная молекула имеет наименьшую энергию E_0 – энергию основного колебательного состояния:

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e, \quad (3.34)$$

поэтому в действительности энергия диссоциации равна D_0 , а не D_e .

Перепишем формулу (3.33) в виде

$$\varepsilon_v = \omega_e \left\{ 1 - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right\} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

и сравним с уровнями энергии гармонического осциллятора

$$\varepsilon_v = \omega_{\text{кол}} \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

по аналогии можно записать

$$\bar{\omega}_{\text{кол}} = \omega_e \left\{ 1 - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right\}.$$

Другими словами, ангармонический осциллятор ведет себя подобно гармоническому осциллятору, частота которого постоянно уменьшается с ростом v .

Правила отбора для переходов ангармонического осциллятора

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \quad (3.35)$$

Таким образом, по сравнению с гармоническим осциллятором здесь возможны переходы с большим, чем 1, изменением v . Однако вероятность перехода сильно убывает с увеличением Δv . Сколько-нибудь заметной интенсивностью обладают лишь линии с $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$. Более того, можно показать, что заселенность состояния $v = 1$ при комнатной температуре составляет всего $\sim 1\%$ от населенности основного состояния (для $v > 1$). Поэтому с достаточной хорошей точностью можно пренебречь всеми переходами с уровней $v \geq 1$ и ограничиться тремя:

1) $0 \rightarrow 1$ $\Delta v = +1$ сильный переход.

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \left(1 + \frac{1}{2} \right) \omega_e - \omega_e x_e \left(1 + \frac{1}{2} \right)^2 -$$

$$- \left\{ \frac{1}{2} \omega_e - \omega_e x_e \left(\frac{1}{2} \right)^2 \right\} = \omega_e - 2\omega_e x_e \quad (\text{см}^{-1}).$$

Спектральная линия называется *основной линией поглощения*.

2) $0 \rightarrow 2$ слабый переход

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_0 = 2\omega_e - 6\omega_e x_e \quad (\text{см}^{-1}).$$

Спектральная линия называется *первым обертоном*

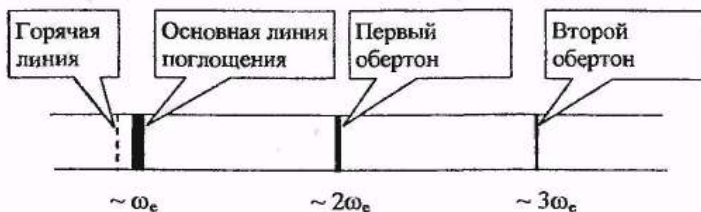
3) $0 \rightarrow 3$ очень слабый

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_3 - \varepsilon_0 = 3\omega_e - 12\omega_e x_e \quad (\text{см}^{-1}).$$

Спектральная линия называется *вторым обертоном*.

(3.36)

Так как $\omega_e x_e$ мало, то спектральные линии, соответствующие этим переходам, расположены около ω_e , $2\omega_e$ и $3\omega_e$.



Например, в ИК-спектре молекулы HCl наблюдается очень интенсивная линия поглощения при 2886 см^{-1} , слабая – 5668 см^{-1} и очень слабая – 8347 см^{-1} . Из приведенных данных можно найти равновесную частоту ω_e и коэффициент ангармоничности $\omega_e x_e$, для чего нужно решить любые 2 из 3-х уравнений:

$\omega_e - 2 \omega_e x_e = 2886$, $2\omega_e - 6 \omega_e x_e = 5668$, $3\omega_e - 12 \omega_e x_e = 8347$,
что дает $\omega_e = 2990 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e x_e = 52$. Отсюда видно, что в отличие от идеального гармонического осциллятора, для которого спектральное поглощение имело место точно на равновесной частоте колебаний, для реальных ангармонических молекул наблюдаемая основная частота поглощения и равновесная частота могут значительно отличаться. Зная ω_e и приведенную массу μ , можно найти

силовую постоянную. Используя формулу (3.28) $\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$,

получим

$$k = 4\pi^2 \omega_e^2 c^2 \mu \text{ (Н} \cdot \text{м}^{-1}\text{)}. \quad (3.37)$$

Хотя мы и пренебрегли переходами из $\nu = 1$ в более высокие состояния, нужно отметить, что при повышенной температуре или для более низкочастотных колебаний населенность состояния $\nu = 1$ может быть заметной и тогда интенсивность спектральных линий, соответствующих переходам с этого уровня, повышается.

Переход $1 - 2 \Delta\nu = +1$ обычно очень слабый переход

$$\Delta\varepsilon = \omega_e - \omega_e x_e \text{ (см}^{-1}\text{)}.$$

Таким образом, когда это слабое поглощение возникает, оно появляется вблизи линии основного поглощения при несколько меньшем значении волнового числа (так как $x_e > 0$ и мало). Такие слабые линии поглощения называются *горячими полосами*, так как главным их признаком является увеличение интенсивности с ростом температуры образца.

Глава IV

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ



Как указывалось выше, теория химического строения А. М. Бутлерова установила, что каждая органическая молекула имеет строго определённую структуру, и указала химические методы, с помощью которых можно установить строение молекул. Химические методы исследования структуры были разработаны также для определения строения комплексных соединений – одного из важных классов неорганических веществ. С помощью химических методов было определено строение огромного количества веществ.

Химические методы исследования строения молекул используются и по сей день, однако в настоящее время прогресс в развитии множества физических инструментальных методов структурного исследования дал возможность довольно точно и самое главное за относительно короткое время изучить особенности строения молекул, не определяемые химическими способами (точные значения расстояний между атомами и углов между связями, распределение электрических зарядов в молекуле и др.).

Приведем некоторые методы исследования пространственного строения вещества.

<i>Прямые (интегральные) методы</i>	<i>Косвенные (локальные) методы</i>
Рентгеноструктурный анализ (РСА) Дифракция нейтронов Дифракция электронов Электронная микроскопия	ИК- и КР-спектроскопия ЯМР-спектроскопия ЭПР-спектроскопия Масс-спектрометрия

4.1. Электронографический метод изучения строения вещества

Одним из довольно простых в аппаратном исполнении и показательных методов изучения структуры простых молекул является метод *электронографии*.

В методе электронографии используется явление дифракции электронов на молекулах. Электроны, как и все другие микрочастицы, обладают волновыми свойствами. Поэтому при встрече пучка электронов, характеризуемых длиной волны де Бройля λ , с препятствием, имеющим размеры того же порядка, что и λ , возникает дифракционная картина, соответствующая этой длине волны.

Изучение дифракции электронов производится в установке, называемой электронографом (схема, показывающая принцип действия этого прибора, представлена на рис. 4.1).

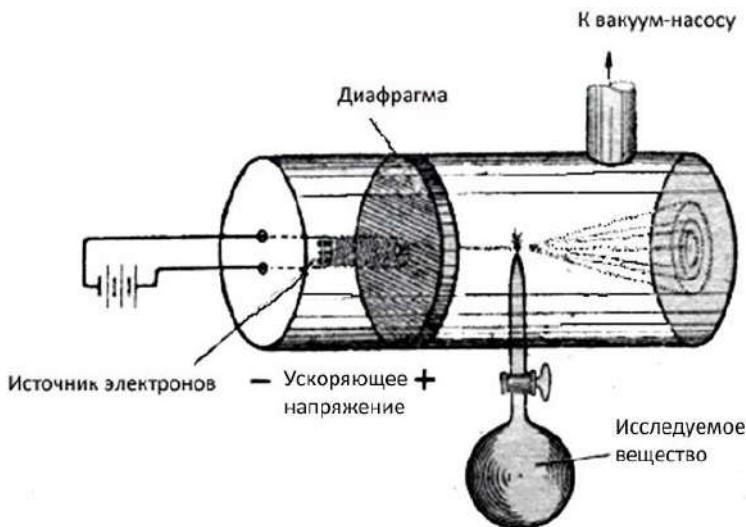


Рис. 4.1. Схема устройства электронографа

Источником электронов в электронографах обычно служит раскаленная металлическая нить: при сильном нагревании металлы начинают испускать электроны. Вылетающие из нити электро-

ны ускоряют разностью потенциалов, которая при исследовании структуры молекул составляет несколько десятков тысяч вольт (обычно 30–60 тыс. В); в результате получают электроны, обладающие большой скоростью, – *быстрые электроны*. Величина λ для электронов, ускоренных разностью потенциалов V , может быть подсчитана подстановкой в уравнение де Бройля (4.1) значения скорости электронов ϑ , вычисленной из соотношения

$$\lambda = h / m\vartheta, \quad (4.1)$$

$$eV = m_e \vartheta^2 / 2, \quad (4.2)$$

где m и ϑ – масса и скорость частицы, e и m_e – соответственно заряд и масса электрона. Так, для $V = 10\,000$ В получается $\lambda = 0,12$ Å.

При помощи диафрагмы из потока ускоренных электронов выделяют узкий пучок (толщина применяемого в электронографах пучка составляет обычно около 0,1 мм). Для изучения структуры в пучок электронов вводится некоторое количество молекул исследуемого вещества. Если вещество является газом или легкокипящей жидкостью, то его помещают в стеклянный баллон с отводной трубкой (рис. 4.1), заканчивающейся узким соплом. Поворот крана дает в течение короткого времени (порядка 0,1 с) струю исследуемого газа. Если вещество имеет высокую точку кипения, в электронографе монтируется небольшая электрическая печь, нагревающая исследуемое вещество до той температуры, при которой оно превращается в пар. При прохождении пучка электронов через струю исследуемого вещества происходит дифракция электронов, которая регистрируется на фотографической пластинке, помещаемой на некотором расстоянии (обычно 10–25 см) от струи.

При изучении дифракции электронов в приборе нужно поддерживать весьма высокий вакуум; поэтому установка соединена с вакуум-насосом большой производительности, непрерывно откачивающим вводимый в электронограф газ. Высокий вакуум необходим ввиду того, что электроны очень сильно тормозятся веществом. Это же обстоятельство делает необходимым использование быстрых электронов при изучении строения молекул. Медленные электроны с энергией порядка 100 эВ будут полностью заторможены, если встретят на своем пути всего лишь 5–6 молекул вещества.

Получаемая на фотопластинке дифракционная картина, называемая *электронограммой*, состоит из центрального пятна, образованного электронами, не претерпевшими отклонения, и из колец различной интенсивности, обусловленных попаданием на фотопластинку электронов, рассеянных под различными углами θ к первоначальному направлению пучка. Изменение интенсивности почернения на электронограмме в зависимости от угла θ является строго определенным и зависит от строения молекул исследуемого вещества. На рис. 4.2 в качестве примера показаны электронограммы для CCl_4 и CS_2 . Расшифровка электронограммы дает возможность определить структуру молекулы.

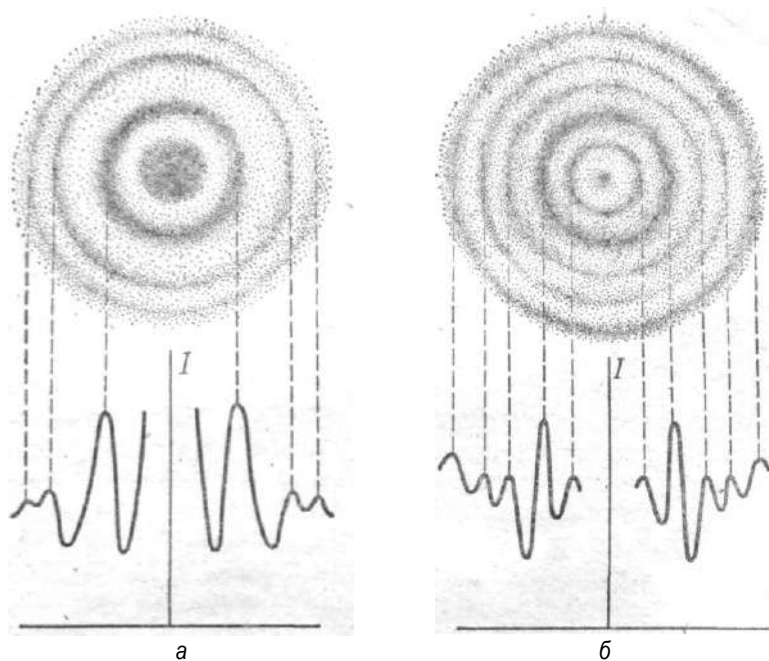


Рис. 4.2. Электронограммы а – CCl_4 , б – CS_2

Для расшифровки электронограммы используется соотношение, определяющее интенсивность I потока электронов, рассеянных молекулами под углом θ к первоначальному направлению электронного луча. Оно имеет вид

$$I = \sum_1^n l \sum_1^n m Z_l Z_m (\sin sr / sr). \quad (4.3)$$

В выражении (4.3)

$$s = (4\pi / \lambda) \sin(\theta / 2), \quad (4.4)$$

r – межъядерное расстояние, s получен при учете разности фаз волн.

При вычислениях с помощью уравнения (4.3) производится суммирование величин $Z_l Z_m (\sin sr) / sr$ для каждого из атомов, входящих в молекулу. Под Z_l подразумевается заряд ядра рассматриваемого атома, под Z_m – заряд ядра соседнего с ним атома, а под r – расстояние между данным атомом и соседним. Первым соседом рассматриваемого атома считается он сам, в этом случае $Z_l = Z_m$, $r = 0$, а $(\sin sr) / sr = 1$; таким образом, данный член суммы равняется просто Z^2 . Рассмотрим использование соотношения (4.3) на нескольких примерах. Для двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов (например, Cl_2 , Br_2 , N_2 и т. п.) с зарядом ядра Z , соотношение (4.3) приобретает вид

$$I \approx Z^2 + Z^2 \frac{\sin sr}{sr} \approx Z^2 \left(1 + \frac{\sin sr}{sr} \right). \quad (4.5)$$

В полученном выражении содержится член $(\sin sr) / sr$, в который входит межъядерное расстояние r ; из (4.4) видно, что s имеет размерность см^{-1} , поэтому sr является безразмерной величиной. На рис. 4.3 представлен график функции

$$y = (\sin x) / x. \quad (4.6)$$

Эта функция является периодической и имеет максимумы и минимумы, которые с ростом x становятся все менее заметными. Первые четыре максимума соответствуют значениям x , равным 7,73; 14,06; 20,46 и 26,66.

Очевидно, что умножение функции $(\sin x) / x$ на постоянную величину изменит только амплитуду колебаний и не повлияет на положение максимумов. Не изменит их положения также и прибавление к данной функции какой-либо постоянной величины; это приведет лишь к поднятию всей кривой над осью x . Таким образом, интенсивность рассеяния электронов двухатомными молеку-

лами, описываемая соотношением (4.5), является периодической функцией величины sr ; эта функция имеет максимумы, отвечающие значениям sr , равным 7,73; 14,06; 20,46; 26,66 и т. д. Из рис. 4.3 видно, что наиболее резким является первый максимум.

Для расшифровки электронограммы двухатомной молекулы нужно найти величину углов θ , для которых интенсивность потока рассеянных электронов является максимальной. Эти углы можно определить, измерив радиусы колец на электронограмме; отсюда, зная расстояние от источника молекул до фотопластинки, легко вычислить искомый угол.

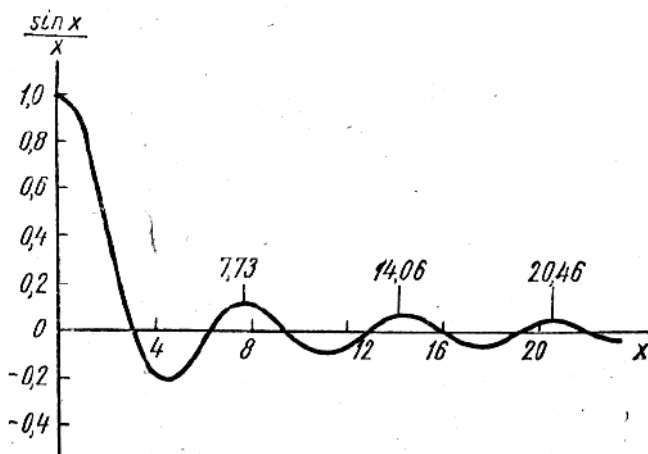


Рис. 4.3. График функции $y = (\sin x) / x$

Подстановка величин θ в соотношение (4.4) позволяет вычислить значения s , соответствующие максимумам интенсивности. С другой стороны, как было указано выше, известны значения произведения sr , при которых интенсивность рассеянных электронов имеет максимальное значение. Отсюда может быть определена величина межъядерного расстояния r .

Так, определенные экспериментальные значения s для первых трех максимумов на электронограмме хлора равны 3,87; 6,93 и 10,29 \AA^{-1} ; вычисление r приводит к следующим результатам:

$$r = 7,73/3,87 = 2,00 \text{ \AA}; r = 14,06/6,93 = 2,03 \text{ \AA};$$

$$r = 20,46/10,29 = 1,99 \text{ \AA}.$$

Таким образом, межъядерное расстояние в молекуле хлора может быть принято равным $r = 2,01 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Для нахождения межъядерного расстояния в двухатомных молекулах можно ограничиться измерением величины s , соответствующей первому максимуму интенсивности на электронограмме; как уже указывалось, этот максимум наиболее резко выражен, поэтому определение здесь может быть осуществлено с большей точностью, чем для последующих максимумов.

4.2. Рентгеноструктурный анализ как один из современных методов изучения пространственного строения веществ

Рентгеновские лучи, открытые в 1895 г. В. Рентгеном, — это электромагнитные колебания весьма малой длины волны, сравнимой с атомными размерами, возникающими при воздействии на вещество быстрыми электронами.

Рентгеновские лучи сегодня широко используются в науке и технике.

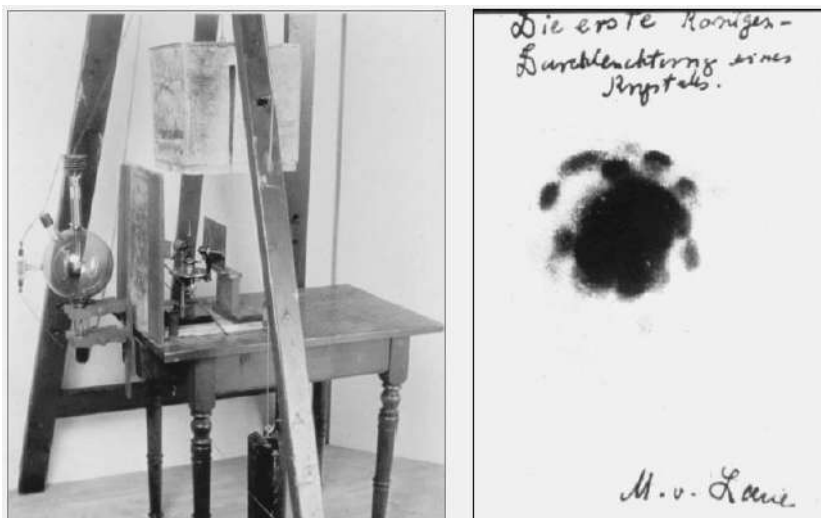


Рис. 4.4. Первая рентгеновская установка (1912 г.)
и первая дифрактограмма кристалла медного купороса

Их волновая природа установлена в 1912 г. немецкими физиками М. Лауэ, В. Фридрихом и П. Книппингом, открывшими явление дифракции рентгеновских лучей на атомной решётке кристаллов. Направив узкий пучок рентгеновских лучей на неподвижный кристалл, они зарегистрировали на помещённой за кристаллом фотопластинке дифракционную картину, которая состояла из большого числа закономерно расположенных пятен. Каждое пятно – след дифракционного луча, рассеянного кристаллом. Рентгенограмма, полученная таким методом, носит название лауэграммы. Это открытие явилось основой рентгеноструктурного анализа.

Длины волн рентгеновских лучей, используемых в практических целях, лежат в пределах от нескольких ангстрем до долей ангстрема (Å), что соответствует энергии электронов, вызывающих рентгеновское излучение от 10^3 до 10^5 эВ.

4.2.1. Физическая основа рентгеноструктурного анализа

Эффект дифракции рентгеновских лучей при их прохождении через кристалл аналогичен дифракции световых лучей, пропускаемых через штриховую дифракционную решетку. Пучок монохроматических лучей, направленных на пластинку с системой равноотстоящих отверстий (или штрихов), распространяется за пластинкой по ряду избранных (дискретных) направлений. Происходит это вследствие наложения сферических волн, исходящих из каждого отверстия. В некотором произвольном направлении эти волны не совпадают по фазе и в совокупности взаимно гасят друг друга. Но если разность фаз лучей, исходящих из соседних отверстий, составит целое число периодов, то они не погасят, а взаимно усилят друг друга. Этому условию и удовлетворяют дифракционные лучи. Кристалл является периодической атомной структурой. Если использовать такие лучи, которые рассеиваются атомами и имеют длину волны, близкую к межатомным расстояниям, то должен наблюдаться аналогичный эффект. Периоды повторяемости решетки кристалла лежат обычно в пределах 10–20 Å. Поэтому для дифракции на кристалле требуется излучение с длиной волны, лежащей примерно в той же области, – порядка 10^{-10} – 10^{-8} см.

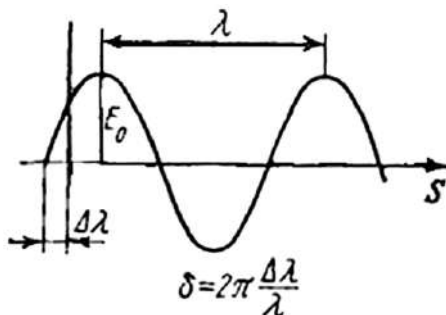


Рис. 4.5. Параметры электромагнитной волны:
 S – направление распространения; λ – длина волны;
 E_0 – амплитуда; δ – начальная фаза

Рентгеноструктурный анализ – это метод исследования строения тел, использующий явление дифракции рентгеновских лучей, метод исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. Дифракционная картина зависит от длины волны используемых рентгеновских лучей и строения объекта. Для исследования атомной структуры применяют излучение с длиной волны $\sim 1\text{\AA}$, т. е. порядка размеров атома.

Методами рентгеноструктурного анализа изучают металлы, сплавы, минералы, неорганические и органические соединения, полимеры, аморфные материалы, жидкости и газы, молекулы белков, нуклеиновых кислот и т. д. Рентгеноструктурный анализ является основным методом определения структуры кристаллов. При исследовании кристаллов он даёт *наибольшую информацию*. Это обусловлено тем, что кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют собой созданную самой природой дифракционную решётку для рентгеновских лучей. Однако он доставляет ценные сведения и при исследовании тел с менее упорядоченной структурой, таких как жидкости, аморфные тела, жидкие кристаллы, полимеры и другие.

В ходе рентгеноструктурного анализа исследуемый образец (монокристалл) помещают на пути рентгеновских лучей и регистрируют дифракционную картину, возникающую в результате взаимодействия лучей с веществом. На следующем этапе исследо-

вания анализируют дифракционную картину и расчётным путём устанавливают взаимное расположение частиц в пространстве, вызвавшее появление данной картины.

Рентгеноструктурный анализ кристаллических веществ распадается на два этапа:

- Определение размеров элементарной ячейки кристалла, числа частиц (атомов, молекул) в элементарной ячейке и симметрии расположения частиц (так называемой пространственной группы). Эти данные получают путём анализа геометрии расположения дифракционных максимумов;

- Расчёт электронной плотности внутри элементарной ячейки и определение координат атомов, которые отождествляются с положением максимумов электронной плотности. Эти данные получают анализом интенсивности дифракционных максимумов.

Основой рентгеновской спектроскопии высокого разрешения является закон Вульфа–Брэгга (1912 г.), который связывает длину волны рентгеновских лучей λ , отраженных от кристалла на угол θ , с межплоскостным расстоянием кристалла d .

$$n\lambda = 2d \sin\theta \text{ (формула Брэгга–Вульфа).}$$

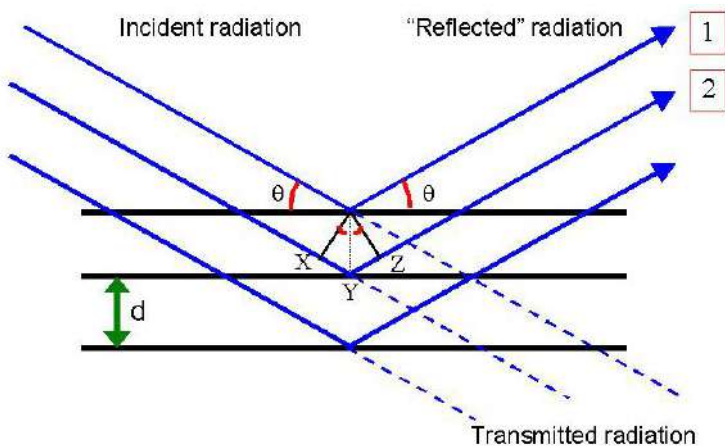


Рис. 4.6. Схема отраженных от кристалла рентгеновских лучей

Угол θ называется углом скольжения. Он образован направлением падающих на кристалл или отражённых от него лучей с

отражающей поверхностью кристалла. Число n характеризует так называемый порядок отражения, в котором при заданных λ и d может наблюдаться дифракционный максимум.

4.2.2. Методы рентгеновской съёмки кристаллов

Существуют различные экспериментальные методы получения и регистрации дифракционной картины. В любом случае имеется источник рентгеновского излучения, система для выделения узкого пучка рентгеновских лучей, устройство для закрепления и ориентирования образца в пучке и приёмник рассеянного образцом излучения. Приёмником ранее служила фотоплёнка либо ионизационные или сцинтилляционные счётчики рентгеновских квантов. Метод регистрации с помощью счётчиков (дифрактометрический) обеспечивает значительно более высокую точность определения интенсивности регистрируемого излучения.

Из условия Вульфа–Брэгга непосредственно следует, что при регистрации дифракционной картины один из двух входящих в него параметров: λ – длина волны или θ – угол падения, должен быть переменным.

Основой рентгеновской съёмки кристаллов являются: метод Лауэ, метод порошка (метод дебаеграмм), метод вращения и его разновидность – метод качания и различные методы рентгеногниометра.

В методе Лауэ на монокристаллический образец падает пучок немонохроматических («белых») лучей (рис. 4.7). Дифрагируют лишь те лучи, длины волн которых удовлетворяют условию Вульфа–Брэгга. Дифракционные пятна на лауграмме располагаются по эллипсам, гиперболам и прямым, обязательно проходящим через пятно от первичного пучка.

Важное свойство лауэграммы состоит в том, что при соответствующей ориентировке кристалла симметрия расположения этих кривых отражает симметрию кристалла. По характеру пятен на лауэграммах можно выявить внутренние напряжения и некоторые другие дефекты кристаллической структуры. Индексирование же отдельных пятен лауэграммы весьма затруднительно. Поэтому метод Лауэ применяют исключительно для нахождения нужной

ориентировки кристалла и определения его элементов симметрии. Этим методом проверяют качество монокристаллов при выборе образца для более полного структурного исследования. Качество монокристаллов проверяют также методом вращения.

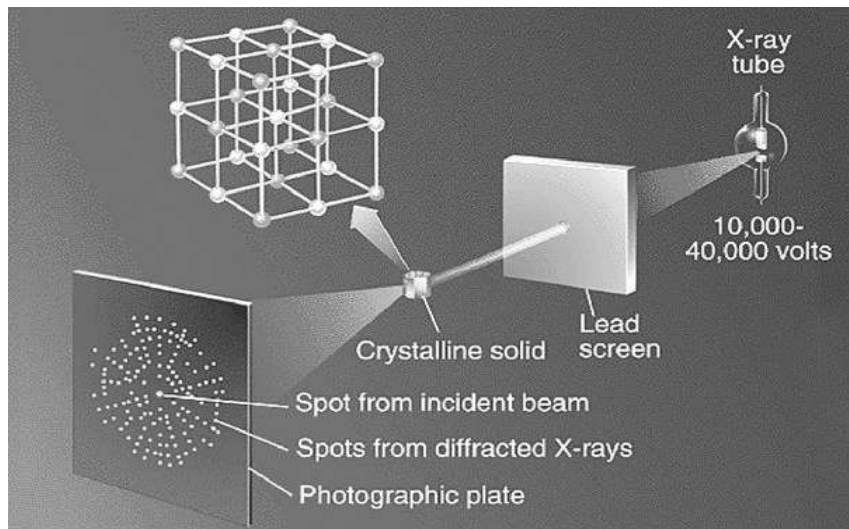


Рис. 4.7. Схема метода рентгеновской съёмки

4.2.3. Применение рентгеноструктурного анализа

Одним из основоположников развития рентгеноструктурного анализа в Советском Союзе был Юрий Тимофеевич Стручков. Под его руководством лаборатория рентгеноструктурного анализа ИНЭОС установила около трети всех отечественных кристаллических структур (в общей сложности – более 2000).

Мировую известность имеют работы Ю. Т. Струčkова и его сотрудников в области структурных исследований неклассических π -комплексов и многоядерных кластеров переходных металлов, карборанов и других каркасных молекул, новых типов органических производных германия, кремния, фосфора, фтора, серы, мышьяка, многоядерных координационных соединений, в том числе карбоксилатов и алколюлятов, производных фуллеренов, высоко-

эффективных природных и синтетических фармакопрепаратов. Большую известность приобрели работы Ю. Т. Стручкова и его сотрудников в таких ключевых областях структурной химии, как прецизионные исследования метрики молекул и распределения электронной плотности, определение абсолютной конфигурации, низкотемпературные исследования нестабильных и жидких при комнатной температуре соединений, многотемпературные исследования для выяснения динамики молекул и природы фазовых переходов в кристаллах.

Рентгеноструктурный анализ позволяет объективно устанавливать структуру кристаллических веществ, в том числе таких сложных, как витамины, антибиотики, координационные соединения и т. д. Полное структурное исследование кристалла часто позволяет решить и чисто химические задачи, например установление или уточнение химической формулы, типа связи, молекулярного веса при известной плотности или плотности при известном молекулярном весе, симметрию и конфигурацию молекул и молекулярных ионов, кристаллическую упаковку молекулы, наличие межмолекулярных водородных связей и т. д.

Рентгеноструктурный анализ с успехом применяется для изучения кристаллического состояния полимеров. Ценные сведения даёт рентгеноструктурный анализ и при исследовании аморфных и жидких тел. Методу рентгеноструктурного анализа свойственны и серьёзные ограничения. Для проведения полного рентгеноструктурного анализа необходимо, чтобы вещество хорошо кристаллизовалось и давало достаточно устойчивые кристаллы. Иногда необходимо проводить исследование при высоких или низких температурах. Это сильно затрудняет проведение эксперимента. Полное исследование сопряжено с большим объёмом вычислительной работы.

Для установления атомной структуры средней сложности (~50–100 атомов в элементарной ячейке) необходимо измерять интенсивности десятков и даже сотен тысяч дифракционных отражений. Эту весьма трудоёмкую и кропотливую работу ускоряют современные компьютеры и дифрактометры с двумерными детекторами, позволяющими параллельно регистрировать отражения в около миллиона точек детектора.

Позволяя объективно определить структуру молекул и общий характер взаимодействия молекул в кристалле, исследование методом рентгеноструктурного анализа не всегда даёт возможность с нужной степенью достоверности судить о различиях в характере химических связей внутри молекулы, так как точность определения длин связей и валентных углов часто оказывается недостаточной для этой цели. Серьёзным ограничением метода является также трудность определения положений лёгких атомов и особенно атомов водорода.

4.2.4. Кембриджский банк структурных данных

С 1965 г. Кембриджский кристаллографический центр организует базу **Cambridge Crystallographic Data Centre** (CCDC, Кембриджский банк структурных данных органических соединений) и начинает депонировать снятые с помощью РСА структуры органических и металлоорганических соединений. С этого времени база служит мировым хранилищем информации о низкомолекулярных органических и металлоорганических кристаллических структурах; в базе содержатся данные о координатах атомов, угловых и линейных межатомных параметрах, определенных в результате рентгеновских и нейтронных дифракционных анализов. Каждая запись базы данных дополняется библиографическими и химическими сведениями, а также информацией о физических свойствах, увеличивая ценность непосредственно структурных данных (ссылка <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Результаты структурного исследования представляются и депонируются в КБСД в виде специального CIF-файла (crystallography information file), содержащего информацию о кристаллографических данных, параметрах РСА, пространственной группы, симметрии, составе элементарной ячейки, типе и координатах атомов, ссылке на публикацию. Ежегодно количество депонированных структур увеличивается почти в геометрической прогрессии.

К настоящему времени депонировано более 1 млн структур.

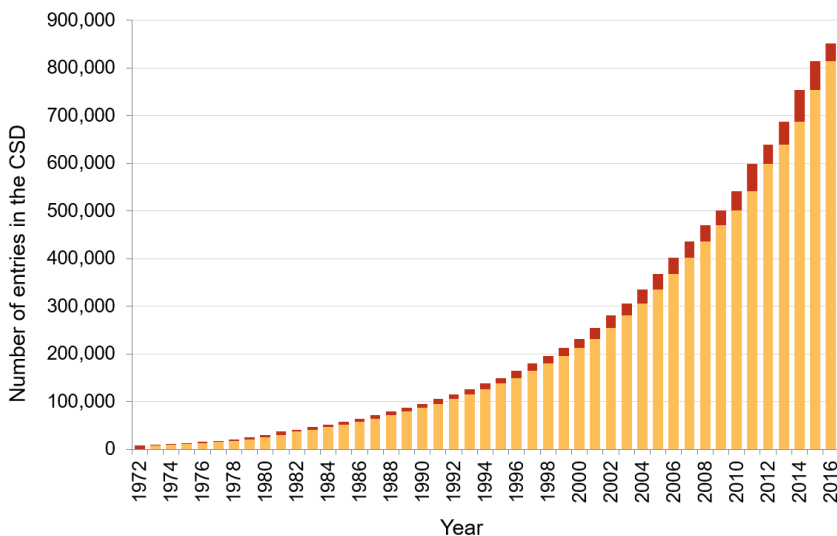


Рис. 4.8. Количество структур органических, элементоорганических и координационных соединений в Кембриджском банке данных (CSD) на 2016 г.

4.2.5. Пример описания некоторых экспериментальных данных РСА

После успешного снятия параметров кристалла при помощи дифрактометра, проведения необходимых вычислений и подтверждения структуры анализируемого кристалла, приводится описание рентгеноструктурного эксперимента. Например, описание рентгеноструктурного эксперимента из следующей статьи – Кулаков И.В., Турдыбеков Д.М., Нуркенов О.А., Исабаева Г.М., Махмутова А.С., Турдыбеков К.М., Фазылов С.Д. Синтез и кристаллическая структура β -N-(5-метил-4-оксо-5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин-2-ил)изоникотингидразида // Химия гетероциклических соединений. 2009. № 9. С. 1395–1399 (Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2009. Vol. 45. № 9. P. 1117–1121).

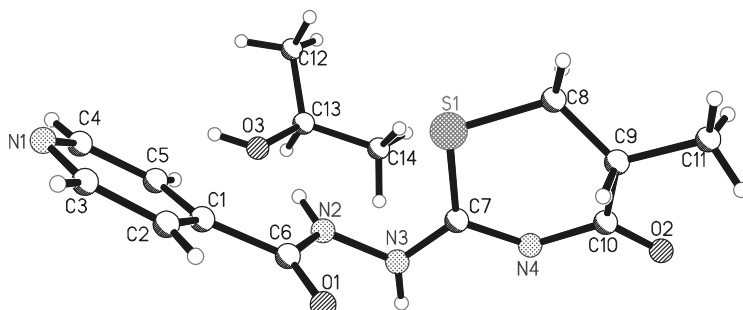


Рис. 4.9. Пространственное строение сольвата соединения β -N-5-метил-4-оксо-5,6-дигидро-4H-1,3-тиазин-2-ил)изоникотингидазида (1)

Описание структуры молекулы. Было установлено, что длины связей и валентные углы в структуре молекулы (1) (депонированы в Кембриджском банке структурных данных – CCDC-692505) близки к обычным (Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R. X-ray investigation of bond lengths in organic molecules // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1987. № 2. P. S1–S19). Пиридиновый цикл плоский с точностью 0,017 Å. Объемистый заместитель по отношению к пиридиновому циклу расположен экваториально ($C6C1C5C4 = -175,17^\circ$). Атомы C6, N2, N3 и O1 лежат в плоскости пиридинового цикла с выходом из нее на 0,139, 0,538, 0,639 и $-0,058 \text{ Å}$ соответственно. Тиазиновый гетероцикл $C7S1C8C9C10N4$ в молекуле (1) принимает конформацию 8,9-полукресла ($\Delta CS9 = 22,76^\circ$). Атомы S1, C7, N4, C10 шестичленного цикла копланарны в пределах $\pm 0,0471 \text{ Å}$, выход атомов C8, C9 из средней плоскости атомов S1, C7, N4, C10 составляет 0,256 и $-0,388 \text{ Å}$ соответственно. Было также установлено, что в исходной упаковке снятого кристалла присутствует также молекула используемого при перекристаллизации соединения (1) растворителя (2-пропанола). Образование сольвата объясняется наличием сильной водородной связи $N2H2a \dots O3$ (x, y, z), расстояние $H2a \dots O3$ 2,125 Å, угол $N2H2a \dots O3 = 158,45^\circ$.

Рентгеноструктурный эксперимент соединения (1). Параметры ячейки и интенсивности 2906 независимых отражений соединения 1 измерены при 20 °C на автоматическом четырех-

кружном дифрактометре «BrukerP4» с графическим монохроматором с использованием $\text{MoK}\alpha$ -излучения ($\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta < 53^\circ$). Кристаллы ромбические, $a = 13,924(12)$, $b = 12,852(15)$, $c = 18,771(3)$, $V = 3359,1(8)\text{\AA}^3$, $d_{\text{выч.}} = 1,089\text{ г/см}^3$, $Z = 8$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$). Пространственная группа Pbca . В расчетах использовано 2401 отражения с интенсивностью $I > 2\sigma(I)$. Структура расшифрована прямым методом по программе «SHELXS-97» и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы H задавались геометрически и фиксированы по типу «наездник». Окончательные факторы расходимости $R = 0,0728$, $wR_2 = 0,2016$. Уточнение геометрии проведено по программе «SHELXL-97» [Sheldrick G.M. SHELXL-97 – Program for the Refinement of Crystal Structures – dos/win95/nt version + 1993-97. Germany: University of Göttingen]. Координаты атомов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC-692505).

Также приводятся данные по вычисленным геометрическим параметрам: длинам связей, валентных и торсионных углов, координаты атомов. Например, см. табл. 4.1–4.3.

Таблица 4.1

Длины связей (d , \AA) в молекуле (1)

Связь	d	Связь	d
S1C7	1,744(3)	O2C10	1,218(4)
S1C8	1,764(5)	O3C13	1,442(5)
C1C2	1,374(4)	N3C7	1,267(4)
C1C5	1,376(5)	N4C10	1,359(5)
C1C6	1,503(4)	N4C7	1,391(4)
N1C3	1,299(5)	C4C5	1,376(4)
N1C4	1,330(4)	C8C9	1,426(7)
O1C6	1,222(4)	C9C11	1,497(7)
N2C6	1,340(4)	C9C10	1,515(6)
N2N3	1,414(3)	C12C13	1,429(8)
C2C3	1,379(5)	C13C14	1,465(7)

Таблица 4.2

Валентные углы (ω , град) в молекуле (1)

Угол	ω	Угол	ω
C7S1C8	100,82(18)	N2C6C1	115,8(3)
C2C1C5	116,6(3)	N3C7N4	116,3(3)
C2C1C6	118,2(3)	N3C7S1	123,3(2)
C5C1C6	125,3(3)	N4C7S1	120,4(2)
C3N1C4	117,0(3)	C9C8S1	118,5(4)
C6N2N3	120,0(3)	C8C9C11	120,4(5)
C1C2C3	119,7(3)	C8C9C10	112,3(5)
C7N3N2	112,7(3)	C11C9C10	112,8(4)
N1C3C2	123,7(3)	O2C10N4	118,8(3)
C10N4C7	128,3(3)	O2C10C9	123,1(4)
N1C4C5	123,3(3)	N4C10C9	118,1(3)
C1C5C4	119,5(3)	C12C13O3	112,2(4)
O1C6N2	123,1(3)	C12C13C14	118,5(6)
O1C6C1	121,0(3)	O3C13C14	109,0(4)

Таблица 4.3

Торсионные углы (τ , град) в молекуле (1)

Угол	τ	Угол	τ
C5C1C2C3	-4,7(6)	N2N3C7N4	-177,4(3)
C6C1C2C3	174,2(4)	N2N3C7S1	-0,1(4)
C6N2N3C7	-90,0(4)	C10N4C7N3	-166,1(3)
C4N1C3C2	2,3(7)	C10N4C7S1	16,5(5)
C1C2C3N1	1,7(8)	C8S1C7N3	-177,9(4)
C3N1C4C5	-3,4(7)	C8S1C7N4	-0,7(4)
C2C1C5C4	3,7(6)	C7S1C8C9	-35,0(6)
C6C1C5C4	-175,1(4)	S1C8C9C11	-167,4(5)
N1C4C5C1	0,3(7)	S1C8C9C10	56,1(8)
N3N2C6O1	5,2(5)	C7N4C10O2	-179,8(4)
N3N2C6C1	-178,2(3)	C7N4C10C9	2,5(6)
C2C1C6O1	13,8(5)	C8C9C10O2	143,0(5)
C5C1C6O1	-167,5(4)	C11C9C10O2	3,1(8)
C2C1C6N2	-162,8(4)	C8C9C10N4	-39,4(8)
C5C1C6N2	15,9(5)	C11C9C10N4	-179,3(5)

Еще пример описания структуры соединения (2) из статьи И.В. Кулакова, Д.М. Турдыбекова «Синтез и кристаллическая структура диэтилового эфира 2,6-бис(N-цитизинометил)-4-фенил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоновой кислоты» (Химия гетероцикл. соед. 2010. № 7. С. 1039–1043):

«1,4-Дигидропиридиновый цикл C15 C16 C17 C18 C19 N20 принимает конформацию сильно уплощённой ванны ($\Delta C_2^{17} = 2,4^\circ$), с выходом атомов C17 и N20 на 0,36Å и 0,15Å соответственно в β -сторону из плоскости остальных атомов цикла. Заместители при атомах C15, C16, C18 и C19 ориентированы экваториально, а фенильный цикл находится в аксиальной ориентации относительно 1,4-дигидропиридинового кольца.

Пространственная группа P1. Геометрические параметры соединения (2) депонированы в КБСД (CCDC 757673)».

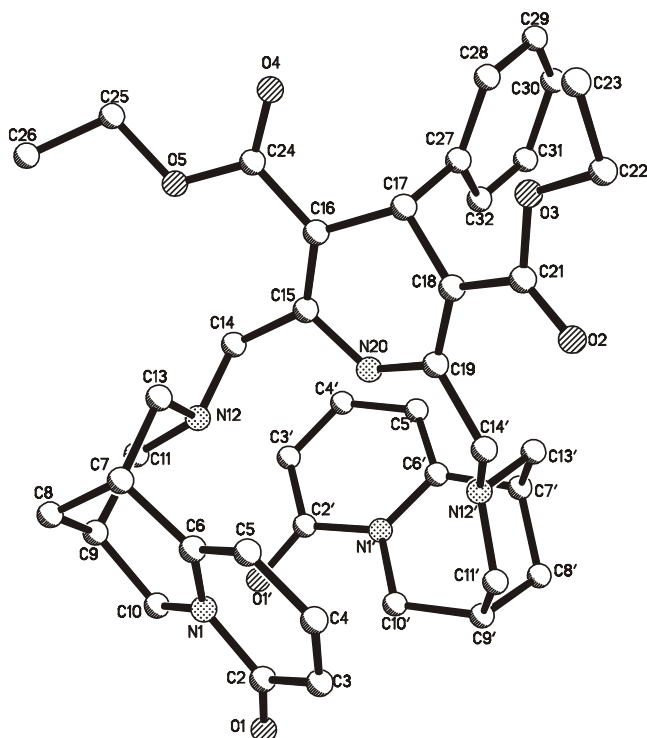


Рис. 4.10. Пространственное строение соединения (2)

Таким образом, только метод рентгеноструктурного анализа даёт наиболее информативную информацию о всех геометрических параметрах исследуемого соединения.

4.3. Применение метода ЯМР-спектроскопии в установлении структуры веществ

4.3.1. Введение в теорию ЯМР

Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР), открытое в 1945 г. Ф. Блохом и Э. Парселлом (Нобелевская премия по физике, 1952 г.), легло в создание нового вида исследования структуры и динамических превращений молекул, межмолекулярных взаимодействий, механизмов химических реакций и количественного анализа веществ. Простота приготовления образцов, быстрота исследования и высокая информативность спектров ЯМР сделали этот вид спектроскопии одним из наиболее важных экспресс-методов анализа органических соединений.

В данном учебном пособии довольно в сжатом виде приводятся краткие сведения о теоретических основах метода ЯМР и основных характеристиках спектров, позволяющих студентам на данном этапе понять основные принципы косвенного установления строения молекулы, уметь моделировать спектр ПМР (прямая задача) по структуре предложенного соединения. Более подробно информация о методе ЯМР приведена в многочисленных учебных пособиях и монографиях.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса регистрирует переходы между магнитными энергетическими уровнями атомных ядер, вызываемые радиочастотным излучением.

Сигналы в спектрах ЯМР могут давать только ядра атомов, обладающих нечетным спиновым числом. Ядро со спином I может находиться в магнитном поле в $2I + 1$ состояниях. Из ядер атомов, наиболее часто встречающихся в органических соединениях, магнитным моментом обладают изотопы ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{15}N , ^{17}O .

Наибольшее распространение в исследовании органических веществ имеет спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР или ^1H ЯМР) и ^{13}C ЯМР.

Эксперимент ЯМР состоит в том, чтобы сообщить энергию ядру и перевести его с одного энергетического уровня на другой, более высокий энергетический уровень.

Значение ΔE будет зависеть от молекулярного окружения возбуждаемого ядра, потому что имеется возможность связать величину ΔE со строением молекулы и, в конечном итоге, определить структуру всей молекулы.

Таким образом, для наблюдения ЯМР необходимо поместить образец в сильное однородное магнитное поле напряженностью H_0 и подействовать на него излучением с частотами ν_1, ν_2, ν_3 и т. д. При совпадении одной из них с ν , определяемой из основного уравнения ЯМР, ядра будут переходить с одного ядерного магнитного уровня на другой.

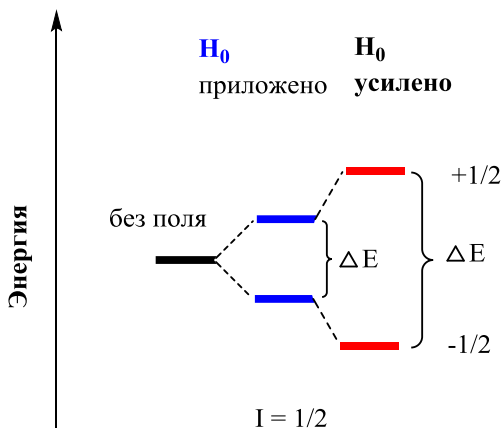


Рис. 4.11. Образование уровней энергии ядра при наложении внешнего магнитного поля H_0

Ядра водорода, а также другие магнитные ядра в органических молекулах окружены электронами, вращение которых вокруг ядра создает свое поле. Оно препятствует взаимодействию внешнего магнитного поля с ядром. Иными словами, электроны заслоняют (экранируют) ядро, поэтому напряженность поля вблизи ядра отличается от напряженности внешнего поля (H_0). В результате экранирования изменяется частота, при которой наблюдается явление резонанса. Это изменение называется **химическим сдвигом** (обозна-

чается δ). Магнитное экранирование и, следовательно, химический сдвиг определяются положением данного протона в молекуле. Для эквивалентных протонов значения химических сдвигов одинаковы и они дают один резонансный сигнал, а различающиеся окружением в молекуле протоны обладают различным экранированием, имеют различные химические сдвиги и дают отдельные сигналы, что позволяет определять положения протонов в молекуле.

Положение резонансного сигнала зависит от напряженности поля H_0 . Следовательно, для выражения химического сдвига необходима величина, не зависящая от H_0 . В качестве таковой принято положение сигнала протонов в тетраметилсилане (ТМС, Me_4Si). Выбор его в качестве эталона обусловлен тем, что он содержит двенадцать структурно эквивалентных сильно экранированных протонов, дающих вследствие этого легко опознаваемый узкий сигнал в самом сильном поле. Преимуществом ТМС является его хорошая растворимость в обычных органических растворителях и химическая инертность (недостатки: низкая температура кипения и нерастворимость в воде).

Химический сдвиг –

$$\delta = [\nu_{\text{обр.}}(\text{Гц}) - \nu_{\text{эт.}}(\text{Гц})] / \nu_0 (\text{МГц}) \cdot 10^6 \text{ (м.д. – миллионные доли)}.$$

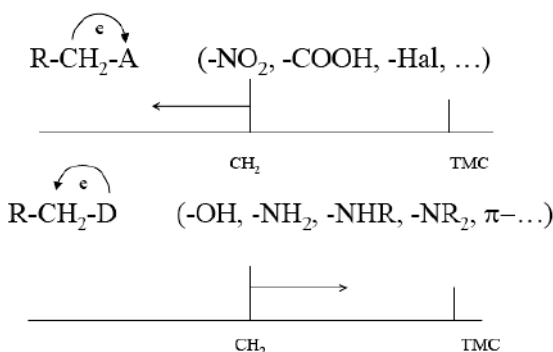


Рис. 4.12. Смещение химического сдвига стандартной метиленовой группы в зависимости от акцепторных или донорных заместителей

Согласно теоретическим представлениям наибольшее влияние на химический сдвиг оказывает электронное влияние заместителей, молекулярные магнитные поля, молекулярные электрические поля. Введение заместителей вызывает изменение состояния

электронов через соседние и даже несколько связей и может распространяться на всю молекулу. Чаще всего оно передается через 1–3 связи. Через большее число связей, как правило, оно становится незначительным и им можно пренебречь. Заместители с $+I$ - или $+M$ -эффектами подают электроны, экранируя изучаемый протон и сдвигая его сигнал в область сильных полей, заместители с $-I$ - или $-M$ -эффектами действуют в противоположном направлении. Чем больше по модулю I - или M -эффекты, тем больше сдвиги в соответствующую область спектра. Отсюда по величине эффекта можно прогнозировать положение сигнала в спектре ЯМР, а по величине химического сдвига – оценить эффект заместителей.

4.3.2. Основные характеристики спектров ^1H ЯМР

Основными характеристиками спектров ^1H ЯМР являются:

1) количество и положение сигналов (химический сдвиг), показывающее распределение по молекуле электронной плотности и, соответственно, количество неэквивалентных групп ядер протонов данного типа;

2) интегральная интенсивность (площадь) сигнала, показывающая относительное количество эквивалентных протонов;

3) спин-спиновое расщепление, константа спин-спинового взаимодействия, показывающая информацию о типе и количестве соседних ядер, конформацию.

На спектре ^1H ЯМР этилового спирта (рис. 4.13) наглядно показаны все характеристики спектров: химический сдвиг 3-х групп эквивалентных протонов – 1,20 м.д., 3,65 м.д. и 5,25 м.д.; интегральная кривая, соответствующая числу протонов (3, 2 и 1 соответственно хим. сдвигу) и мультиплетность (триплет, квартет и уширенный синглет).

Рассмотрим более подробно спин-спиновое взаимодействие (расщепление).

Мультиплетность N (расщепление) сигналов, отнесенных согласно химическому сдвигу к определенной группе магнитно эквивалентных протонов H_1 будет зависеть от количества соседних с ними группы протонов H_2 , расположенных (в самом простом случае) через три связи ($\text{H}_1\text{--C}_1$, $\text{C}_1\text{--C}_2$, $\text{C}_2\text{--H}_2$), рассчитывается по

формуле: $N = 2n \cdot I = 1$. Так как спин протона $I = \frac{1}{2}$, то формула значительно упрощается до $N = n + 1$, где n – число соседствующих магнитно-эквивалентных протонов.

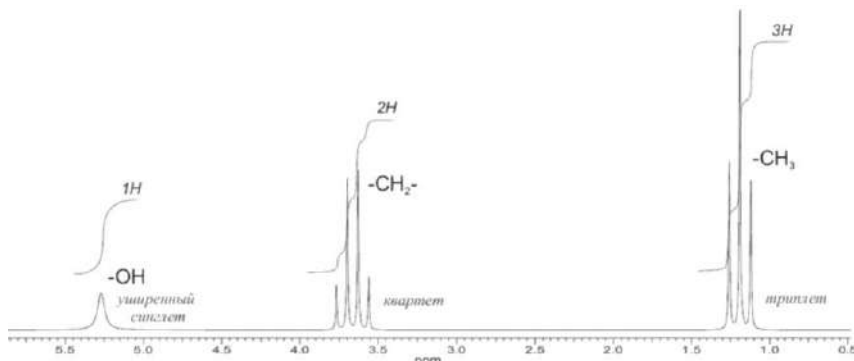


Рис. 4.13. Спектр ^1H ЯМР этилового спирта, 100 МГц

Например, на спектре ПМР этилового спирта (рис. 4.13) метильная группа эквивалентных 3-х протонов выписывается триплетом с интенсивностью в 3 протона (взаимодействие-расщепление с двумя соседними протонами $N = 2 + 1 = 3$), метиленовые протоны выписываются квартетом с интенсивностью в 2 протона (взаимодействие-расщепление с тремя соседними протонами $N = 3 + 1 = 4$). Гидроксильный протон ОН (в случае отсутствия взаимодействия через О с соседними метиленовыми протонами) проявляется синглетом $N = 0 + 1 = 1$.

Линии мультиплета находятся на одинаковом расстоянии друг от друга, которое равно константе взаимодействия J . Соотношение интенсивностей линий в мультиплете соответствует коэффициентам разложения бинома $(a + b)^n$ (треугольник Паскаля):

n = 0								1									Синглет		
n = 1								1		1							Дублет		
n = 2								1		2		1					Триплет		
n = 3								1		3		3		1			Квартет		
n = 4								1		4		6		4		1	Квинтет (пентет)		
n = 5								1		5		10		10		5	1	Секстет	
n = 6								1		6		15		20		15	6	1	Септет

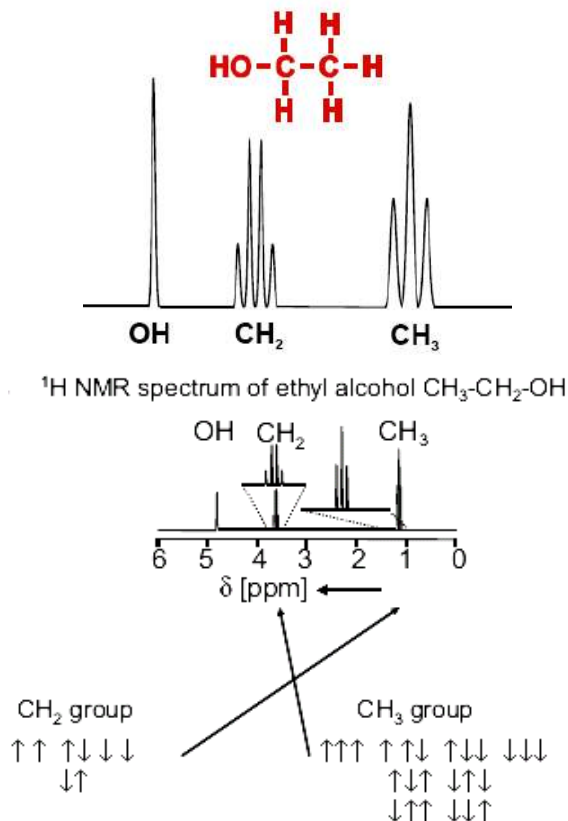
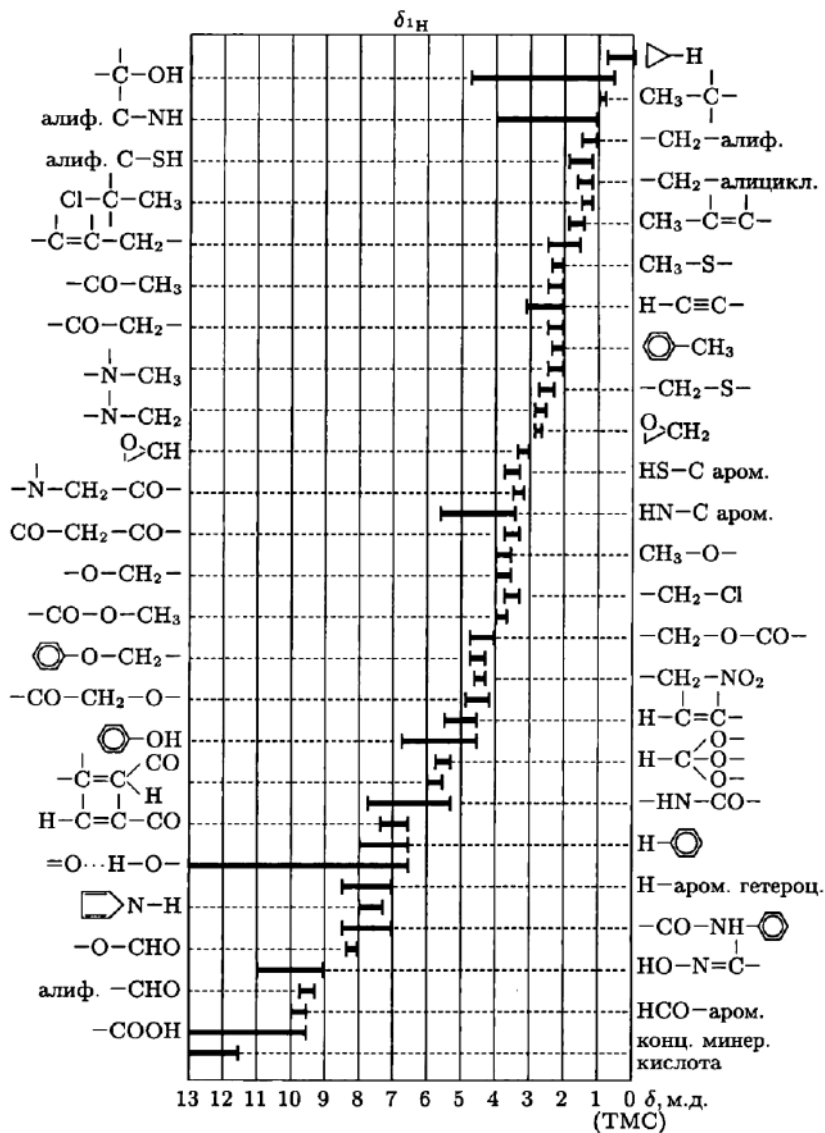


Рис. 4.14. Вид мультиплетов спектра этанола и схема взаимодействия спинов

Примерные значения интервалов химических сдвигов (м.д.) относительно сигнала ТМС (0 м.д.) в зависимости от окружения протонов (заместители с $+$, $-$ I - или $+$, $-$ M -эффектами, sp^n -гибридизация и т. д.) представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Примерные интервалы химсдвигов (δ) разных классов соединений



Список рекомендуемой литературы

- Асланов Л.А.* Структуры веществ. М.: Изд-во МГУ, 1989. 158 с.
- Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. 400 с.
- Вережагин А.Н.* Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1980. 308 с.
- Гиллеспии Р.* Геометрия молекул / пер. с англ. Е.З. Засорина и В.С. Мاستрюкова, под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1975. 278 с.
- Зоркий П.М.* Симметрия молекул и кристаллических структур. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. 231 с.
- Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 311 с.
- Карапетьянц М.Х., Дракин С.И.* Строение вещества. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1978. 303 с.
- Краснов КС.* Молекулы и химическая связь: учеб. пособие. 2-е изд. М.: Высш. шк., 1984. 275 с.
- Кухтин Б.А., Лобко В.Н.* Строение вещества: учебное пособие. Владимир, 2003. 76 с.
- Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул (электронные оболочки). М.: Высш. шк., 1979. 407 с.
- Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. Ростов н/Д.: Феникс, 1997.
- Пентин Ю.А., Вилков Л.В.* Физические методы исследования в химии. М.: Мир-АСТ, 2003. 683 с.
- Порай-Кошиц М.А.* Основы структурного анализа химических соединений: учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1989. 192 с.
- Потапов В.М.* Стереохимия: учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1988. 464 с.
- Симкин Б.Я., Клецкий М.Е., Глуховцев М.Н.* Задачи по теории строения молекул. Ростов н/Д.: Феникс, 1997. 146 с.
- Татевский В.М.* Строение молекул и физико-химические свойства молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1993. 238 с.
- Янборисов В.М.* Строение вещества: конспект лекций. 2-е изд. Уфа: РИО БашГУ, 2002. 55 с.
- Gillespie R.J., Robinson E.A.* Models of molecular geometry // Chem. Soc. Rev. 2005. № 34. P. 396–407.