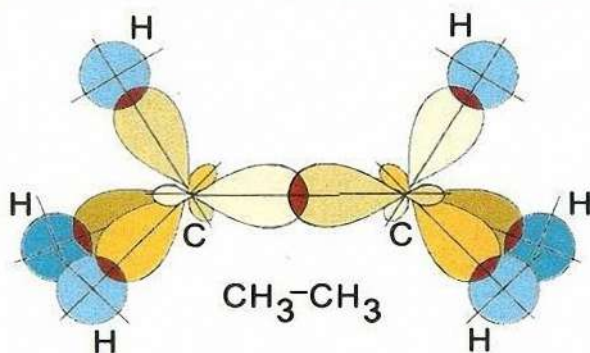




Е. Ю. Громова, Л. А. Альметкина, Г. В. Булидорова

СТРОЕНИЕ АТОМА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Учебное пособие



2017

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Е. Ю. Громова, Л. А. Альметкина, Г. В. Булидорова

СТРОЕНИЕ АТОМА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2017

УДК 541.2
ББК 24.5я73
Г87

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета*

Рецензенты:

*д-р хим. наук, проф. Н. А. Улахович
зав. лаб. КИББ КазНЦ РАН, д-р хим. наук Ю. Ф. Зуев*

Громова Е. Ю.

Г87 Строение атома. Химическая связь : учебное пособие / Е. Ю. Громова, Л. А. Альметкина, Г. В. Булидорова; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2017. – 108 с.

ISBN 978-5-7882-2276-9

Рассматриваются различные модели строения атома, электронная конфигурация атома и квантовые числа, основные виды химической связи и методы расчета двух- и многоатомных систем с ковалентной связью (метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей), а также излагаются современные представления о природе межмолекулярных взаимодействий в супрамолекулярных системах.

Предназначено для студентов технологических специальностей при изучении дисциплин «Химия», «Дополнительные главы химии», «Химия и материаловедение», магистрантов, обучающихся по программе «Физико-химические основы инновационных технологий надмолекулярно-организованных систем», а также аспирантов, обучающихся по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки».

Подготовлено на кафедре физической и коллоидной химии.

**УДК 541.2
ББК 24.5я73**

ISBN 978-5-7882-2276-9

© Громова Е. Ю., Альметкина Л. А.,
Булидорова Г. В., 2017

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2017

*Еще, быть может, каждый атом –
Вселенная, где сто планет;
Там все, что здесь, в объеме сжатом,
Но также то, чего здесь нет.
Валерий Брюсов*

ВВЕДЕНИЕ

Предметом химии является изучение веществ, их состава, строения, свойств и превращений веществ одного типа в вещества других типов.

При всем многообразии веществ, все они построены из сравнительно небольшого числа частиц (структурных единиц). Основополагающими частицами являются **атомы**, из них формируются другие структурные единицы вещества (молекулы, ионы, радикалы и образованные ими более сложные частицы).

Представление о том, что мир состоит из элементарных частиц, имеет долгую историю.

Впервые мысль о существовании мельчайших невидимых частиц, из которых состоят все окружающие тела, была высказана за 400 лет до нашей эры греческим философом Демокритом. Эти частицы он назвал атомами, т.е. неделимыми частицами. В дальнейшем выяснилось, что каждый атом состоит из ядра и электронов, движущихся около ядра. При этом электроны всех атомов одинаковы, а ядра различных атомов различны. Затем было установлено, что все ядра состоят из двух сортов частиц – протонов и нейтронов.

Долгое время считалось, что протоны и нейтроны являются элементарными частицами такого же типа, как электрон. Но оказалось, что нейтрон распадается на протон, электрон и нейтрино. В дальнейшем обнаружилось, что и протон, и нейтрон в отличие от электрона имеют кварковую¹ структуру. Так как свободные кварки не выделены, то протон и нейтрон принято относить к элементарным частицам.

Наука начала использовать представления об атомах только в начале XIX в., когда на основе строения атомов удалось объяснить целый ряд химических явлений.

¹ Кварк – фундаментальная частица в теории физики элементарных частиц, обладающая электрическим зарядом, кратным $e/3$, и не наблюдающаяся в свободном состоянии. Кварки являются бесструктурными частицами.

В 30-е гг. XIX века, благодаря теории электролиза, развитой М. Фарадеем, появилось понятие иона, было выполнено измерение элементарного заряда.

Конец XIX в. ознаменовался открытием явления радиоактивности (1896 г., А. Беккерель) и открытием электрона (1897 г., Дж. Томсон). В 1913 г. Р. Милликен точно измерил заряд электрона. В 1919 г. Э. Резерфорд выделил протон в эксперименте с бомбардировкой α -частицами ядра азота, а в 1932 г. Дж. Чедвик открыл нейтрон в эксперименте с бомбардировкой бериллия α -частицами.

Стало очевидно, что и ядра атома, как и сами атомы, имеют сложное строение. Возникла протон-нейтронная теория строения ядер (Д.Д. Иваненко, В. Гейзенберг).

В 1928 г. П. Дирак предсказал существование позитрона – положительно заряженной частицы, имеющей ту же массу и тот же (по модулю) заряд, что и электрон. А в 1932 г. позитрон был открыт К. Андерсоном в космических лучах. Через пять лет в космических лучах были обнаружены и другие элементарные частицы, названные μ -мезонами, а в следующее десятилетие были открыты π -мезоны.

В последующие годы (с быстрым развитием ускорительной техники) число вновь открываемых частиц стало быстро расти. В настоящее время известно около 400 элементарных (субъядерных) частиц. Подавляющее число этих частиц – частицы нестабильные, т.е. испытывающие самопроизвольные превращения в другие частицы. Время жизни большинства из них порядка $10^{-6} \div 10^{-23}$ с.

У всех частиц найдены античастицы², даже у нейтрона.

Изучением этих частиц и их превращений, наряду с квантовой механикой, занимается и ядерная химия. Она устанавливает взаимосвязь между физико-химическими и ядерными свойствами вещества.

Химия изучает превращения одних веществ в другие, при которых происходит обмен атомами (ионами) между различными веществами. При химических реакциях ядра атомов остаются без изменения, изменяется лишь строение электронных оболочек вследствие перераспределения электронов между атомами.

Способностью атомов отдавать или присоединять электроны определяются их химические свойства.

² Античастица – частица-двойник какой-либо элементарной частицы, обладающая той же массой и тем же спином, но отличающаяся знаками всех других характеристик.

Так как химические свойства атомов зависят от строения их электронных оболочек, знание свойств электрона, его состояния в атоме является основой понимания и изучения химии.

Образование как отдельных частиц вещества, так и самого вещества происходит посредством **химических связей**. Химическая связь – это результат взаимодействия между атомами, обусловленный перекрыванием внешних электронных оболочек атомов, сопровождающийся понижением полной энергии образовавшейся системы³. Все химические процессы осуществляются за счет перегруппировок атомов, сопровождающихся разрывом старых связей между ними и образованием новых.

Понять природу химических связей позволяет электронное строение атома, основываясь на котором можно объяснить, как строится та или иная структурная единица вещества.

В виде отдельных атомов в природе существуют только инертные («благородные») газы. Атомы других элементов образуют более сложные частицы, которые, в свою очередь, посредством межмолекулярных связей образуют различные супрамолекулярные структуры.

Но начнем с атома.

³ Термином «система» обозначают реально или мысленно отделенную от всего окружающего (от внешней среды) группу тел или отдельное тело.

1 СТРОЕНИЕ АТОМА

1.1 Модели строения атома

Первые доказательства сложного строения атома были получены при изучении процессов прохождения электрического тока через жидкости. Опыты английского ученого М. Фарадея в тридцатых годах XIX в. позволили сделать предположение о том, что электричество существует в виде отдельных единичных зарядов.

При пропускании электрического тока через газы У. Крукс обнаружил в 1879 г. особые катодные лучи. Было установлено, что катодные лучи – это поток отрицательно заряженных частиц (электронов), и определена величина единичных зарядов электричества.

Прямым доказательством сложного строения атома стало открытие радиоактивности и установление природы α , β и γ -лучей, образующихся при радиоактивном распаде (А. Беккерель, 1896 г., Э. Резерфорд, 1899 – 1903 гг.) Последовавшие за этим открытия ядер атомов (Э. Резерфорд 1899 – 1903 гг.), открытие электрона (Дж. Томсон, 1897 г.), определение заряда электрона (Р. Малликен, 1909 г.) позволили Резерфорду в 1910 г. предложить одну из первых моделей строения атома – **ядерную планетарную модель**. Эта модель базировалась на следующих утверждениях:

- в центре атома находится положительно заряженное ядро;
- весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в ядре;
- вокруг ядра вращаются электроны по круговым или эллиптическим орбитам, их число равно положительному заряду ядра.

Однако, как показывает теория электромагнитного поля, электроны в этом случае должны двигаться по спирали, непрерывно излучая энергию, и, вследствие этого, падать на ядро.

В 1900 г. М. Планк высказал предположение, что вещества поглощают и испускают энергию дискретными порциями, названными им квантами. В 1905 г. А. Эйнштейн предсказал, что любое излучение (в том числе и световое) представляет собой поток материальных частиц (фотонов). Энергия кванта E пропорциональна частоте излучения (колебания) ν :

$$E = h\nu,$$

где h – постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); $\nu = c/\lambda$ – частота колебаний; λ – длина волны; c – скорость света.

В 1913 г. датский физик Н. Бор, используя модель Резерфорда и теорию Планка, предложил свою модель строения атома водорода. В основу **модели Бора** легли три следующих постулата.

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по произвольным, а только по строго разрешенным стационарным круговым орбитам, на которых электрон обладает определенными энергиями. Радиус орбиты и скорость электрона связаны квантовым соотношением Бора:

$$mvr = n\hbar,$$

где r – радиус орбиты, v – скорость электрона, m – масса электрона, n – номер орбиты, $\hbar = h/2\pi$ – постоянная Планка ($1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

2. При движении по разрешенным орбитам электрон не излучает и не поглощает энергии.

3. При переходе электрона с одной орбиты на другую атом поглощает или испускает энергию в виде **квантов**. Каждая орбита имеет свой номер (1, 2, 3, ...), который называли **главным квантовым числом n** .

Бор вычислил радиусы орбит. Энергия электрона E_n зависела от значения главного квантового числа n :

$$E_n = -13,6 (1/n^2).$$

Отрицательный знак энергии означает устойчивость системы, которая тем устойчивее, чем ниже ее энергия.

Атом водорода обладает минимальной энергией в случае, когда электрон находится на первой орбите ($n = 1$). Такое состояние называется **основным**. При переходе электрона на более высокие орбиты атом становится **возбужденным**. Такое состояние атома является неустойчивым.

Теория Бора позволила рассчитать энергию электронов, значения квантов энергии, испускаемых и поглощаемых при переходах электрона с одного энергетического уровня в атоме водорода на другой. Но она, например, не смогла объяснить поведение электрона в магнитном поле. Теория Бора оказалась непригодной для многоэлектронных атомов.

Возникла необходимость в модели, которая основывалась бы на новых открытиях в микромире.

В основе **современной теории строения атома**, наряду с теорией о квантовании энергии, лежат представления о корпускулярно-волновом дуализме (двойственной природе) электрона (1924 г.,

Луи де Бройль). Де Бройль предложил уравнение, связывающее длину волны λ электрона или любой другой частицы с ее массой m и скоростью v :

$$\lambda = \frac{h}{mv}.$$

В 1927 г. В. Гейзенберг постулировал принцип неопределенности, согласно которому положение и импульс движения микрочастицы принципиально невозможно определить в любой момент времени с абсолютной точностью. В каждый момент времени можно определить только лишь одно из этих свойств.

В 1926 г. Э. Шредингер вывел математическое описание поведения электрона в атоме – уравнение для **волновой функции электрона Ψ** .

Физический смысл волновой функции $\Psi(x, y, z)$ таков: квадрат абсолютного значения волновой функции $|\Psi(x, y, z)|^2$ равен вероятности нахождения электрона в какой-либо точке пространства с координатами (x, y, z) .

Волновое уравнение Шредингера связывает волновую функцию Ψ с потенциальной энергией электрона U и его полной энергией E :

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \Psi = 0,$$

где $\nabla^2 \Psi$ – сумма вторых производных волновой функции Ψ по координатам x, y, z :

$$\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}.$$

Решая волновое уравнение Шредингера, находят вид Ψ -функций, характеризующих все возможные стационарные состояния электрона в данном силовом поле, и значения энергии в этих состояниях.

Точное решение уравнения Шредингера получено только для атома водорода и водородоподобных ионов: He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} и т.п., так как они содержат всего один электрон. Этот электрон движется в центральном кулоновском поле ядра с зарядом $+Ze$ (Z – порядковый номер элемента).

Уравнение Шредингера для атома водорода и водородоподобных атомов имеет решение только при некоторых допустимых значениях энергии электрона E , которые могут принимать строго определенные

дискретные значения:

$$E_n = -\frac{Z^2 m e^4}{2 \hbar^2 n^2},$$

где $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$; m – масса электрона; e – заряд электрона.

Таким образом, квантование энергии микросистемы непосредственно вытекает из решения волнового уравнения. Для упрощения решения волновое уравнение обычно выражают в сферической системе координат, в этом случае Ψ является функцией трех координат: r , θ , φ (рис. 1.1).

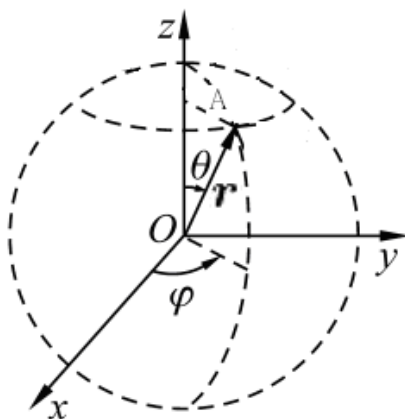


Рис. 1.1. Связь декартовой и сферической систем координат

Как видно из рис. 1.1, r – это радиус-вектор (расстояние электрона от ядра – начала координат), θ – угол между вектором OA и осью z , φ – угол между проекцией вектора на плоскость xy и осью x .

Использование сферической симметрии позволяет представить искомую волновую функцию в виде произведения двух функций: $R(r)$ и $Y(\theta, \varphi)$. Функция $R(r)$ – радиальная часть волновой функции – зависит только от расстояния электрона от ядра r ; $Y(\theta, \varphi)$ – угловая часть волновой функции – зависит только от углов θ и φ .

Выражение $|\Psi|^2 = |R|^2 \cdot |Y|^2$ отвечает вероятности нахождения движущегося электрона в точке пространства с координатами r , θ , φ , при этом $|R|^2$ говорит о вероятности нахождения электрона на расстоянии r от ядра, а величина $|Y|^2$ характеризует вероятность нахождения электрона в точке на сфере заданного радиуса r .

При таком разбиении волновой функции решение дифференци-

альных уравнений для радиальной и угловой функций должно содержать определенные целочисленные параметры. Эти параметры называют **квантовыми числами** – n (главное квантовое число), l (орбитальное квантовое число) и m_l (магнитное квантовое число). Они могут принимать строго определенные дискретные значения, а именно:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty;$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \text{ (всего } n \text{ значений);}$$

$$m_l = -l, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, l \text{ (всего } 2l + 1 \text{ значение).}$$

1.2 Квантовые числа

Волновые функции, являющиеся решением уравнения Шредингера, называются **атомными орбиталями**. Орбиталь можно однозначно описать с помощью набора квантовых чисел n , l и m_l .

Главное квантовое число n определяет энергию электрона на энергетическом уровне. От его значения зависят допустимые значения квантовых чисел l и m_l .

Принимаемые n значения 1, 2, 3,... характеризуют энергетический уровень. Чем больше n , тем выше энергия.

Переход электрона из одного квантового состояния в другое (с одного уровня энергии на другой) связан со скачкообразным изменением его энергии, выражающимся поглощением или выделением квантов энергии. Квантовое состояние атома с наименьшей энергией E_1 называется **основным состоянием**. Остальные квантовые состояния с более высокими уровнями энергии (E_2 , E_3 , E_4 , ...) называются **возбужденными**.

Орбитальное квантовое число l определяет форму атомных орбиталей, т.е. характеризует энергетические подуровни в электронной оболочке атома. Орбитали различаются формой и симметрией. Орбитальное квантовое число l обычно обозначают буквами в соответствии с табл. 1.1.

Таблица 1.1

Орбитальные квантовые числа и их обозначение

Орбитальное квантовое число l	0	1	2	3	4	5
Обозначение	s	p	d	f	g	h

Электроны с орбитальным квантовым числом 0 – ***s*-электроны**.

Электроны с орбитальным квантовым числом 1 – ***p*-электроны**.

Электроны с орбитальным квантовым числом 2 – ***d*-электроны**.

Электроны с орбитальным квантовым числом 3 – ***f*-электроны**.

Для каждого значения *n* орбитальное квантовое число *l* принимает значения, заключенные между 0 и (*n* – 1). Таким образом, для электрона первого энергетического уровня возможна только одна форма орбитали, для второго энергетического уровня возможны две орбитали, для третьего – три и т.д.

Согласно квантовомеханическим расчетам *s*-орбитали имеют форму шара, *p*-орбитали – форму гантели, *d*-, *f*-, ... орбитали имеют более сложные формы (рис. 1.2).

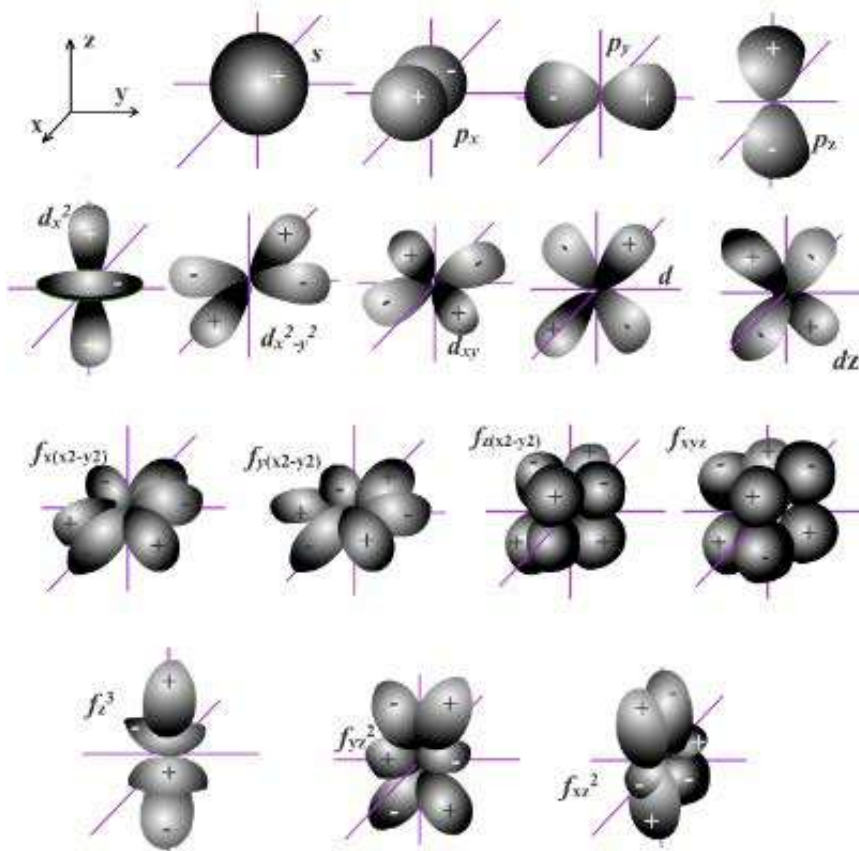


Рис. 1.2. Графическое изображение атомных орбиталей

Магнитное квантовое число m_l характеризует ориентацию орбиталей в пространстве.

Магнитное квантовое число принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0, то есть каждому конкретному значению орбитального квантового числа l отвечают $2l + 1$ значений магнитного квантового числа. Таким образом, s -состоянию отвечает одна орбиталь, p -состоянию – три, d -состоянию – пять, f -состоянию – семь и т.д.

По характеру ориентации в пространстве p -орбитали обозначаются p_x, p_y, p_z ; d -орбитали обозначают $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} (эти орбитали ориентированы по осям координат), d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} (орбитали ориентированы между осями координат).

Итак, каждая электронная орбиталь (АО) в атоме характеризуется тремя квантовыми числами n, l, m_l , следовательно, общее число АО в оболочках атома будет равно n^2 (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Квантовые числа в оболочках с n от 1 до 4

n	l	m_l	m_s	Число АО
1	0 (s)	0	$\pm \frac{1}{2}$	1 $\Sigma = 1$
2	0 (s) 1 (p)	0 -1, 0, +1	$\pm \frac{1}{2}$	1 3 $\Sigma = 4$
3	0 (s) 1 (p) 2 (d)	0 -1, 0, +1 -2, -1, 0, +1, +2	$\pm \frac{1}{2}$	1 3 5 $\Sigma = 9$
4	0 (s) 1 (p) 2 (d) 3 (f)	0 -1, 0, +1 -2, -1, 0, +1, +2 -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$\pm \frac{1}{2}$	1 3 5 7 $\Sigma = 16$

Магнитное спиновое квантовое число m_s . Изучение атомных спектров показало, что трех квантовых чисел недостаточно для описания свойств электронов. Кроме различия размеров облаков, их формы и характера расположения друг относительно друга электроны характеризуются собственным механическим моментом движения – **спином**.

Экспериментально было установлено, что спин электрона может иметь только два значения его проекции на ось координат, а именно $\pm\hbar/2$. Таким образом, магнитное спиновое квантовое число имеет только два значения $+1/2$ и $-1/2$ (см. табл. 1.2).

Положительные и отрицательные значения спина связаны с его направлением. Электроны с разными спинами обычно обозначают на энергетических диаграммах состояния электронов стрелками, направленными вверх и вниз: $\uparrow\downarrow$.

1.3 Электронная конфигурация атомов

Запись распределения электронов в атоме по орбиталям получила название **электронной конфигурации элемента** (атома).

При записи электронной конфигурации указывают цифрами главное квантовое число (n), буквами (s, p, d, f) – орбитальное квантовое число (l), а верхним индексом у буквенных обозначений – число электронов на каждой орбитали. Например, электронная конфигурация атома водорода – $1s^1$, атома лития – $1s^2 2s^1$, атома углерода (в основном состоянии) – $1s^2 2s^2 2p^2$.

Часто используют также графический способ отражения распределения электронов – это построение **энергетической диаграммы** по всем четырем квантовым числам. При этом пользуются следующими обозначениями:

- клетка или горизонтальная черта – орбиталь;
- стрелка, направленная вверх – электрон с $m_s = +1/2$;
- стрелка, направленная вниз – электрон с $m_s = -1/2$.

Распределение электронов по орбиталям атома в основном состоянии проводят в соответствии:

- с принципом минимальной энергии;
- правилом В. Клечковского;
- принципом запрета Паули;
- правилом Хунда (Гунда).

Принцип минимальной энергии. Согласно этому принципу электроны в основном состоянии заполняют орбитали в порядке повышения уровня энергии орбиталей. Первыми заполняются орбитали с минимальными уровнями энергии.

В многоэлектронных атомах последовательность возрастания энергий орбиталей усложняется и подчиняется **правилу Клечковского**: увеличение энергии и соответственно заполнение орбиталей про-

исходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел $n + l$, а при равной сумме $n + l$ – в порядке возрастания числа n .

В соответствии с этими двумя правилами заполнение орбиталей электронами происходит в следующей последовательности:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s < 5d \approx 4f < 6p < 7s < 6d \approx 5f \text{ и т.д.}$$

Исключения составляют некоторые d - и f -элементы (Cu, Ag, Cr, Mo, Pd, Pt, Au, Dy,...), у которых наблюдается **провал электронов**, связанный с высокой устойчивостью наполовину или полностью заполненных d -подуровней. Например, Cr имеет конфигурацию $3d^5 4s^1$ (вместо $3d^4 4s^2$); Cu – конфигурацию $3d^{10} 4s^1$ (вместо $3d^9 4s^2$).

Принцип запрета Паули. В 1925 г. П. Паули сформулировал принцип запрета, согласно которому в атоме не может быть электронов, обладающих одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

Это означает, что на каждой орбитали может быть не более двух электронов, причем они должны иметь противоположные спины ($\uparrow\downarrow$).

Правило Хунда (Гунда). В соответствии с этим правилом суммарный спин системы должен быть максимальным. Это значит, что заполнение орбиталей, имеющих одинаковую энергию в основном состоянии атома, начинается одиночными электронами с одинаковыми спинами. Спаривание электронов невозможно, пока каждая орбиталь не будет содержать по одному электрону.

Таким образом, например, у атомов азота и кислорода p -орбитали в основном состоянии заполняются так:



Подведем итог: состояние электрона в атоме **полностью** характеризуется четырьмя квантовыми числами: n, l, m_l, m_s .

2 ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Понятие «химическая связь» - одно из основополагающих понятий в химии.

Образование как отдельных частиц вещества, так и самого вещества происходит посредством **химических связей**. Причина, по которой атомы вступают в контакт с образованием химического соединения, заключается в том, что при сближении атомов происходит взаимодействие их внешних электронных облаков таким образом, что общая энергия системы понижается. Совокупность химически связанных атомов представляет собой сложную систему, состоящую из атомных ядер и электронов. Электростатическое взаимодействие между этими противоположно заряженными частицами и приводит к образованию химических связей.

В сущности, понятие химической связи – это определение пространственного размещения атомных ядер и соответствующего распределения электронной плотности. Установить, как распределяется электронная плотность в таком объединении атомов – значит, описать химическую связь в веществе.

По характеру распределения электронной плотности различают **ковалентную** и **ионную** связи, причем последняя может быть рассмотрена как предельный случай ковалентной связи. Для металлов характерной является **металлическая** связь.

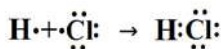
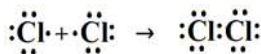
2.1 Ковалентная связь

Ковалентная связь – единственная связь, образующая молекулу – мельчайшую единицу вещества. Понять природу химической связи удалось только после открытия электрона, когда появились ионная теория химической связи Косселя (1915) и электронная теория валентности Льюиса (1916). Основой обеих теорий служит то, что в образовании химической связи участвуют лишь внешние (валентные) электроны. Смысл теории Льюиса состоит в предположении, что для осуществления химической связи атомы обобществляют валентные электроны и в результате приобретают устойчивую электронную конфигурацию инертного газа. Такая связь называется ковалентной.

Простейшим примером образования ковалентной связи служит молекула водорода:

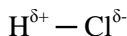


Аналогично можно представить образование молекул Cl_2 и HCl :



Различают неполярную и полярную ковалентные связи.

Неполярная ковалентная связь возможна только в том случае, если она образована двумя одинаковыми атомами (в наших примерах это молекулы H_2 и Cl_2). Если атомы, образующие ковалентную связь, различны, то они в той или иной степени воздействуют на общую электронную плотность, притягивая или отталкивая ее. Связь становится **полярной** (в нашем примере это молекула HCl). В такой связи атомы приобретают частичные (эффективные) заряды меньше единицы, обозначаемые значками « δ^+ » и « δ^- ». Молекула становится **полярной** (она называется **диполем**) и приобретает способность определенным способом ориентироваться в магнитном поле.



Меру полярности определяет **дипольный момент** (μ), который обусловлен пространственным разделением положительного и отрицательного зарядов одинаковой абсолютной величины и равняется произведению эффективного заряда (q) на длину связи (d):

$$\mu = qd.$$

Электрические заряды в нашем случае (молекула HCl) имеют порядок 10^{-10} эл.-ст. ед., а расстояния между ядрами соседних атомов – 10^{-8} см ($1 - 3 \text{ \AA}$)⁴. В этих единицах дипольные моменты имеют порядок 10^{-18} эл.-ст. ед. · м. Величина 10^{-18} – единица дипольных моментов – получила название дебай (Д). Для связей различных полярностей μ принимает значение от 0 до 10.

⁴ \AA - ангстрем, внесистемная единица: $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ м} = 10 \text{ нм}$.

Если бы атомы водорода и хлора (в нашем примере) полностью «обменялись» электронами: водород – отдал электрон, а хлор его приобрел, то в результате такой трансформации образовались бы два **иона** с противоположными зарядами, и образование связи между ними протекало бы по ионному механизму (об ионной связи речь пойдет ниже).

Полярность ковалентной связи зависит от различия в электроотрицательности атомов, участвующих в образовании связи.

Электроотрицательность (χ) – способность атома, входящего в соединение, притягивать к себе электроны, обобществленные при образовании химической связи. Такое определение этому явлению было дано Л. Полингом. Он предложил метод сравнительной оценки электроотрицательности различных элементов, на основе которого вычислил значения электроотрицательностей элементов и составил таблицу электроотрицательностей (табл. 2.1), в которой электроотрицательность фтора принята равной 4 (максимум), а цезия – 0,70 (минимум).

Данные по электроотрицательности элементов позволяют приблизительно оценивать характер связи в бинарном (состоящем из двух атомов АВ) соединении.

При $\chi_A = \chi_B$, связь неполярная ковалентная. При $\chi_A \neq \chi_B$, связь полярная, причем степень поляризации тем выше, чем больше разность χ_A и χ_B .

Полярность химических связей – очень важная характеристика, определяющая распределение электрического заряда по молекуле и наличие или отсутствие у последней участков, на которых имеется повышенная концентрация положительного и отрицательного электрического зарядов.

В случае молекул, содержащих в своем составе более двух атомов, наличие дипольного момента будет определять не только полярность связей, но и геометрия молекулы.

Естественно, что многоатомная молекула будет иметь дипольный момент только при наличии полярных связей. Однако даже при наличии полярных связей молекула может не иметь дипольного момента, если эти связи будут направлены так, что их полярности компенсируются.

Например, молекула диоксида углерода имеет строение: $O=C=O$. Несмотря на то что электронная плотность концентрируется на атомах кислорода, эта молекула не имеет дипольного момента, так как из-за ее линейного строения центры положительного и отрицательного зарядов компенсируются в одной точке – на атоме углерода.

Таблица 2.1

Электроотрицательность χ атомов по Полингу

Атомный №	Элемент	χ	Атомный №	Элемент	χ
1	H	2,1	38	Sr	1,0
3	Li	1,0	39	Y	1,2
4	Be	1,5	40	Zr	1,4
5	B	2,0	41	Nb	1,6
6	C	2,5	42	Mo	1,8
7	N	3,0	43	Tc	1,9
8	O	3,5	44	Ru	2,2
9	F	4,0	45	Rh	2,2
11	Na	0,9	46	Pd	2,2
12	Mg	1,2	47	Ag	1,9
13	Al	1,5	48	Cd	1,7
14	Si	1,8	49	In	1,7
15	P	2,1	50	Sn	1,8
16	S	2,5	51	Sb	1,9
17	Cl	3,0	52	Te	2,1
19	K	0,8	53	I	2,5
20	Ca	1,0	55	Cs	0,7
21	Sc	1,3	56	Ba	0,9
22	Ti	1,5	57	La	1,1
23	V	1,6	72	Hf	1,3
24	Cr	1,6	73	Ta	1,5
25	Mn	1,5	74	W	1,7
26	Fe	1,8	75	Re	1,9
27	Co	1,8	76	Os	2,2
28	Ni	1,8	77	Ir	2,2
29	Cu	1,9	78	Pt	2,2
30	Zn	1,6	79	Au	2,4
31	Ga	1,6	80	Hg	1,9
32	Ge	1,8	81	Tl	1,8
33	As	2,0	82	Pb	1,8
34	Se	2,4	83	Bi	1,9
35	Br	2,8	84	Po	2,0
37	Rb	0,8	85	At	2,2

Иная картина будет наблюдаться, когда геометрическое строение молекулы не позволяет скомпенсировать заряды. На рис. 2.1 приведены примеры многоатомных полярных и неполярных молекул. Отметим, что полярность молекулы определяется не только полярностью связей, но также и наличием у нее неподеленных электронных пар.

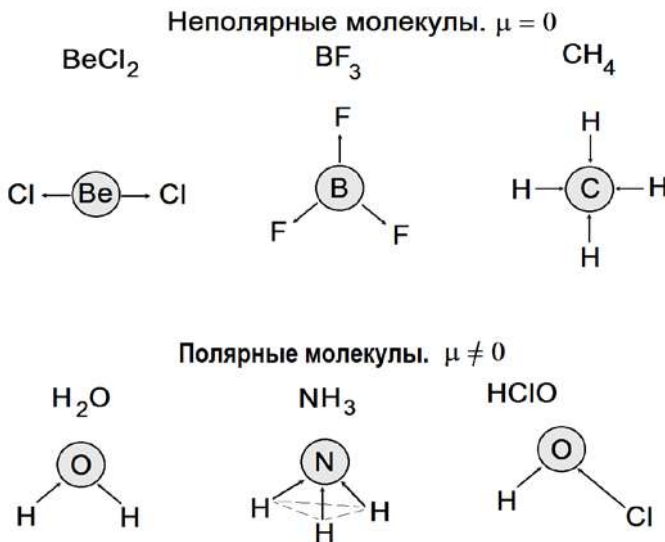
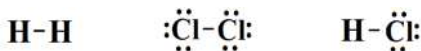


Рис. 2.1. Примеры полярных и неполярных молекул

При записи валентных структур принято каждую обобществляемую между атомами пару электронов обозначать одной черточкой, а неподеленную – парой точек. Валентные структуры H_2 и Cl_2 и HCl будут изображаться:



Разумеется, обобществленная пара электронов подвижна и не локализована в фиксированном месте между ядрами атомов, но повышение концентрации электронной плотности в межъядерном пространстве является условием образования химической связи любого типа, в том числе и ковалентной. Таким образом, образование ковалентной связи можно рассматривать как электростатическое притяжение двумя положительными ядрами электронной плотности, находящейся между ними.

При образовании химической связи внутренняя энергия молекулы, согласно принципу наименьшей энергии, должна быть ниже, чем сумма внутренних энергий атомов, ее образующих. В понятие внутренней энергии при образовании молекулы входит сумма энергий взаимодействия ядер с электронами (притяжение), ядер с ядрами (отталкивание), электронов с электронами (отталкивание). Чтобы молекула могла образоваться, силы притяжения должны превышать силы отталкивания.

Рассмотрим образование ковалентной связи в молекуле водорода (рис. 2.2).

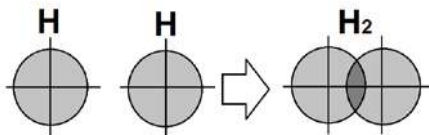


Рис. 2.2. Перекрывание электронных облаков при образовании молекулы водорода

Химическая связь образуется только в том случае, когда при сближении атомов полная энергия системы понижается. На рис. 2.3 приведена кривая зависимости энергии системы (E) из двух атомов водорода с параллельными (1) и антипараллельными (2) спинами от расстояния между ядрами (d).

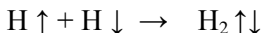
При сближении атомов водорода (рис. 2.3, кр. 1) между ними возникают электростатические силы двух типов: силы притяжения между ядром одного атома и электроном другого атома; силы отталкивания между электронами разных атомов и ядрами разных атомов.

Вначале преобладают силы притяжения, а в дальнейшем (при сильном сближении атомов) силы отталкивания. В результате вначале наблюдается понижение энергии системы, затем по достижении минимума – ее резкое увеличение. Минимум на кривой зависимости энергии от расстояния отвечает ($E_{св.}$) наиболее устойчивому состоянию системы из двух атомов водорода. Этот минимум достигается на определенном межъядерном расстоянии (r_0), которое и определяет длину связи ($l_{св.}$).

Но не всегда атомы объединяются в молекулы. Нередко вместо объединения они взаимно отталкиваются (рис. 2.3, кр. 2). Это происходит, несмотря на то, что молекулярное состояние энергетически более выгодно, чем атомарное.

Причины, приводящие к образованию или не образованию химических связей, объясняет квантовая химия.

Квантово-механические расчеты показали, что только электроны, обладающие противоположно направленными спинами, при сближении атомов могут образовать химическую связь:



Важной характеристикой ковалентной связи является ее **насыщаемость**.

Расчеты показали, что образование, например, молекулы H_3 невозможно, так как у третьего электрона окажется спин, параллельный спину одного из двух электронов, образовавших молекулу H_2 . Поэтому между третьим электроном и молекулой H_2 будут действовать силы отталкивания, подобные тем, которые действуют при сближении электронов, имеющих параллельные спины.

Таким образом, каждая ковалентная связь образуется за счет обобществления двух электронов, а каждый атом, участвующий в образовании этой связи, стремится заполнить внешнюю валентную оболочку так, чтобы она совпадала с внешней оболочкой инертного газа (кроме гелия), т.е. отвечала электронной конфигурации $ns^2 np^6$ (**правило октета электронов**). А атом водорода, например, будет стремиться приобрести электронную конфигурацию гелия, т.е. $2s^2$ (**правило дуплета**).

Об устойчивости молекулы судят по прочности имеющихся в ней ковалентных связей (табл. 2.2), которая определяется ее энергией диссоциации, т.е. изменением энтальпии⁵ (ΔH), необходимой для разрыва данной связи в одном моле газообразного вещества.

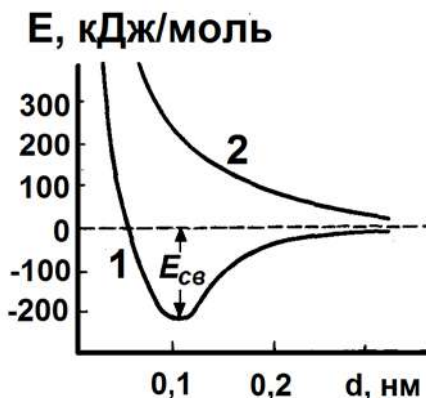


Рис. 2.3. Зависимость энергии систем из двух атомов водорода с параллельными (2) и антипараллельными (1) спинами от расстояния между ядрами

⁵ Подробно понятие энтальпии и других термодинамических функций рассматривается в курсе физической химии.

Таблица 2. 2

Энергии и длины некоторых химических связей

Связь	Энергия кДж/моль	Длина, нм
F-F	151	0,142
H-F	356	0,092
H-Cl	432	0,128
H-Br	360	0,142
H-I	299	0,162
H-H	346	0,074
H-S	380	0,134
C-C	346	0,154
C=C	614	0,134
O=O	495	0,121
C≡C	839	0,120
C≡O	1040	0,113
N≡N	940	0,110

С другой стороны, для двухатомной молекулы энергия связи равна энергии образования молекулы из атомов. Для связей, существующих в многоатомных молекулах, пользуются усредненными энергиями, рассчитанными делением энергии образования соединения из атомов на число связей. Так, например, энергия распада (ΔH) в газовой фазе моля молекул метана на моль атомов углерода и четыре моля атомов водорода равна 1660 кДж. Отсюда, энергия одной C–H связи составляет $1660:4 = 415$ кДж.

Точное описание распределения электронов между атомами возможно лишь для небольшого числа молекул. Обычно используют приближенные методы расчета:

- метод валентных связей (МВС);
- метод молекулярных орбиталей (ММО).

Оба метода недостаточно полны и не вполне удовлетворительны. Однако, несмотря на их значительное различие, большинство выводов согласуется между собой.

2.1.1 Метод валентных связей

Сформулируем основные положения образования единицы вещества – молекулы – по **методу валентных связей** (МВС).

1. Химическая связь образуется в результате электростатического взаимодействия ядер и электронов.

2. В образовании связи участвуют электроны внешнего энергетического уровня (для *s*- и *p*-элементов) и *d*- и *f*- электроны предвнешнего энергетического уровня (для *d*- и *f*-элементов) с противоположным направлением спинов.

3. При образовании электронной пары связь насыщается.

4. Связь осуществляется за счет перекрывания максимальных плотностей электронных облаков (направленность ковалентной связи).

5. Степень перекрывания электронных облаков определяет прочность связи.

Одной из наиболее важных характеристик в методе валентных связей является понятие **валентности**. Ее численное значение определяется числом связей, которые атом образует с другими атомами.

В рассмотренном выше примере (молекула водорода H₂) имело место возникновение ковалентной связи за счет образования пары электронов с антипараллельными спинами, принадлежавших первоначально двум различным атомам. Такой механизм называют **обменным**. Согласно этому механизму каждый атом отдает на образование связи свои неспаренные электроны (в основном или в возбужденном состоянии).

Валентными, согласно теории химической связи, могут быть только электроны внешнего незаполненного уровня (*s*- и *p*-элементы), а также электроны предвнешних *d*- и *f*-орбиталей (*d*- и *f*-элементы).

Например, атомы элементов второго периода лития и бора в основном состоянии – одновалентны (на внешнем уровне они имеют один неспаренный электрон), а атомы бериллия – нульвалентны (у них неспаренных электронов нет). Однако при некоторой затрате энергии происходит возбуждение атома бериллия



т.е. его электроны распариваются: один из *s*-электронов переходит на *p*-орбиталь того же энергетического уровня, и бериллий становится

способным образовывать две связи, т.е. он приобретает валентность, равную двум (рис. 2.4).

Аналогично возможен переход бора в трехвалентное состояние



и углерода в четырехвалентное

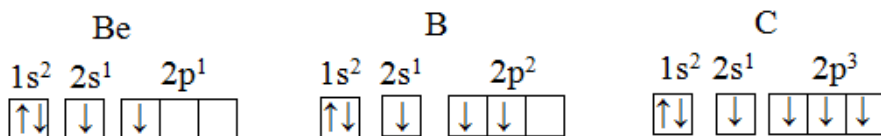
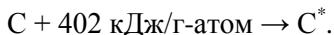


Рис. 2.4. Электронная конфигурация атомов бериллия, бора и углерода в возбужденном состоянии

Следовательно, если атом имеет свободные (вакантные) орбитали, не слишком отличающиеся по уровню энергии от орбиталей, содержащих пару электронов, то при определенной затрате энергии возможен переход спаренного электрона на свободную орбиталь соседнего подуровня ($s \leftrightarrow p$; $p \leftrightarrow d$; $d \leftrightarrow f$, в случае d и f – одного и того же или разных предвнешних подуровней). Результатом такого перехода является расширение валентного состояния атома.

И несмотря на то что такой переход электрона требует затрат энергии, эти затраты компенсируются энергией, выделенной при образовании атомом дополнительных химических связей.

Опыты показали, что энергия, затраченная на распаривание электронов в пределах одного энергетического уровня, полностью компенсируется энергией, выделенной при образовании дополнительных химических связей. Если же электроны должны переходить при распаривании на более высокий уровень, компенсации не происходит.

Например, атомы азота, кислорода, фтора и неона (согласно обменному механизму) могут быть соответственно только трех-, двух-, одно- и нольвалентными, так как распаривание их электронов энергетически не выгодно.

У атомов элементов, являющихся аналогами азота (P, As, Sb, Bi), кислорода (S, Se, Te, Po), фтора (Cl, Br, Y, At) и неона (Ar, Kr, Xe, Rh), в наружных слоях имеются вакантные d -орбитали, на которые могут быть помещены электроны при их распаривании. Это позволяет полу-

чать для элементов V группы валентность, равную 5, VI группы – 6, а седьмой – 7. В принципе, возможно получение и соединений некоторых инертных газов с валентностью 8 (по крайней мере, уже получены соединения XeF_6 и XeO_3).

Ковалентная связь может образоваться и в том случае, если один атом имеет неподеленную пару электронов, а другой – вакантную (свободную) атомную орбиталь. Тогда связь будет образована за счет пары электронов одного атома (донора) и свободной орбитали другого атома (акцептора). Этот механизм называется **донорно-акцепторным**.

Классический пример донорно-акцепторной связи – образование иона аммония NH_4^+ или аниона тетрафторбората $[\text{BF}_4]^-$ (рис. 2.5).

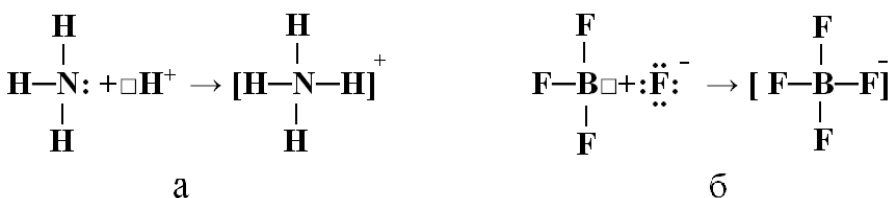


Рис. 2.5. Образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму: а – в ионе аммония, б – в ионе тетрафторбората

Образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму приводит к тем же результатам, что и образование ковалентной связи по обменному механизму: все четыре связи азот–водород в ионе аммония и все четыре связи бор–фтор в ионе тетрафторбората равноценны. Поскольку акцептор, как правило, располагаясь в центре, координирует вокруг себя частицы, образующие с ним донорно-акцепторные связи, такую связь нередко называют **координационной** (К-связью).

Координационная связь позволяет увеличить валентность атома за счет существенного понижения внутренней энергии атомов, участвующих в ее образовании. Это увеличение валентности присуще комплексным соединениям. Например, по донорно-акцепторному механизму происходит образование ковалентной связи в комплексных солях и ионах (рис. 2.6).

Теперь можно окончательно сформулировать принцип образования ковалентной связи, исходя из метода валентных связей.

Для образования химической связи атом представляет партнеру либо атомную орбиталь (АО) с одним (неспаренным) электроном, либо свободную АО (акцептор), либо АО с парой электронов (донор).

Следовательно, **под валентностью элемента понимают общее число орбиталей его атома, принимающих участие в образовании химических связей.**

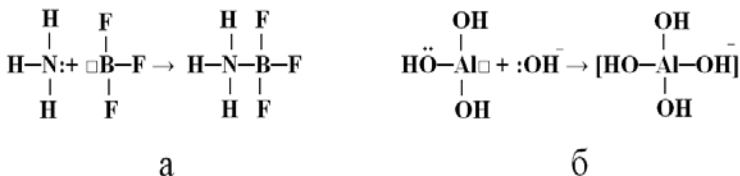


Рис. 2.6. Образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму: а) в тетраборате аммония, б) в тетрагидроксоалюминат-ионе

Когда все атомные орбитали использованы для образования связей, атом становится не способным к образованию новых химических связей. Это определяет основное свойство ковалентной связи – **насыщаемость**.

Другое важное свойство ковалентной связи – ее **направленность** в пространстве.

Ковалентные связи (включая и донорно-акцепторную) образуются направленно в межатомном пространстве. В этом случае минимальной энергии системы можно достичь, если перекрывание орбиталей, образующих связь, будет максимальным.

По тому, как происходит перекрывание орбиталей и какие из них участвуют в этом процессе, связи обозначаются греческими строчными буквами σ , π , δ , φ и т.д.

Сигма-связь (σ -связь) является основной ковалентной связью. В образовании этой связи могут принимать участие все типы орбиталей. Эта связь обладает осевой симметрией: перекрывание орбиталей осуществляется по оси, соединяющей центры атомов, участвующих в образовании связи (рис. 2.7).

В зависимости от того, какие орбитали участвуют в образовании σ -связи, различают: σ_{ss} ; σ_{sp} ; σ_{sd} ; σ_{sf} ; σ_{pp} ; σ_{pd} ; σ_{pf} ; σ_{dd} ; σ_{df} и σ_{ff} – связи.

Сигма-связь – всегда одинарная связь. В качестве примера соединения с этим типом связи на рис. 2.8 приведено строение молекулы этана.

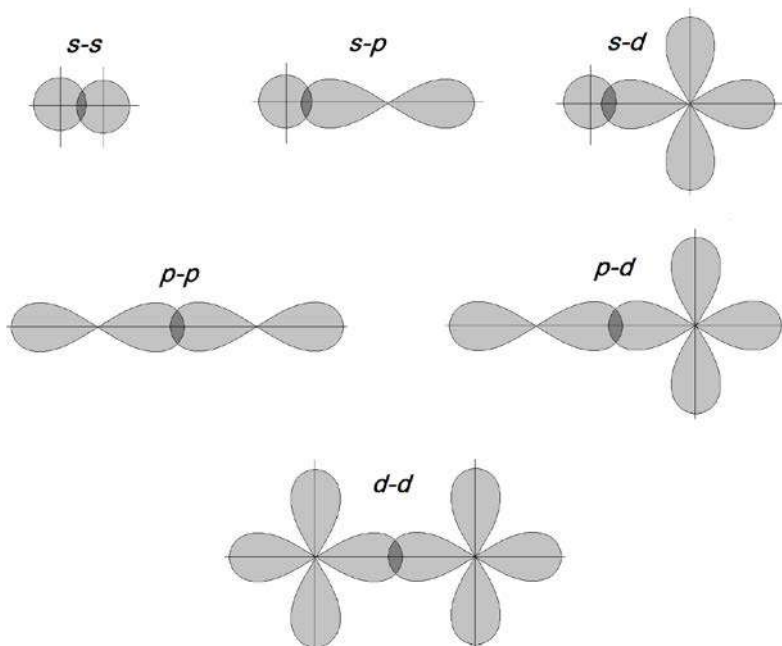


Рис. 2.7. Перекрывание атомных орбиталей при образовании σ -связей

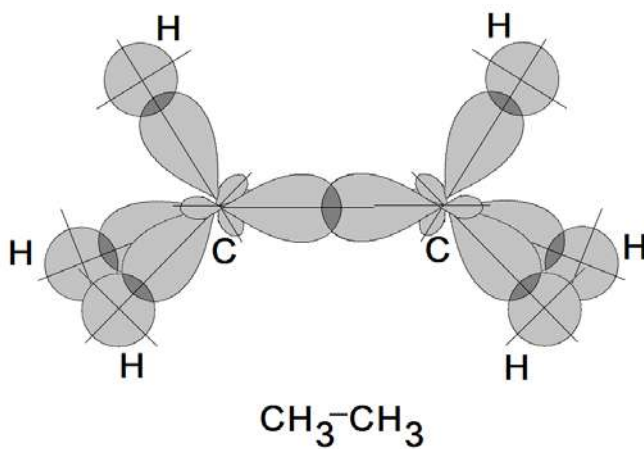


Рис. 2.8. Строение молекулы этана

Пи-связи (π -связи) также обладают осевой симметрией, но оси, по которым происходит перекрывание орбиталей, участвующих в этом типе связей, расположены перпендикулярно оси σ -связи (рис. 2.9).

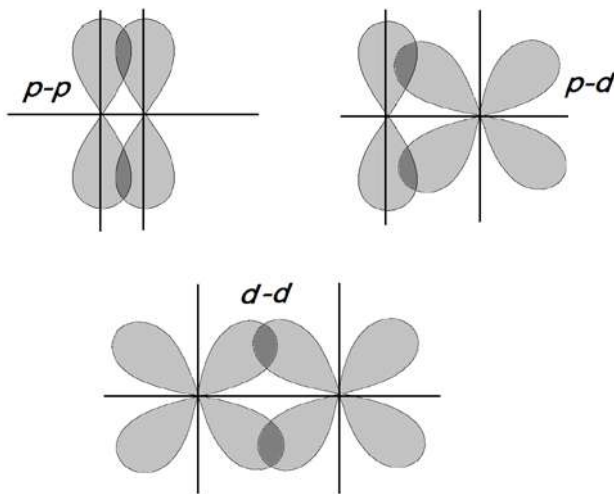


Рис. 2.9. Перекрывание атомных орбиталей при образовании π -связей

В образовании этой связи участвуют электроны, расположенные на всех орбиталях, исключая s -орбиталь. Эти связи также различаются по типу орбиталей, участвующих в их образовании: π_{pp} ; π_{pd} ; π_{dd} ; π_{df} и π_{ff} – связи. Пи-связь определяет наличие в молекуле кратных связей: двойных и тройных.

Если образуется только одинарная связь, она всегда сигма, двойная – сигма и пи-связь, тройная – сигма и две пи-связи. Число связей между атомами в МВС называется **кратностью связи**.

Энергия кратных связей (двойных, тройных) выше, чем энергия и длина простой σ -связи. Соответственно длина кратных связей меньше, чем длина простой σ -связи (табл. 2.3).

В качестве примера соединения с кратными связями на рис. 2.10 приведено схематичное изображение молекулы этилена.

Более редко встречаются молекулы, в которых, кроме двойных и тройных связей, содержатся четвертные связи. Для образования такого типа связи характерно наличие δ -связи.

Таблица 2. 3

Энергия некоторых химических связей, кДж/моль

Связь	Энергия	Связь	Энергия
C-C	346	C-Cl	328
N-N	159	C-Br	279
O-O	143	C-I	240
C-H	415	C=C	614
N-H	391	N=N	418
O-H	463	C=N	615
C-N	292	C=O	725
C-O	350	C≡C	839
C-F	443	C≡N	890

Дельта-связь образуется при перекрывании *d*-орбитали всеми четырьмя лепестками (рис. 2.11). Эта связь встречается в двухцентровых комплексных соединениях *d*-и *f*-элементов.

Возможность образования δ -связей с участием *f*-орбиталей – чисто теоретическая, и связи с кратностью более чем 4 практически неизвестны.

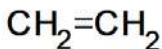
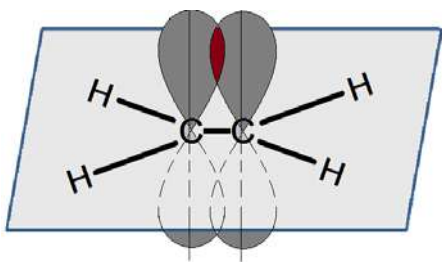


Рис. 2.10. Строение молекулы этилена

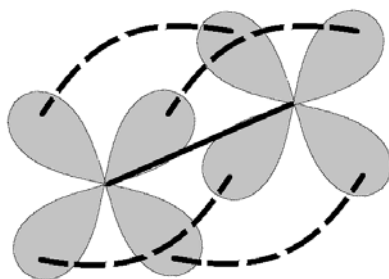


Рис. 2.11. Направления перекрывания атомных *d*-орбиталей при образовании δ -связей

Итак, при образовании химических связей электроны, участвующие в этом процессе, будут обладать тем меньшим запасом энергии,

чем полнее будут перекрываться атомные орбитали. Минимум энергии электрона отвечает наибольшей прочности связи.

Ковалентные связи – связи направленные, и это придает частицам, которые они образуют (молекулам, радикалам, ионам и т.д.), определенную конфигурацию. Это, в свою очередь, определяет внутреннюю структуру вещества и, как следствие, его свойства.

Свойства молекулы, связанные с ее формой и размерами, называются **стерическими эффектами**. Общая форма молекулы определяется ее **валентными углами**, т.е. углами между прямыми линиями, соединяющими ядра атомов в молекуле (межъядерные оси). Расстояния между ядрами двух связанных между собой атомов называются **длинами связи**.

При образовании химических связей по ковалентному механизму валентные электроны еще несвязанных атомов зачастую находятся в различных энергетических состояниях, например одни в *s*-, другие – в *p*-состояниях и т.п.

Классическим примером является возбужденное состояние атома углерода (рис. 2.4) при образовании им соединения с водородом – метана, когда одна *s*- и три *p*-орбитали атома углерода должны образовывать четыре связи с атомами водорода. Так как *s*- и *p*-орбитали не равноценны с энергетической точки зрения, то, по крайней мере, одна из четырех связей С–Н в молекуле метана должна была бы отличаться по своим параметрам от остальных. Однако хорошо известно, что в молекуле метана все ковалентные связи С–Н абсолютно идентичны (по прочности и длине). Теоретическое объяснение этого явления было дано Д. К. Слэтером и Л. К. Полингом, которые ввели понятие **гибридизации орбиталей**.

Гибридизацию можно представить как способность атомной орбитали принимать новую форму с целью более полного перекрывания орбитали другого атома. Но эта форма может быть образована только в результате комбинации атомных орбиталей разной симметрии. Такая комбинация различных орбиталей (*s*, *p*, *d*, *f*) приводит к изменению и усреднению формы каждой орбитали, участвующей в процессе образования связи, и создает новые орбитали, называемые **гибридными**.

Основные принципы формирования устойчивых гибридных орбиталей следующие:

1. При образовании химической связи гибридная орбиталь, по сравнению с исходными атомными орбиталями, должна более полно

перекрываться орбиталью соседнего атома.

2. В гибридизации могут принимать участие близкие по уровням энергии орбитали. Следовательно, в гибридизации могут участвовать s - и p -орбитали внешнего уровня и d -орбитали внешнего и предвнешнего уровней.

3. В гибридизации могут участвовать атомные орбитали с достаточно высокой электронной плотностью с тем, чтобы при перекрывании гибридных орбиталей был замечен выигрыш энергии. При удалении от ядра в орбиталях увеличивается процент диффузности, т.е. они становятся более «расплывчатыми», что, естественно, снижает степень перекрывания. Поэтому более устойчивая гибридизация осуществляется в атомах элементов, находящихся в начальных периодах таблицы Д.И. Менделеева.

В табл. 2.4 представлены типы гибридизации и соответствующие им пространственные конфигурации некоторых соединений.

Гибридизация одной s - и одной p -орбиталей (sp -гибридизация) характерна для некоторых галогенидов металлов (бериллия, цинка, кадмия, ртути). В основном состоянии атомы этих элементов имеют на внешней s -орбитали два спаренных электрона. В возбужденном состоянии (один s - электрон переходит на внешнюю p -орбиталь) атом имеет два неспаренных электрона, способных образовать две химические связи, однако энергетически эти электроны различаются, поскольку занимают различные по энергии орбитали. Поэтому для образования равнозначных связей две эти орбитали преобразуются в две гибридные sp - орбитали (рис. 2.12), имеющие различные направления и лежащие друг относительно друга под углом 180° .

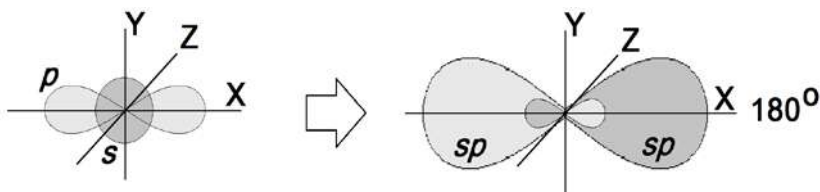


Рис. 2.12. Схема sp -гибридизации атомных орбиталей

Гибридизацию одной s - и двух p -орбиталей (sp^2 -гибридизация) можно проследить на примере галогенидов бора. При возбуждении атома бора (см. рис. 2.4), образуются три неспаренных электрона, находящиеся на одной s - и двух p -орбиталях. Соответственно при ги-

бридизации этих орбиталей образуется плоская структура с расположением трех разнонаправленных гибридных электронных орбиталей под углом 120° друг к другу (рис. 2.13).

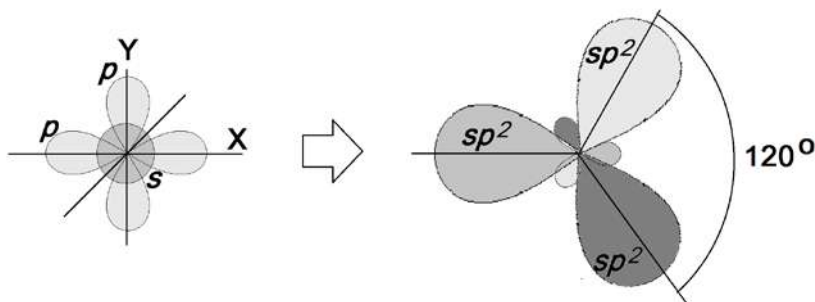


Рис. 2.13. Схема sp^2 -гибридизации атомных орбиталей

Наконец, гибридизация одной s - и трех p -орбиталей характеризует наиболее устойчивую валентность углеродного атома. Здесь также имеет место возбуждение атома углерода с последующим образованием четырех гибридных орбиталей (рис. 2.14), формирующих объемную пространственную структуру – тетраэдр. Валентные углы при sp^3 -гибридизации равны $109^\circ 28'$.

Рассмотренные квантово-механические представления о ковалентной связи позволяют объяснить разницу в свойствах между, казалось бы, близкими по строению молекулами.

На первый взгляд между связями в соединениях BCl_3 и NCl_3 нет никакого отличия. На самом деле, у первого соединения имеет место sp^2 -гибридизация и молекула BCl_3 – плоская, а у второго соединения при наличии sp^3 -гибридизации (в гибридизации участвует и неподеленная пара электронов) молекула имеет форму треугольной пирамиды с атомом азота в вершине. Поэтому два этих вещества существенно различаются по своим свойствам и, прежде всего, по полярности.

Можно полагать, что у небольших атомов, у которых внешние электронные облака обладают высокой плотностью и гибридизация орбиталей энергетически выгодна, все внешние орбитали гибридизированы.

Так, в молекулах NH_3 и H_2O центральный атом окружен четырьмя электронными парами. Орбитали, предоставляемые этими атомами для образования химических связей, можно рассматривать как sp^3 -гибридные орбитали (рис. 2.15).

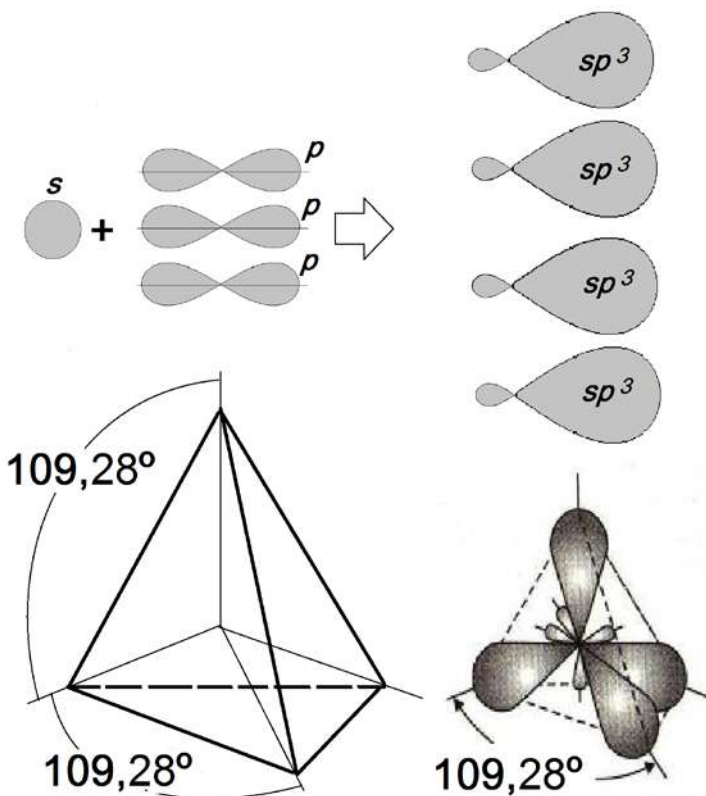


Рис. 2.14. Схема sp^3 -гибридизации атомных орбиталей

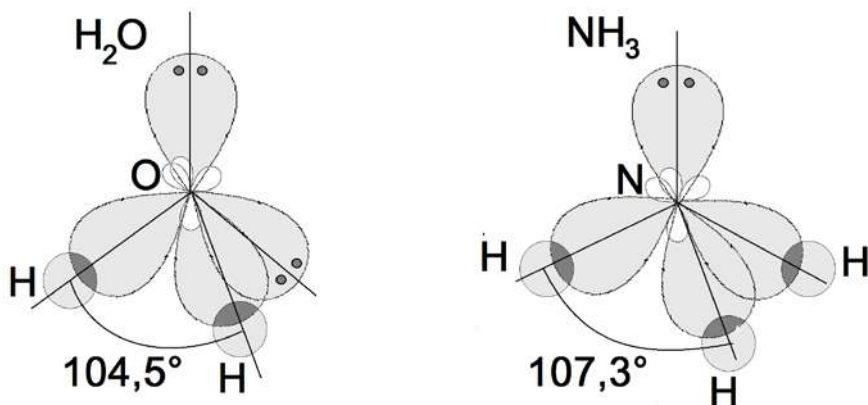


Рис. 2.15. Схема образования связей в молекулах аммиака и воды

Возможны и другие типы гибридизации, в частности, с участием *d*-орбиталей внешнего и предвнешнего уровня, что наиболее характерно для комплексных соединений (табл. 2.4).

Итак, представление о гибридных орбиталях позволяет построить модель, дающую представление о локализации электронов в области пространства, находящегося между двумя атомами.

Таблица 2. 4

Геометрическое расположение гибридных орбиталей

Набор атомных орбиталей	Набор гибридных орбиталей	Геометрическое расположение гибридных орбиталей, валентный угол	Примеры
s, p	sp	Линейное (180°)	$\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ CO_2 BeF_2 HgCl_2
s, p, p	sp^2	Плоское тригональное (120°)	BF_3 SO_3 C_6H_6
s, p, p, p	sp^3	Тетраэдрическое ($109,5^\circ$)	CH_4 AsCl_4 NH_3 H_2 SiH_4
d, s, p, p	dsp^2	Плоское квадратное (90°)	PbBr_4^{2-} K_2NiCl_4
d, s, p, p, p	dsp^3	Тригонально-бипирамидальное (120° и 90°)	PF_5 AsCl_5
d, d, s, p, p, p	d^2sp^3	Октаэдрическое (90°)	SF_6 SbCl_6^- TeCl_6

Конкретный вид гибридных орбиталей заранее предугадать трудно, для этого необходимо знать геометрию молекулы, что определяется экспериментально.

Представление о гибридизации можно применить и к соединениям, содержащим кратные связи. Нагляднее всего рассмотреть это на примере молекул простых органических соединений этилена и ацети-

лена. Известно, что молекула этилена имеет плоское строение и в ней содержится двойная углерод – углеродная связь. Исходя из плоского строения молекулы, можно предположить, что для образования трех связей углерод использует sp^2 – гибридные орбитали. Это связи: две C–H и одна C–C. Все связи, образованные за счет sp^2 -орбиталей, – σ -связи. Свободные p -электроны, находящиеся в плоскости, перпендикулярной плоскости σ -связи, образуют π -связь между двумя углеродными атомами (рис. 2.10, 2.16).

Ацетилен состоит из линейных молекул, содержащих тройную связь: $H-C\equiv C-H$. Здесь на образование двух σ -связей каждый атом углерода расходует две sp -гибридные орбитали. Две вакантные p -орбитали каждого атома углерода перекрываются между собой в плоскостях Y и Z с концентрацией электронной плотности выше и ниже оси σ_{C-C} -связи с образованием двух π -связей. Следовательно, тройная связь состоит из одной σ - и двух π -связей (рис. 2.16).

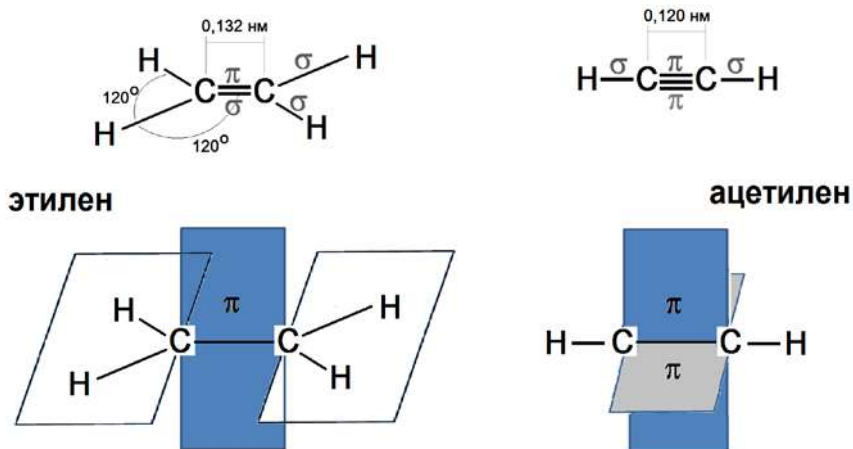


Рис. 2.16. Схема образования связей в молекулах этилена и ацетилена

Различают молекулы с **локализованными** ковалентными связями, т.е. такими, в которых σ и π -электроны полностью принадлежат двум атомам, образующим между собой химическую связь, и молекулы, у которых π -связь **делокализована**. Представителем соединения, обладающего делокализованной химической связью, является бензол (рис 2.17).

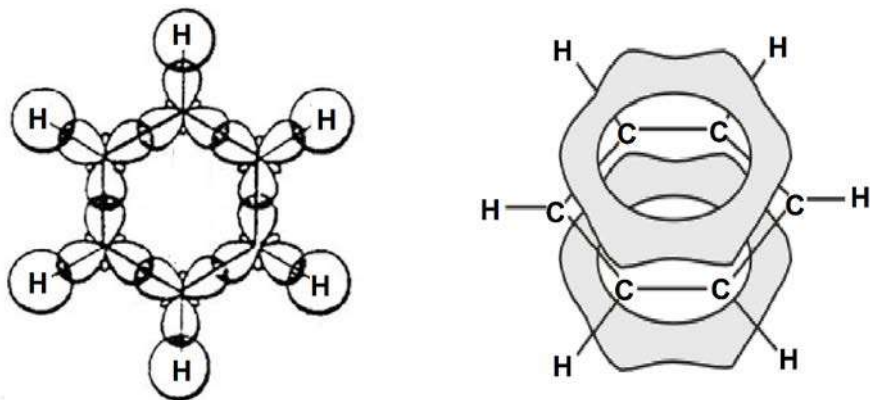


Рис. 2.17. Схема образования связей в молекуле бензола

В молекуле бензола C_6H_6 каждый атом углерода соединен с тремя атомами: двумя атомами углерода и одним атомом водорода σ -связями за счет sp^2 -гибридизированных орбиталей. Все эти связи располагаются на плоскости под углом 120° друг к другу.

У каждого атома углерода остается одна негибридизованная p -орбиталь, перпендикулярная плоскости бензольного кольца. Поскольку первоначально на каждой p -орбитали находится один электрон, образующиеся π -орбитали содержат три пары электронов, которые принадлежат одновременно шести атомам углерода, образующих шестичленный цикл.

Экспериментально определенная длина связи $C-C$ в молекуле бензола равна 13,95 нм, что значительно меньше простой связи $C-C$ (15,4 нм), но больше, чем у двойной (13,4 нм).

Пи-связи в молекуле бензола в одинаковой степени связывают все шесть углеродных атомов, причем ни одной паре из них они конкретно не принадлежат. Эти связи делокализованы и их электроны свободно перемещаются по всему кольцу.

Таким образом, каждая углерод-углеродная связь в молекуле бензола состоит из одной σ -связи и половиной π -связи.

Делокализованные π -связи выделяют бензол и его производные в особый класс **ароматических соединений**.

Кроме бензола делокализация π -связей характерна также для соединений, содержащих сопряженные двойные связи (рис. 2.18).

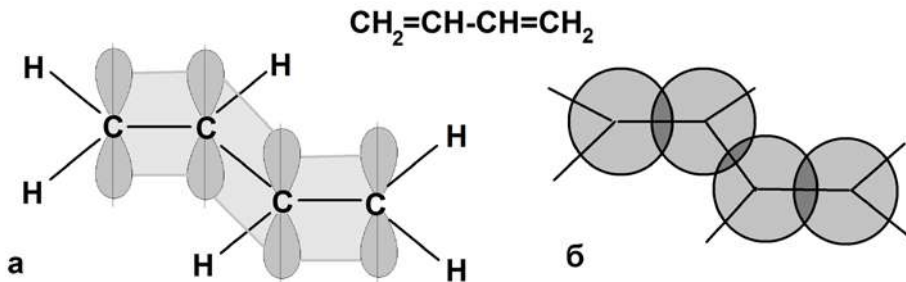


Рис. 2.18. Схема образования связей в молекуле 1,3-бутадиена.

a – перекрывание p -орбиталей;

б – вид сверху, атомы водорода не показаны

Делокализованные связи имеют также молекулы озона O_3 , ионы NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} (рис. 2.19).

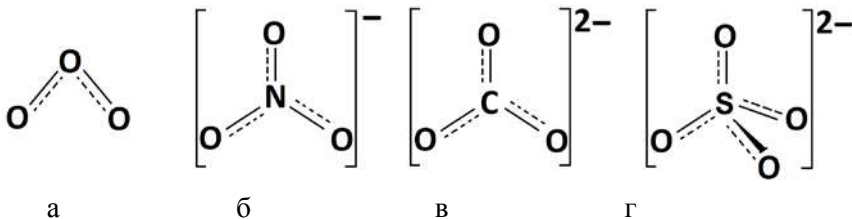


Рис. 2.19. Схема образования связей в: молекуле озона (а),

нитрат-ионе (б), карбонат-ионе (в), сульфат-ионе(г)

2.1.2 Метод молекулярных орбиталей

Рассмотренный метод валентных связей обладает многими достоинствами. МВС прост и нагляден, позволяет предсказывать свойства многих молекул (пространственную конфигурацию, полярность), рассчитывать энергию и длину связей. Однако свойства некоторых молекул и ионов метод валентных связей объяснить не в состоянии.

На помощь приходит **метод молекулярных орбиталей** (ММО), разработанный Р. Маллиkenом, Ф. Хундом и Д. Леннард-Джонсом в 27-32 гг. XX в. Как говорилось выше, основное положение метода валентных связей состоит в том, что связь между атомами осуществляется за счет электронных пар.

Однако в ряде случаев в образовании химической связи участвуют отдельные электроны. Так, в молекулярном ионе H_2^+ связь одноэлектронная. МВС образование одноэлектронной связи объяснить не может, она противоречит его основному положению.

В простом приближении метода валентных связей возникают большие трудности при описании электронного строения и свойств сопряженных и ароматических соединений. Метод валентных связей не объясняет роли неспаренных электронов в молекуле, а также ряда свойств комплексных соединений.

Метод молекулярных орбиталей (ММО) обладает рядом преимуществ, особенно в том случае, когда необходимы пространственные теоретические расчеты, исследование спектров и, следовательно, фотохимических и магнитных свойств молекул.

В связи с этим при описании электронного строения молекул целесообразно пользоваться ММО.

Рассмотрим основные положения метода молекулярных орбиталей.

1. Молекула рассматривается как целое, а не как совокупность сохраняющих некоторую индивидуальность атомов. Каждый электрон принадлежит молекуле в целом и находится в поле всех её ядер и электронов.

2. Состояние электрона описывается **волновой функцией**. Функция эта называется **молекулярной орбиталью**.

Таким образом, каждому электрону в молекуле соответствует молекулярная орбиталь (МО), подобно тому, как каждому электрону в атоме соответствует атомная орбиталь (АО). В отличие от атомной АО молекулярная орбиталь в общем случае многоцентровая, так как число ядер в молекуле не менее двух.

3. Каждой молекулярной орбитали соответствует определенная энергия, приближенно характеризующаяся **потенциалом ионизации данной орбитали**.

При переходе хотя бы одного электрона молекулы с занятой МО на более высокую свободную МО молекула в целом переходит из основного состояния в возбужденное состояние.

Для молекулы существует строго определенный набор состояний, которым отвечают определенные значения энергии. Переходы между этими состояниями, сопровождаемые поглощением или излучением квантов энергии, рожают электронный спектр молекулы.

4. Совокупность молекулярных орбиталей молекулы, занятых

электронами, называется **электронной конфигурацией молекулы**. Электронная конфигурация молекулы, так же, как и атома, строится на основе фундаментальных положений:

- принципа наименьшей энергии (электрон занимает в молекуле свободную орбиталь с наименьшей энергией);
- принципа Паули (на одной молекулярной орбитали не может находиться более двух электронов, при этом спины электронов должны быть антипараллельны);
- правила Хунда (суммарное значение спинового квантового числа электронов данного подслоя должно быть максимальным).

5. В первом приближении молекулярная орбиталь представляет собой линейную комбинацию (т.е. результат сложения или вычитания) атомных орбиталей. Поэтому говорят о методе **МО ЛКАО** (сокращенное название образовано из начальных букв слов «молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей»).

При линейной комбинации из n атомных орбиталей образуется n молекулярных орбиталей.

При построении молекулярных орбиталей по методу ЛКАО должны соблюдаться следующие условия:

1. Комбинируемые атомные орбитали должны быть близкими по энергии. Если АО атома X намного ниже по энергии АО атома Y, то, попав в область X, электрон не перейдет в область Y, так как это будет энергетически невыгодно, он останется у ядра X, и молекулярная орбиталь не образуется.

2. Атомные орбитали, образующие молекулярные орбитали, должны перекрываться в заметной степени. При этом ядра располагаются так, чтобы перекрывание было максимальным.

3. Атомные орбитали, образующие молекулярные орбитали, должны обладать одинаковыми свойствами симметрии относительно межъядерной оси образующейся молекулы.

Рассмотрим **схемы образования молекулярных орбиталей**.

На рис. 2.20 показан процесс линейной комбинации двух $1s$ -атомных орбиталей.

При сложении атомных орбиталей образуется двухцентровая молекулярная орбиталь (рис. 2.20), которая характеризуется повышенной электронной плотностью между ядрами. Она имеет более низкую энергию, чем исходные атомные орбитали. Это – **связывающая орбиталь** (обозначается σ^{ce}).

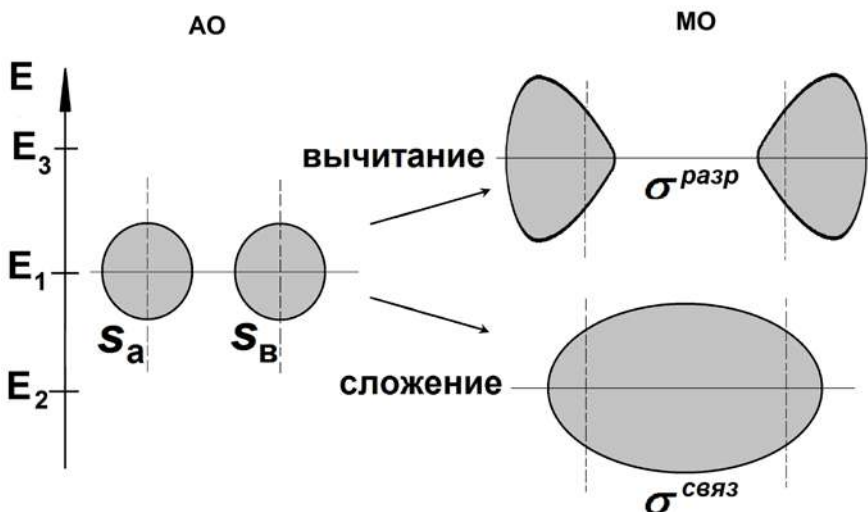


Рис. 2.20. Контурные формы связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей (МО), образованных линейной комбинацией двух s-атомных орбиталей (АО)

При вычитании АО образуется двухцентровая МО с пространственным разрывом между ядрами. Электронная плотность сконцентрирована за ядрами, а между ядрами она равна нулю. Подобная МО имеет более высокую энергию, чем исходные АО, и ее называют **разрыхляющей** (обозначается $\sigma^{\text{разр}}$). Разрыхляющая МО энергетически менее выгодна, чем исходные АО.

Подразделение МО на связывающие и разрыхляющие основывается на том, какое действие на связь оказывает электрон, поступающий на МО.

При поступлении электрона на связывающую орбиталь, характеризующуюся более низкой энергией, чем она была в атоме на соответствующей АО, достигается выигрыш энергии; возникает или упрочняется связь между атомами.

Переход электрона с АО на разрыхляющую МО связан с затратой энергии, в результате чего связь не может возникнуть; либо она дестабилизируется, разрыхляется. Помимо связывающих и разрыхляющих МО в молекулах различают и **несвязывающие** МО. Энергия электронов на такой молекулярной орбитали практически не отличается от энергии на соответствующей АО.

Энергия связи – разница в энергии АО и связывающей МО.

Рассмотрение химических связей в ММО заключается в распределении электронов в молекуле по ее орбиталям. Пользуясь основными положениями ММО, объясним образование молекулы H_2 .

Образование молекулярных орбиталей из атомных орбиталей изображается в виде энергетических схем, на которых по вертикали откладываются значения энергии орбиталей (рис. 2.21).

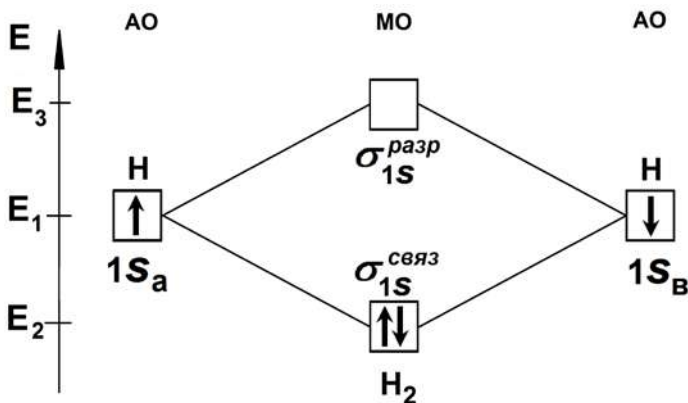


Рис. 2.21. Энергетическая схема образования молекулы H_2

Из двух одинаковых $1s$ -орбиталей образуются две молекулярные орбитали: одна из них – результат сложения атомных орбиталей, другая – результат вычитания атомных орбиталей. Энергия первой $E_2 < E_1$; энергия второй $E_3 > E_1$.

Если у соединяющихся атомов водорода спины электронов антипараллельны, то они займут связывающую молекулярную орбиталь; возникнет химическая связь, образование которой сопровождается выделением энергии.

Если же спины электронов атомов водорода параллельны, то они, в соответствии с принципом Паули, не могут разместиться на одной молекулярной орбитали: один из них займет связывающую, а другой – разрыхляющую молекулярную орбиталь. В этом случае химическая связь образоваться не может.

Согласно методу ММО образование молекул возможно, если число электронов на связывающих орбиталях больше числа электронов на разрыхляющих орбиталях. Если число электронов на связыва-

ющих и разрыхляющих орбиталях одинаково, то такие молекулы образоваться не могут. Так, теория не допускает существование молекулы He_2 , поскольку в ней два электрона находились бы на связывающей орбитали, а два – на разрыхляющей.

Экспериментально подтверждено, что электрон на разрыхляющей орбитали сильнее ослабляет связь, чем её укрепляет электрон на связывающей орбитали.

В системе обозначений ММО реакцию образования молекулы водорода из атомов записывают так:



В записи используются символы, выражающие размещение электронов на атомных и молекулярных орбиталях. Символ каждой молекулярной орбитали заключается в круглые скобки и над скобками справа записывается число электронов на этой орбитали.

Число валентных связей (порядок связи) определяется по формуле

$$B = \frac{N_{cv} - N_{разр}}{2},$$

где B – порядок связи, N_{cv} – число электронов на связывающих орбиталях в молекуле, $N_{разр}$ – число электронов на разрыхляющих орбиталях в молекуле.

В молекуле водорода

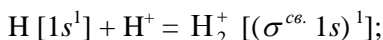
$$B = (2 - 0)/2 = 1;$$

водород одновалентен. Молекула H_2 диамагнитна, то есть в ней нет неспаренных электронов и она выталкивается из магнитного поля.

Теперь легко объяснить одноэлектронную связь в молекулярном ионе H_2^+ (рис. 2.22).

Единственный электрон этого иона занимает энергетически наиболее выгодную орбиталь $\sigma^{cv} 1s$.

Уравнение процесса:



$$\Delta H = -259,4 \text{ кДж}.$$

Процесс является экзотермическим. Число (порядок) связей в ионе H_2^+ равно

$$B = (1 - 0)/2 = 1/2.$$

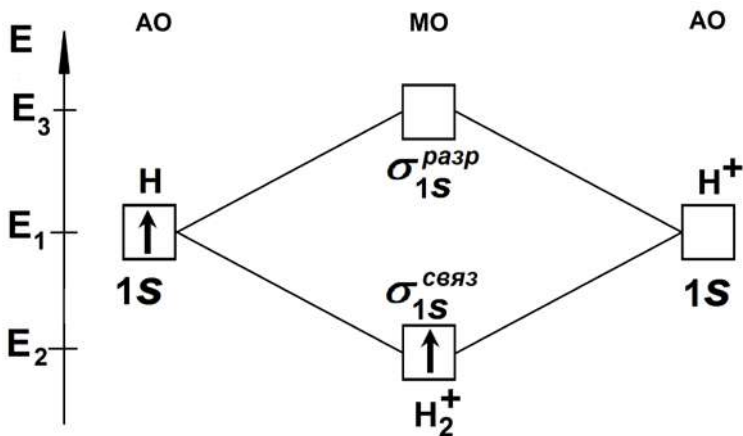


Рис. 2.22. Энергетическая схема образования молекулярного иона водорода H_2^+

Ион H_2^+ парамагнитен (имеет неспаренный электрон). Такие частицы втягиваются в магнитное поле, так как неспаренный электрон создает постоянный магнитный момент.

Метод МО объясняет и образование молекулярного дигелий-иона He_2^+ (рис. 2.23).

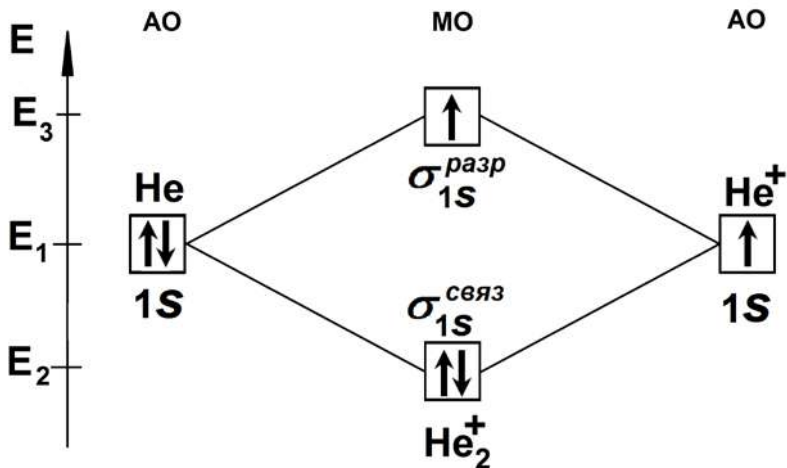
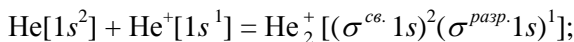


Рис. 2.23. Энергетическая схема образования дигелий-иона He_2^+

Уравнение процесса:



$$\Delta H = -292,8 \text{ кДж.}$$

Дигелий-ион обнаружен экспериментально. Число (порядок) связей в нем

$$B = (2 - 1)/2 = 1/2.$$

Ион парамагнитен (имеет неспаренный электрон).

Так как σ^{pazp} МО соответствует более высокая энергия, чем АО отдельных атомов, то ион He_2^+ должен быть менее устойчивым, чем молекула H_2 . Этот вывод согласуется с экспериментальными данными: энергия связи He_2^+ существенно меньше энергии связи H_2 .

Рассмотренный принцип построения МО из двух атомных орбиталей сохраняется при построении молекул элементов II периода системы Д. И. Менделеева.

Они образуются в результате взаимодействия $2s$ - и $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -орбиталей. Участием внутренних электронов $1s$ -орбиталей можно пренебречь (на последующих энергетических схемах они не учтены). $2s$ -орбиталь одного атома взаимодействует с $2s$ -орбиталью другого атома.

При взаимодействии $2p$ атомных орбиталей возникают молекулярные орбитали двух типов: $\sigma 2p$ - и $\pi 2p$ -МО. Сигма- $2p$ -МО образуется при взаимодействии двух $2p_x$ АО, оси симметрии которых совпадают с линией, соединяющей центры атомов (рис. 2.24).

Иное распределение электронной плотности наблюдается для $\pi 2p$ -молекулярных орбиталей (рис. 2.25). Они образуются при комбинации двух $2p_y$ - или $2p_z$ -АО, расположенных перпендикулярно оси, соединяющей атомные центры.

Распределение электронной плотности в $\pi^{c6} 2p_z$ -МО соответствует двум вытянутым вдоль оси бананообразным областям (эти области составляют единое целое и не отделимы одна от другой).

Если вместо $2p_z$ -атомных орбиталей скомбинировать две $2p_y$ -атомные орбитали, то образуется аналогичная $\pi^{c6} 2p_y$ -молекулярная орбиталь, но повернутая на 90° вокруг оси молекулы.

В соответствии со спектроскопическими данными МО двухатомных молекул по уровню энергии располагаются в следующем порядке:

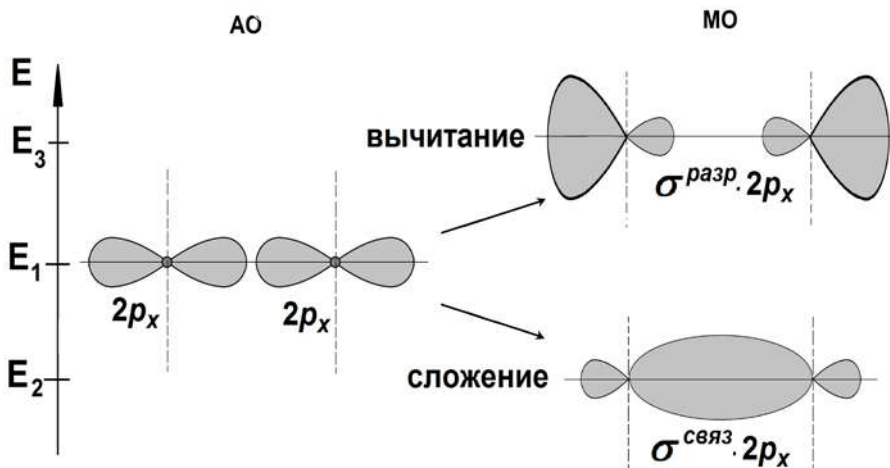


Рис. 2.24. Схема образования связывающей и разрыхляющей σ $2p_x$ -молекулярных орбиталей

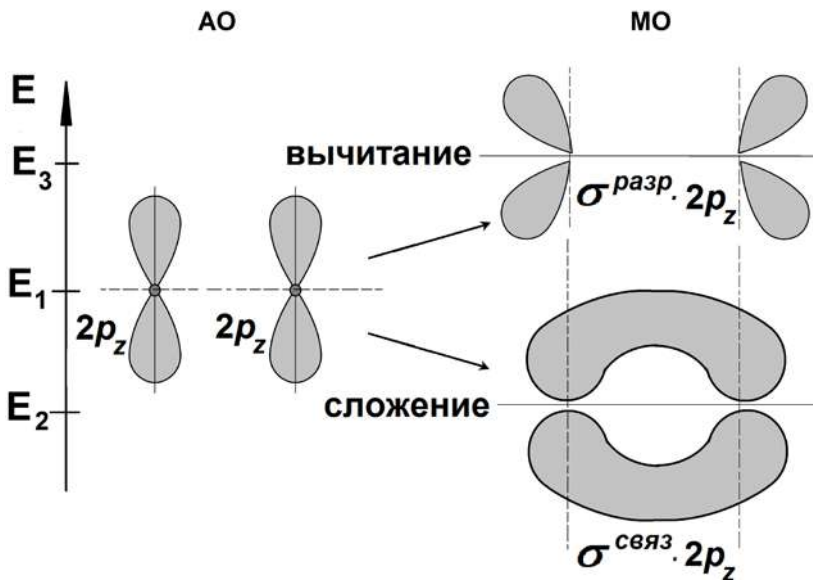


Рис. 2.25. Схема образования связывающей и разрыхляющей π $2p_z$ -молекулярных орбиталей

$$\sigma^{св.} 1s < \sigma^{разр.} 1s < \sigma^{св.} 2s < \sigma^{разр.} 2s < \sigma^{св.} 2p_x < \pi^{св.} 2p_y = \\ = \pi^{св.} 2p_z < \pi^{разр.} 2p_y = \pi^{разр.} 2p_z < \sigma^{разр.} 2p_x.$$

Энергетическая схема образования двухатомных гомоядерных молекул элементов II периода при значительном энергетическом различии $2s$ - и $2p$ -АО приведена на рис. 2.26.

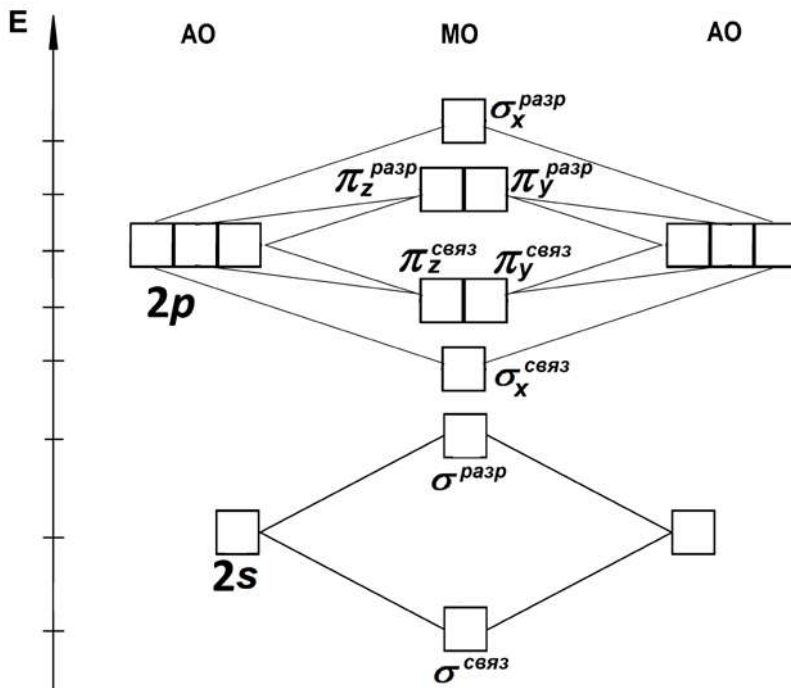


Рис. 2.26. Энергетическая схема образования двухатомных гомоядерных молекул элементов II периода при значительном энергетическом различии $2s$ - и $2p$ -атомных орбиталей ($1s$ -АО и $\sigma 1s$ -МО в схеме не указаны)

У многоэлектронных атомов энергия $2p$ -орбиталей выше, чем $2s$ -орбиталей, и различие это растет по мере роста заряда ядра, т.е. при переходе по периоду от элементов I группы к элементам VIII группы.

При энергетической близости $2s$ - и $2p$ -атомных орбиталей электроны на $\sigma 2s$ - и $\sigma 2p_x$ -молекулярных орбиталях взаимно отталкивают-

ся, поэтому $\pi^{cв} 2p_y$ - и $\pi^{cв} 2p_z$ -МО оказываются энергетически более выгодными, чем $\sigma^{cв} 2p_x$ -орбиталь.

После азота различие в энергии s - и p -состояний становится настолько значительным, что порядок заполнения МО для двухатомных гомоядерных молекул элементов II периода до молекулы азота включительно и для молекул кислорода и фтора оказывается различным: в первом случае орбиталь $\sigma 2p_x$ заполняется после того, как заняты $\pi 2p$ -орбитали, а во втором (в молекулах O_2 и F_2) – наоборот.

Таким образом, порядок заполнения МО для двухатомных гомоядерных молекул, включая молекулу N_2 , будет соответствовать последовательности:

$$\begin{aligned} \sigma^{cв} 1s < \sigma^{разр} 1s < \sigma^{cв} 2s < \sigma^{разр} 2s < \pi^{cв} 2p_y = \\ = \pi^{cв} 2p_z < \sigma^{cв} 2p_x < \pi^{разр} 2p_y = \pi^{разр} 2p_z < \sigma^{разр} 2p_x. \end{aligned}$$

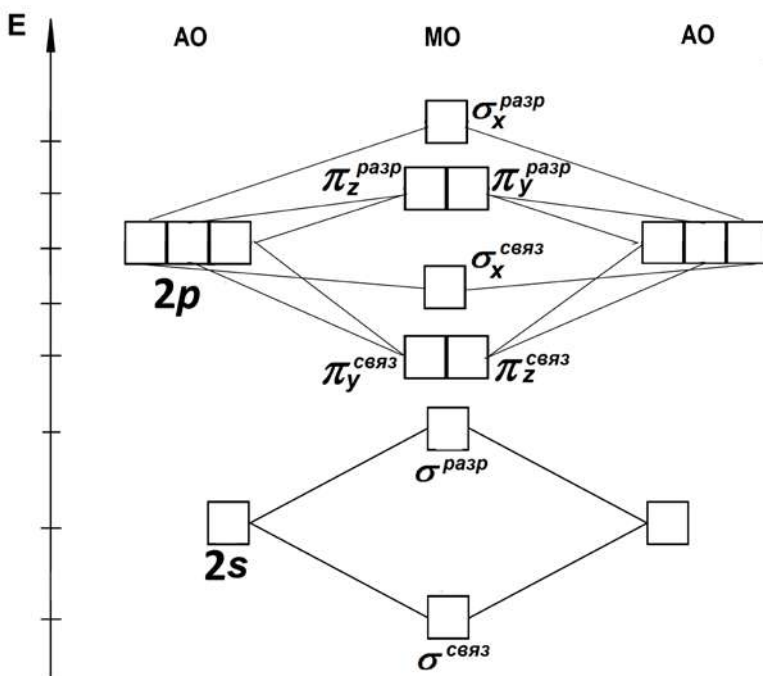


Рис. 2.27. Энергетическая схема образования двухатомных гомоядерных молекул элементов II периода при незначительном энергетическом различии $2s$ - и $2p$ -АО ($1s$ -АО и $\sigma 1s$ -МО на схеме не указаны)

Рассмотрим молекулу азота N_2 (рис. 2.28).

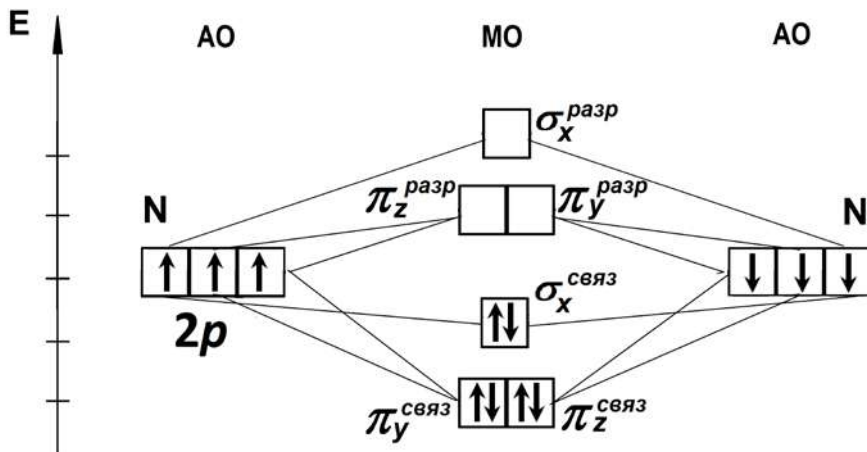


Рис. 2.28. Энергетическая схема образования молекулы N_2 (на схеме не указаны $1s$ - и $2s$ -АО, а также $\sigma 1s$ -МО и $\sigma 2s$ -МО).

Распределение 14 электронов по МО в молекуле азота записывается следующим образом:

$$N_2[(\sigma^{cв} 1s)(\sigma^{разр} 1s)^2(\sigma^{cв} 2s)(\sigma^{разр} 2s)^2(\pi^{cв} 2p_y)^2(\pi^{cв} 2p_z)^2(\sigma^{cв} 2p_x)^2].$$

Запись можно упростить, обозначив внутренний слой через К:

$$N_2[KK(\sigma_s^{cв})^2(\sigma_s^{разр})^2(\pi_y^{cв})^2(\pi_z^{cв})^2(\sigma_x^{cв})^2]$$

$$+1 \quad -1 \quad +1 \quad +1 \quad +1 \quad = 3$$

Под формулой указано число связей в молекуле, исходя из расчета, что два электрона, расположенные на одной МО, образуют валентную связь; знак плюс обозначает связывающие орбитали, знак минус – разрыхляющие. Число связей в молекуле азота равно трем.

Молекула диамагнитна, так как неспаренных электронов нет, что подтверждается экспериментом.

Избыток в шесть связывающих электронов соответствует представлению о тройной связи. Молекула N_2 поэтому наиболее стабильна из всех гомоядерных двухатомных молекул.

Тройная связь в N_2 образована тремя парами электронов, занимающими МО разной симметрии: σ -типа (1 пара) и π -типа (2 пары).

Ее можно рассматривать как наложение неравноценных одной σ - и двух π -связей. Суммарное электронное облако связи имеет цилиндрическую симметрию относительно межъядерной оси.

Высокая стабильность молекулы азота обусловлена не только тройной связью, но и тем, что от высшей заполненной до низшей свободной орбитали расстояние велико и возбуждение молекулы, ослабляющее связь, требует затраты довольно большой энергии. Энергия диссоциации молекулы азота $D_0(\text{N}_2) = 9,759$ эВ, а межъядерное расстояние $r_e(\text{N}_2) = 1,0876$ Å.

Рассмотрим молекулу кислорода O_2 (рис. 2.29).

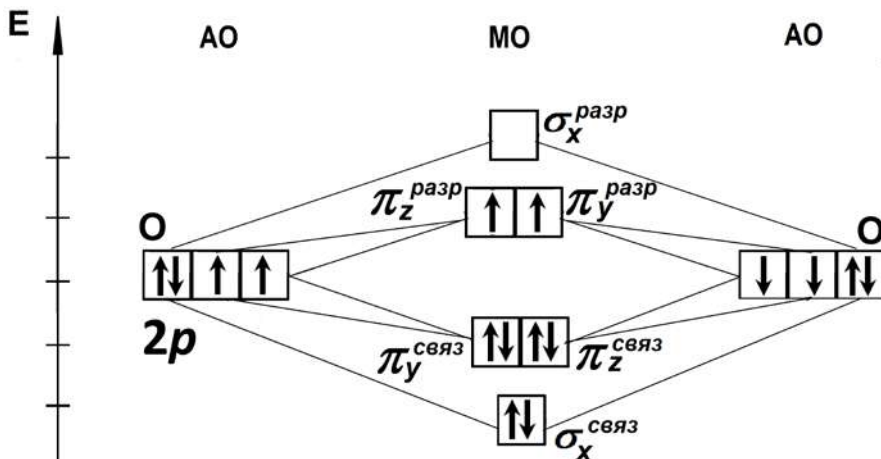


Рис. 2.29. Энергетическая схема образования молекулы O_2 (на схеме не указаны $1s$ - и $2s$ -АО, а также $\sigma 1s$ -МО и $\sigma 2s$ -МО)

Это бирадикал. Электроны распределяются по МО в последовательности:

$$\text{O}_2[\text{KK} (\sigma_s^{cв})^2 (\sigma_s^{разр})^2 (\sigma_x^{cв})^2 (\pi_y^{cв})^2 (\pi_z^{cв})^1 (\pi_y^{разр})^1 (\pi_z^{разр})^1]$$

$$+1 \quad -1 \quad +1 \quad +1 \quad +1 \quad -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} = 2.$$

В молекуле две валентные связи. Избыток связывающих электронов составляет две пары. Эту двойную связь можно рассматривать как совокупность σ - и π -связей, отличающихся по симметрии орбиталей и

поэтому неравноценных. Двойная связь оказывается менее прочной, чем тройная в молекуле N_2 , что подтверждается значениями энергии диссоциации молекулы кислорода и межъядерным расстоянием:

$$D_0(O_2) = 5,116 \text{ эВ}; r_e(O_2) = 1,2070 \text{ \AA}.$$

Наличие двух неспаренных электронов в молекуле O_2 обуславливает ее парамагнетизм – факт, которому только теория молекулярных орбиталей смогла дать объяснение.

Первое знакомство с двухатомными гомоядерными молекулами элементов II периода приводит к мысли о неподдающейся систематизации их свойств.

Так, молекулы элементов начала и конца периода имеют небольшие энергии диссоциации (1,026 и 1,604 эВ для Li_2 и F_2 соответственно); середины периода – очень высокие (6,240 и 9,759 эВ для C_2 и N_2), а молекула Be_2 в основном состоянии неустойчива. Все молекулы имеют четное число электронов, но диамагнитны не все: молекулы O_2 и B_2 парамагнитны.

ММО объясняет зависимость немонотонного изменения прочности связи в ряду двухатомных молекул $Li_2 \rightarrow F_2$ от электронной структуры молекул.

В ряду $Li_2-B_2-C_2-N_2$ по мере заполнения связывающих МО уменьшается межъядерное расстояние и увеличивается энергия диссоциации молекул (табл. 2.5). При переходе от N_2 к O_2 и далее к F_2 по мере заполнения разрыхляющих МО, наоборот, межъядерное расстояние возрастает, а энергия диссоциации молекул уменьшается. Таким образом, энергии диссоциации и межъядерные расстояния изменяются в той же последовательности, что и избыток связывающих электронов в системе.

Таблица 2.5

Энергии диссоциации двухатомных гомоядерных молекул элементов II периода (эВ)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
2	Li_2 1.026	Be_2 –	B_2 2.900	C_2 6.240	N_2 9.759	O_2 5.116	F_2 1.604	Ne_2 –

Молекулы Be_2 и Ne_2 нестабильны, так как в каждой из них число связывающих электронов равно числу разрыхляющих.

ММО полностью объясняет и парамагнетизм молекул B_2 и O_2 на основе правила Хунда.

Изменение энергий диссоциации в каждом периоде соответствует наблюдаемому изменению энергий диссоциации во II периоде. Это следствие того, что набор внешних МО двухатомных молекул в каждой группе аналогичен, так же, как аналогичен набор внешних атомных орбиталей, образующих МО.

В каждой главной подгруппе периодической системы энергии диссоциации молекул монотонно убывают сверху вниз, что связано с участием в образовании МО, обладающих все более высокой энергией АО, например $3s$ - и $3p$ - в III периоде; $4s$ - и $4p$ - в IV периоде и т.д. Единственное нарушение этого порядка наблюдается в последовательности $F_2 \rightarrow Cl_2$.

Энергетическая схема образования МО гетероядерных двухатомных молекул, образованных атомами элементов II периода, сходна со схемой образования МО гомоядерных молекул. Основное различие сводится к тому, что значения энергии одноименных орбиталей атомов разных элементов не равны между собой, так как различны заряды ядер атомов и число внешних электронов. Чем выше электроотрицательность атома, тем ниже в энергетической схеме будут расположены его атомные орбитали. Так, например, в энергетической схеме образования молекулы NO (рис. 2.30) атомные орбитали кислорода располагаются ниже атомных орбиталей азота. Разница в энергиях исходных АО – полярность связи.

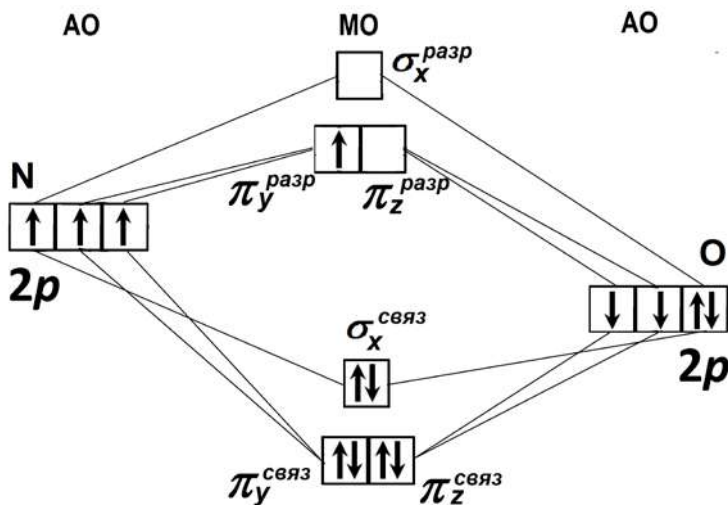


Рис. 2.30. Энергетическая схема образования молекулы NO

На МО молекулы оксида азота(II) должны разместиться 15 электронов: семь из них – атома азота, восемь – атома кислорода. Из этих 15 электронов 11 электронов принадлежат второму энергетическому уровню: пять азота: $2s^2 2p^3$ и шесть кислорода $2s^2 2p^4$.

Электронную конфигурацию молекулы NO можно выразить формулой

$$\text{NO} [\text{KK}(\sigma_s^{cв})^2(\sigma_s^{разр})^2(\pi_y^{cв})^2(\pi_z^{cв})^2(\sigma_x^{cв})^2(\pi_y^{разр})^1] \\ +1 \quad -1 \quad +1 \quad +1 \quad +1 \quad -\frac{1}{2} = 2 \frac{1}{2}.$$

Таким образом, молекула NO имеет $2\frac{1}{2}$ валентные связи. Она парамагнитна, так как содержит один неспаренный электрон.

В случае трехатомных молекул имеют место трехцентровые молекулярные орбитали.

Рассмотрим линейную трехатомную молекулу BeH_2 (рис. 2.32).

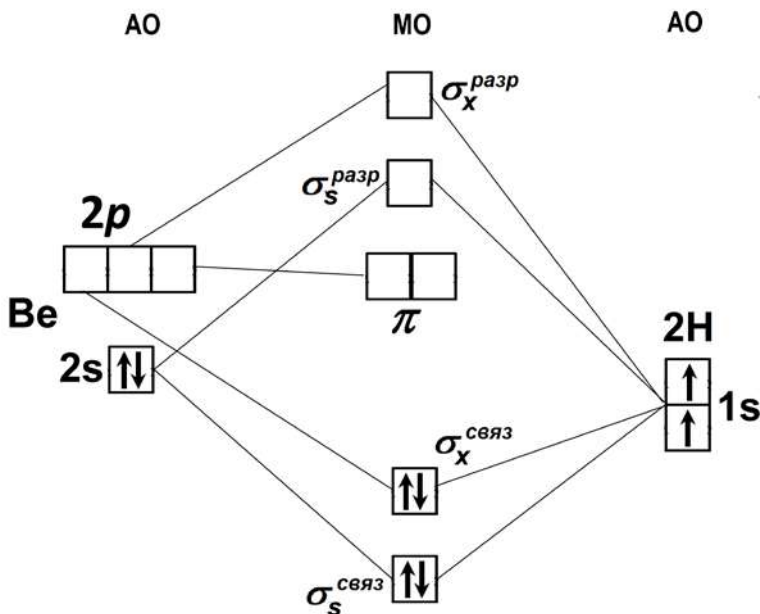


Рис. 2.31. Энергетическая схема образования молекулы BeH_2

Орбитали этой молекулы образуются за счет перекрывания атомных орбиталей, расположенных вдоль оси, соединяющей атомы Be и

Н. Орбитали молекулы BeH_2 образуются за счет $2s$ и $2p$ -орбиталей атома бериллия и $1s$ -орбиталей двух атомов водорода.

Образуются трехцентровые молекулярные $\sigma_s^{\text{св}}$ и $\sigma_s^{\text{разр}}$ -орбитали, поскольку $1s$ -орбиталь атома водорода к π -связыванию не способна, $2p_y$ и $2p_z$ -орбитали атома бериллия в образовании молекулярных орбиталей участия не принимают. Они переходят в молекулу BeH_2 в неизменном состоянии в качестве несвязывающих одноцентровых молекулярных орбиталей, принадлежащих только атому бериллия.

На рис. 2.32 представлена схема образования связывающей и разрыхляющей орбиталей в молекуле BeH_2 .

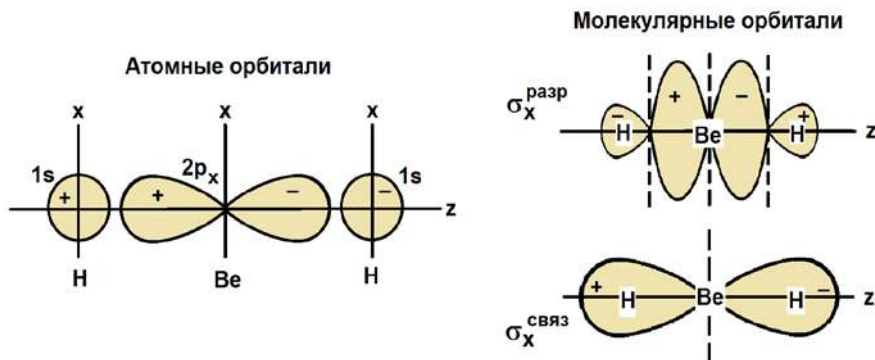


Рис. 2.32. Схема образования связывающей и разрыхляющей орбиталей в молекуле BeH_2

В случае линейной трехатомной молекулы с π -связями – молекулы BeF_2 комбинация из шести атомных орбиталей ($2p_y$ и $2p_z$ -орбиталей атома Be и $2p_y$ и $2p_z$ -орбиталей двух атомов F) приводит к образованию шести молекулярных π -орбиталей. Две из них трехцентровые связывающие $\pi_y^{\text{св}}$ и $\pi_z^{\text{св}}$, две трехцентровые разрыхляющие $\pi_y^{\text{разр}}$ и $\pi_z^{\text{разр}}$, а две орбитали несвязывающие π_y и π_z , локализованные у атома фтора.

На рис. 2.33 представлена энергетическая диаграмма орбиталей линейной трехатомной молекулы BeF_2 (с π -связями).

Приведенные примеры иллюстрируют возможности метода молекулярных орбиталей в объяснении строения и свойств молекул. Особенно это касается объяснения ряда важных свойств (в частности, магнитных, оптических и других) в комплексных соединениях.

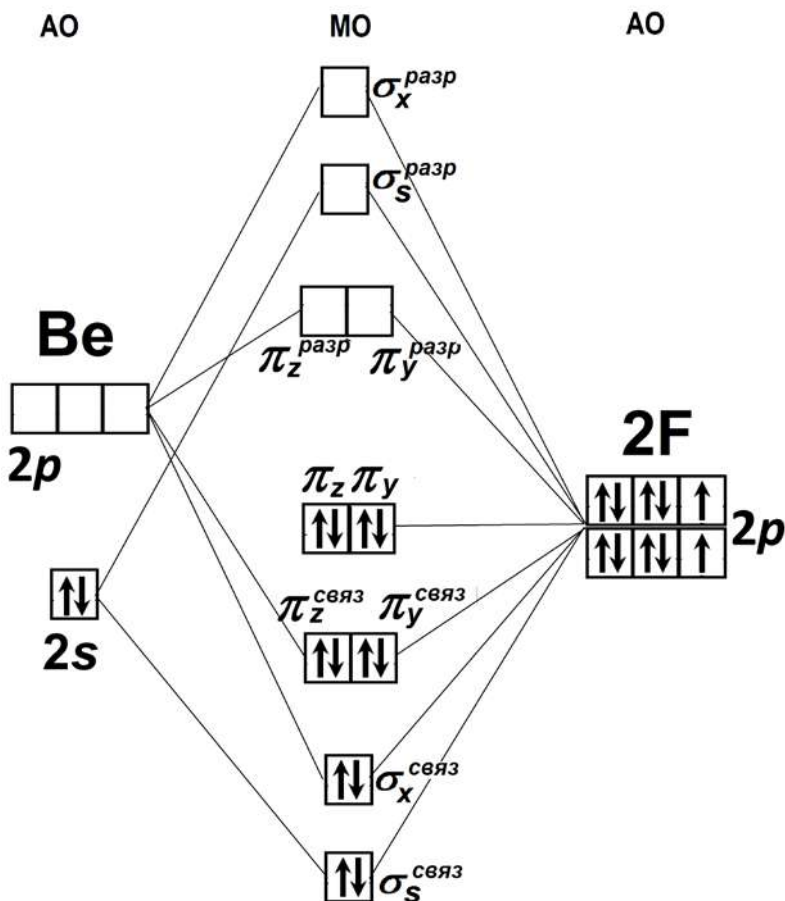


Рис. 2.33. Энергетическая схема образования трехатомной молекулы BeF_2

В связи с указанными преимуществами метода МО описание электронного строения молекул, а так же изложение проблем химической связи целесообразнее строить на его основе. Но он более сложен, менее нагляден, кроме того, он не дает характеристику отдельных атомов в молекулах.

Однако ММО и МВС не исключают, а дополняют друг друга, их сочетание позволяет получить наиболее полное объяснение образования химической связи, ее природы, а также свойств химических соединений.

2.2 Ионная связь

Ионную связь рассматривают как особый вид связи, представляющий собой электростатическое взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов в химическом соединении, однако говорят о ней и как о крайнем случае полярной ковалентной связи.

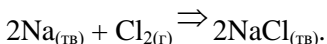
Выше отмечалось, что в бинарных соединениях химическая связь тем полярнее, чем больше разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$) атомов, принимающих участие в ее образовании. Следовательно, с увеличением $\Delta\chi$, увеличивается величина эффективного заряда на атомах, что приближает их к ионам; поэтому говорят, что наблюдается увеличение ионности связи.

Установлено, что при значении $\Delta\chi = 3,5$ связь становится чисто ионной, но такой разности в электроотрицательностях добиться невозможно и, следовательно, чисто ионных связей практически не существует (ближе всего к ним приближаются связи Cs–F и Fr–F), а в каждом ионном соединении присутствует та или иная доля ковалентной связи. Принято поэтому, при $\Delta\chi > 1,7$, то есть когда q/e (где q – заряд частицы, e – заряд электрона) становится больше $\pm 0,5$, вполне допустимо рассматривать эффективные заряды атомов как целочисленные, атомы – как ионы, а связь между ними считать ионной.

Впервые понятие ионной связи ввел в химию немецкий ученый В. Коссель (1916 г.). По его представлениям атом, образующий ионные связи, присоединяет или теряет столько электронов, сколько нужно для превращения его электронной оболочки в наиболее стабильную, т.е. в такую, какую имеет ближайший к нему в периодической системе инертный газ.

Рассмотрим образование ионной связи в хлориде натрия (NaCl) с позиций теории Косселя.

При взаимодействии металлического натрия с газообразным хлором происходит бурная реакция, в результате которой образуется хлорид натрия – вещество, состоящее из ионов Na^+ и Cl^- :



Соединение, полученное в результате этой реакции, сразу формируется в виде кристалла, т.е. ионы, образовавшие его, образуют правильную трехмерную структуру.

Образование ионов Na^+ из Na ионов Cl^- из Cl_2 , происходящее в этой реакции, указывает на то, что атом натрия теряет электрон, а

атом хлора этот электрон присоединяет. Для такого переноса электронов благоприятными являются условия, когда один атом имеет низкую энергию ионизации⁶, а второй – высокое сродство к электрону⁷. Каждый атом в результате отмеченной рекомбинации электронов приобретает «внешний октет». У иона натрия он состоит из конфигурации $2s^2 2p^6$, а у хлора – $3s^2 3p^6$.

Образование ионных соединений объясняется не только низкой энергией ионизации одних элементов и высоким сродством к электрону других, хотя эти характеристики, безусловно, играют важную роль, но еще и тем, что продукт взаимодействия более устойчив (обладает меньшей энергией), чем исходные соединения. Поэтому образование ионного вещества – всегда экзотермический процесс.

Устойчивость ионного соединения обуславливается «упаковкой» противоположно заряженных ионов внутри твердого кристалла.

Мера устойчивости ионного кристалла, обусловленная такой упаковкой, называется энергией кристаллической решетки.

Энергия кристаллической решетки – энергия, необходимая для полного разделения 1 моль твердого вещества на ионы, удаленные друг от друга на бесконечно большое расстояние:



Чтобы представить себе этот процесс, вообразим, что кристалл поваренной соли количеством 1 моль постепенно расширяется, расстояние между ионами увеличивается, пока не станет таким, когда заряды противоположно заряженных ионов не смогут взаимодействовать друг с другом. Для $\text{NaCl}_{(\text{тв})}$ энергия кристаллической решетки составляет 785 кДж/моль. Это очень большая энергия, и поэтому хлорид натрия – устойчивое соединение с высокой температурой плавления.

Большая часть энергии, придающая устойчивость кристаллической решетке, берется из сил взаимодействия между противоположно заряженными ионами.

Однако помимо этих сил в кристалле существуют силы отталкивания между ионами одинакового знака, а также силы взаимодействия между далеко расположенными ионами противоположного знака.

⁶ Энергия ионизации – энергия, необходимая для удаления одного моля электронов от одного моля атомов.

⁷ Сродство к электрону – энергетический эффект присоединения моля электронов к молю нейтральных атомов.

Равновесие всех этих сил (результат их суммирования) и есть энергия кристаллической решетки.

В чисто ионном соединении каждый ион, как электрический заряд, притягивает к себе, независимо от направления, неограниченное, вернее зависящее от зарядов и размеров определенное число противоположно заряженных ионов. Поэтому ионная связь в отличие от ковалентной является **ненаправленной** и **ненасыщенной**.

Количество противоионов, группирующихся вокруг некоторого иона, определяется их размерами и силами взаимного отталкивания. Устойчивость такой системы достигается в результате их определенной взаимной координации, причем такое координационное число никак не связано с зарядом центрального иона, а определяется соотношением размеров ионов (их радиусов) различного заряда.

Так, если соотношение радиусов лежит в пределах $0,41 \div 0,73$, ионы координируют в октаэдрической форме, при соотношении $0,73 \div 1,37$ – в кубической и так как в представленном примере каждый ион натрия окружен шестью ионами Cl^- (также и наоборот), расположенными, по отношению к нему, в вершинах октаэдра. В кристаллах CsCl каждый ион окружен восьмью противоположными ионами и упаковка кубическая (рис. 2.34).

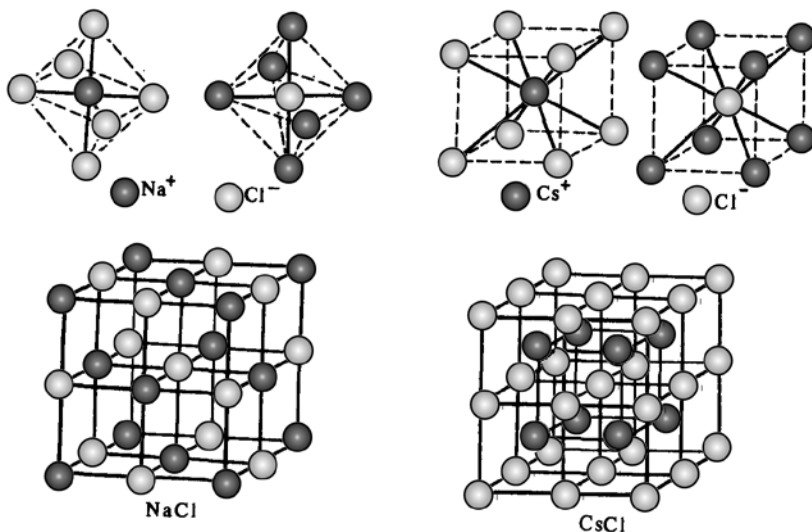


Рис. 2.34. Кристаллическая структура хлорида натрия и хлорида цезия

Следует подчеркнуть, что «молекулярное» состояние такого соединения, отвечающее привычным формулам, например NaCl , возможно только в сильно разряженном парообразном состоянии. В конденсированном состоянии у этого соединения нет отдельных молекул из-за электростатического притяжения противоположно заряженных ионов. Поэтому формулы ионных соединений (NaCl , CaCO_3 и т.п.) не отвечают истинному состоянию соединения, а показывают лишь мольное соотношение между противоположно заряженными ионами.

Основные требования при образовании соединений, которые состоят из ионов и в которых ионы удерживаются исключительно кулоновскими силами, заключаются в том, что катионы должны иметь относительно низкий потенциал ионизации, а атомы неметаллов или радикалы – достаточно высокое сродство к электрону. Кроме того, как говорилось выше, следует учитывать и другие факторы, прежде всего геометрические, и их следствие, энергию кристаллической решетки.

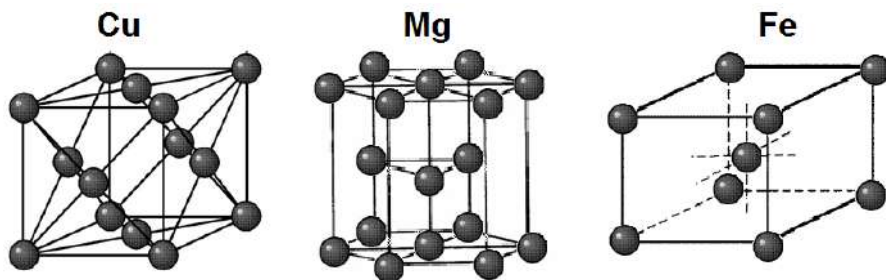
2.3 Металлическая связь

Металлы обладают рядом специфических свойств, отличающих их от других веществ: характерным блеском, высокой электропроводностью, зависящей от температуры, высокой теплопроводностью и пластичностью. Эти свойства тесно связаны с электронным строением атома и особенностями взаимодействия атомов в кристалле металла.

Электронное строение атома любого металла характеризуется наличием большого числа свободных орбиталей, как внешних, так и близких к ним по энергии, а также тем, что валентные электроны слабо связаны с атомами. Все это определяет химическую связь в металлах как особый вид связи – металлическую.

Атомы металла образуют плотноупакованную кристаллическую решетку (рис. 2.35), в которой каждый имеет большое количество ближайших соседей (от 8 до 12). Они связаны прочными связями, однако из-за незначительного количества валентных электронов они не могут образовать между собой обычные локализованные ковалентные связи.

Валентные атомные орбитали каждого атома металла перекрываются с орбиталями нескольких соседних атомов, и они, в свою очередь, перекрываются с орбиталями других атомов. Образуются молекулярные орбитали, а поскольку они образуются большим числом атомных орбиталей, их число также велико.



*Рис. 2.35. Типы кристаллических решеток металлов:
а – кубическая гранецентрированная, б – гексагональная,
в – кубическая объемноцентрированная*

Таким образом, взаимодействие всех валентных орбиталей атомов металла с валентными орбиталями соседних атомов приводит к образованию очень близких по энергии молекулярных орбиталей, де-локализованных по всей кристаллической решетке металла.

Близкая энергия орбиталей позволяет считать, что для внешних электронов каждого атома в кристалле образуется непрерывная зона разрешенных энергетических состояний, которую эти электроны и заполняют.

Электроны в металле можно рассматривать как «электронный газ», частично заполняющий некую «зону», которой являются обобществленные орбитали.

Такое незаполненное заселение разрешенных уровней электронами обуславливает свойства, присущие металлам. Валентным электронам требуется очень небольшая избыточная энергия, чтобы возбудиться и перейти на орбитали более высоких незанятых уровней.

При наличии любого источника возбуждения, например внешнего электрического поля или притока тепловой энергии, электроны возбуждаются, переходят на незанятые уровни и перемещаются по всей кристаллической решетке, что и приводит к высоким значениям электро- и теплопроводности металлов.

Конечно, приведенное описание электронного строения металлов крайне упрощено. Зонные структуры сложны, в решетках имеются дефекты и нерегулярности и т.п., но приведенных данных вполне достаточно, чтобы кратко охарактеризовать особенности металлической связи.

2.4 Межмолекулярные силы

Существование вещества в конденсированном состоянии означает, что между его частицами - атомами, молекулами и ионами - существуют силы притяжения.

Мы знаем, что газы возможно перевести в жидкое состояние, а жидкости – в твердое, а также возможны и обратные превращения. Хорошо известно, что благородные газы не объединяются в молекулы. Однако это не означает, что между их атомами не существует взаимодействия. Силы, способствующие существованию вещества в конденсированном состоянии, называют **межмолекулярными силами**, а их результат – **межмолекулярным взаимодействием**, в котором в ряде случаев участвуют не только молекулы, а и ионы, и атомы.

Все межмолекулярные силы имеют электростатическую природу и подчиняются закону Кулона, согласно которому разноименные заряды притягиваются, а одноименные отталкиваются.

Величины этих сил различны и варьируются в широком диапазоне. Как правило, они существенно уступают силам внутримолекулярного взаимодействия. Так, например, для испарения 1 моль жидкого HCl требуется 16 кДж, а на диссоциацию 1 моль HCl на атомы H и Cl – 431 кДж; энергия сублимации (возгонки) кристаллов Cl₂ составляет 25 кДж/моль, а энергия диссоциации молекул Cl₂ на атомы – 243 кДж/моль.

В то же время межмолекулярные расстояния существенно превосходят длину химической связи в молекуле, они составляют 0,4-0,5 нм.

Различают несколько типов межмолекулярного взаимодействия (табл. 2.6).

Разберем кратко каждое взаимодействие.

Диполь-дипольное взаимодействие (ориентационное) происходит между полярными молекулами.

Здесь кроме сил взаимодействия необходимо учитывать взаимную ориентацию диполя: взаимодействие возможно при ориентации диполей разнозаряженными концами.

Так как молекулы свободно передвигаются относительно друг друга, они могут ориентироваться как в благоприятном положении для взаимного притяжения, так и в столь же выгодном положении для отталкивания. Однако усреднение этих взаимодействий во времени показывает, что результирующим эффектом является притяжение, энер-

Таблица 2.6

Возможные межмолекулярные взаимодействия

Тип взаимодействия	Зависимость энергии взаимодействия		Примеры
	от дипольного момента (μ)	от расстояния (r)	
Диполь-дипольное (ориентационное)	μ^4	$1/r^6$	HCl – HCl
Диполь – индуцированный диполь (индукционное)	μ^2	$1/r^6$	H ₂ O – CO ₂
Дисперсионное	-	$1/r^6$	Ar – Ar C ₆ H ₆ – C ₆ H ₆

гия которого пропорциональна величине дипольных моментов (μ) в четвертой степени (μ^4) и обратно пропорциональна шестой степени расстояния между центрами диполей (r^6).

Диполь-дипольное взаимодействие в жидкости существенно лишь между полярными молекулами, находящимися в непосредственной близости.

Взаимодействие диполь – индуцированный диполь (индукционное) возникает между постоянными и наведенными диполями, возникающими при воздействии постоянного диполя на неполярную молекулу.

Энергия этого взаимодействия возрастает с увеличением поляризуемости молекул, т.е. способности молекулы к образованию диполя под действием электрического поля. Конечно, энергия индукционного взаимодействия значительно меньше энергии ориентационного взаимодействия (табл. 2.7).

Дисперсионные силы определяют взаимодействие в жидком состоянии неполярных молекул. Природу этих сил в 1930 г. установил немецкий физхимик Ф. Лондон.

Возникновение этих сил обусловлено флуктуацией электронной плотности, в результате которой возникают мгновенные диполи, которые в свою очередь индуцируют возникновение мгновенных диполей

Таблица 2.7

Вклад отдельных составляющих в энергию межмолекулярного взаимодействия

Вещество	Электрический момент диполя	Поляризуемость, $\text{м}^3 \cdot 10^{30}$	Энергия взаимодействия, кДж/моль			$T_{\text{кип}}, \text{К}$
			ориентационная	индукционная	дисперсионная	
H ₂	0	0,8	0	0	0,17	20,2
Ar	0	1,64	0	0	8,5	76
He	0	4,16	0	0	18,4	167
HCl	1,03	2,64	3,3	1,0	16,8	188
HBr	0,78	3,62	1,1	0,7	28,5	206
HI	0,38	5,42	0,6	0,3	60,6	238
NH ₃	1,52	2,23	13,3	1,5	14,7	239,6

соседних молекул (атомов). Появление и распад этих мгновенных диполей становится синхронным. В результате взаимодействия мгновенных диполей энергия системы понижается.

В качестве примера возьмем атом гелия. Это вещество наиболее трудно перевести в жидкое состояние (температура кипения жидкого гелия 4,2 К). В большой совокупности атомов гелия, среднее распределение электронного заряда относительно каждого ядра обладает сферической симметрией. Но электроны находятся в постоянном движении.

Предположим, что в некоторый момент времени электроны в одном атоме гелия несколько сместились от ядра и он приобрел мгновенный дипольный момент. Поскольку движение электронов в соседнем атоме синхронизировано с движением электронов в рассматриваемом атоме гелия, у соседнего атома также индуцируется дипольный момент. В результате между атомами и возникает притяжение, называемое **дисперсионным взаимодействием**.

Дисперсионные силы, в зависимости от расстояния между молекулярными центрами r изменяются по закону $1/r^6$ и, следовательно, могут проявляться лишь при очень близком расположении молекул друг относительно друга.

В табл. 2.8 представлен вклад отдельных составляющих в энергию межмолекулярного взаимодействия.

2.5 Водородная связь

Водородная связь – одна из важных разновидностей взаимодействия между полярными молекулами. Ее особенность определяется, прежде всего, особенностью строения атома водорода.

Атом водорода состоит из протона и электрона и не содержит нейтронов. Следовательно, когда электрон удаляется из атома или его плотность существенно смещается в сторону более электроотрицательного атома, то образуется практически чистый протон, т.е. в первом случае целочисленный, а во втором близкий к нему, положительный, ничем не экранированный заряд, распределенный по очень малой сфере (протон в тысячи раз меньше любого иона).

Кроме того, не имея электронов, катион водорода не отталкивается частицами, а способен только испытывать притяжение. Для того чтобы получить подобную частицу в молекуле, необходимо иметь рядом с атомом водорода значительно более электроотрицательный элемент, причем как можно меньших размеров.

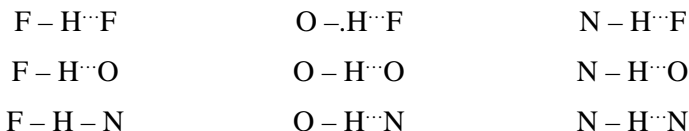
Этим условиям отвечают фтор и кислород, менее – азот и еще слабее влияет на водород хлор. Например, величина эффективного заряда на атоме водорода: для связи Н–О равна +0,33, а для связи Н–F равна + 0,5. Таким образом, в связях Н–F, Н–О наблюдается очень высокая полярность, причем водород находится на положительном конце диполя.

Но кроме наличия положительного заряда, атом водорода в таких полярных системах обладает и практически незаполненным электронным уровнем, причем энергия притяжения электрона ядром в атоме водорода равна минус 1300 кДж/моль.

Высокий положительный заряд одного конца диполя и высокий отрицательный заряд другого его конца позволяет таким молекулам сближаться на расстояния, близкие по величине к длинам химических связей (2 Å и менее) и в то же время каждый из водородов этих диполей способен взаимодействовать с неподеленной электронной парой атомов азота, кислорода или фтора, соседних молекул. Следовательно, кроме чисто электростатического взаимодействия двух диполей между ними возникает и частичная донорно – акцепторная связь.

Взаимодействие двух диполей, образованных водородом и атомами F, O, N называется **водородной связью**. Эта связь обозначается точками: $X - H \cdots Y$, где X и Y – атомы N, O или F соседних молекул.

При образовании такой связи молекулы располагаются определенным образом. Атом Н всегда находится на линии, соединяющей центры более электроотрицательных атомов, так как те обладают высокими одноименными зарядами и, естественно, взаимно отталкиваются, т.е. угол $X-H\cdots Y$ (X) равен 180° . Величина угла $H\cdots Y-H$ зависит от типа гибридизации орбиталей атома Y . В конкретных случаях могут образовываться водородные связи следующих типов:



Водородные связи определяют взаимное расположение молекул в веществе, находящемся в конденсированном состоянии.

В зависимости от числа атомов водорода, способных к образованию Н-связей и от их расположения в молекуле, в жидкостях и кристаллах существуют разнообразные по строению ассоциаты молекул, составляющие **надмолекулярную структуру** вещества.

Ассоциаты молекул, образованные Н-связью, зачастую сохраняются и в газообразном состоянии, например пары фтористого водорода имеют состав $(HF)_n$, где n достигает значения 4.

Образование межмолекулярных водородных связей приводит к существенному изменению свойств веществ: повышению вязкости, диэлектрической постоянной, температуры кипения и плавления и т.д. Например, аммиак, вода, фтороводород имеют аномально высокие температуры кипения (рис. 2.36).

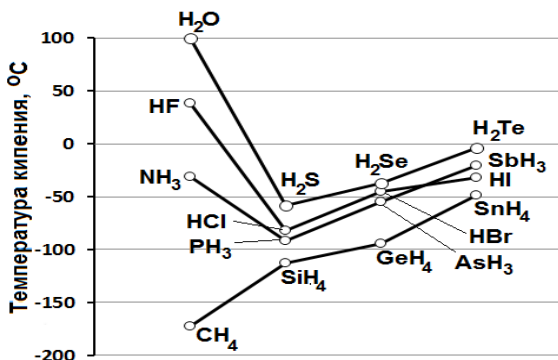


Рис. 2.36. Температуры кипения некоторых водородных соединений

Под влиянием водородных связей изменяются и химические свойства. Например, фтороводородная кислота – кислота слабая (в то время как другие галогеноводородные кислоты – кислоты сильные), так как атомы водорода связаны сразу с двумя атомами фтора, что препятствует их отщеплению. Эта одноосновная кислота способна образовывать кислые соли, например NaHF_2 .

По той же причине и многие карбоновые кислоты (например, муравьиная, уксусная) являются слабыми. Они образуют димеры (рис. 2.37) или более сложные конфигурации.

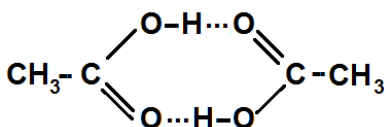


Рис. 2.37. Димер уксусной кислоты, образованный за счет водородных связей

Кроме межмолекулярного взаимодействия, водородная связь может быть и внутримолекулярной, что характерно для органических соединений. Примеры водородных связей у органических соединений: межмолекулярная у муравьиной и других карбоновых кислот, у спиртов и фенолов, а внутримолекулярная в салициловом альдегиде (связь между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода карбонильной группы одной и той же молекулы), в о-нитрофеноле (связь между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода нитрогруппы) (рис. 2.38). В отличие от о-нитрофенола, у п-нитрофенола из-за удаленности нитро- и гидроксильной групп водородная связь межмолекулярная.

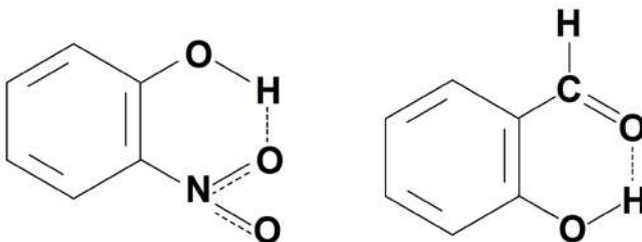
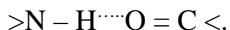


Рис. 2.38. Внутримолекулярные водородные связи в о-нитрофеноле и салициловом альдегиде

В молекулах белков и некоторых полимеров (например, нейлоне) структура полимерной цепочки определяется водородными связями типа



Величина энергии водородных связей обычно лежит в пределах от 4 – 5 кДж/моль до, примерно, 25 кДж/моль, т.е. существенно ниже энергий обычных химических связей, хотя в некоторых случаях, например в ионе, образованном в растворе фторводородной кислоты $[F - H \cdots F]^-$, энергия водородной связи близка к энергии химической связи и составляет (по различным источникам) $120 \div 155$ кДж/моль.

При образовании каждой молекулой двух Н-связей вещество может иметь линейную надмолекулярную структуру. При участии каждой молекулы в четырех водородных связях, как, например, в воде, образуются трехмерные структуры.

Если водородная связь возникает в результате электростатического взаимодействия между диполям связи $X - H$ и неподеленной парой электронов на атоме Y , то ее прочность должна возрастать по мере увеличения величины диполя связи при неизменном Y . Действительно, данная закономерность имеется:



Что же касается атома Y , то он, прежде всего, должен иметь неподеленную пару электронов, причем она не должна характеризоваться слишком диффузным распределением в пространстве, иначе связь прочной не получится. Этим объясняется почему водородная связь характерна для атомов небольших размеров (F, O и N) и не характерна для такого электроотрицательного элемента, как хлор.

В свою очередь, у этих атомов водородная связь будет тем прочнее, чем слабее электронная пара притягивается к собственному ядру (чем ниже энергия ионизации атома Y). Из трех перечисленных атомов лучшим донором электронной пары является азот и при заданной связи $X-H$ прочность водородной связи возрастает в ряду:



Если атомы X и Y одинаковы, то последовательность, с которой возрастает водородная связь, следующая:



Наиболее ярким представителем соединения с водородными связями является вода. Она обладает многими необычными свойствами, отличающими ее от других веществ, с близкими к ней молекулярными массами и полярностью. К числу этих свойств относятся высокие температуры плавления и кипения воды, большая теплоемкость, большая теплота испарения и исключительная способность растворять ионные вещества, а также молекулярные соединения, содержащие группы, способные образовывать водородные связи.

Все эти свойства объясняются существованием в воде того межмолекулярного взаимодействия, которое определяется термином **водородная связь**.

Известно, что плотность воды в твердом состоянии (плотность льда – 0,92 г/мл) меньше, чем в жидком состоянии. Поэтому лед плавает по поверхности воды, он покрывает поверхность водоемов и тем самым предохраняет от замерзания их низшие слои. Если бы плотность воды в твердом состоянии, как у подавляющего большинства известных веществ, была бы больше, чем в жидком состоянии, то образующийся на поверхности воды лед должен был бы опускаться на дно, что привело бы к полному замерзанию водоема. Такие условия привели бы к практически полному исчезновению всех форм жизни, существующих в воде.

Что же происходит с водой при замерзании? Водородные связи в жидкой воде образуют трехмерные надмолекулярные структуры, но эти образования имеют небольшие размеры и носят неупорядоченный характер. При замерзании воды энтропия понижается, и положение молекул упорядочивается. Образующаяся структура простирается во всех направлениях в пространстве, обеспечивая максимально возможное число водородных связей между молекулами H_2O . В то же время большая теплоемкость воды препятствует сильному распространению этого процесса в вертикальном направлении.

Поскольку структура льда (рис. 2.39) содержит большое число гексагональных пустот, она менее компактна и менее плотна, чем жидкая вода. Если увеличить давление, плотность льда возрастает.

В жидком состоянии, благодаря водородным связям, в воде остаются элементы структуры льда, образуя в ближнем порядке квазикристаллическую структуру.

Для большей части молекул жидкой воды сохраняется тетраэдрическое окружение со средним координационным числом близким к четырем.

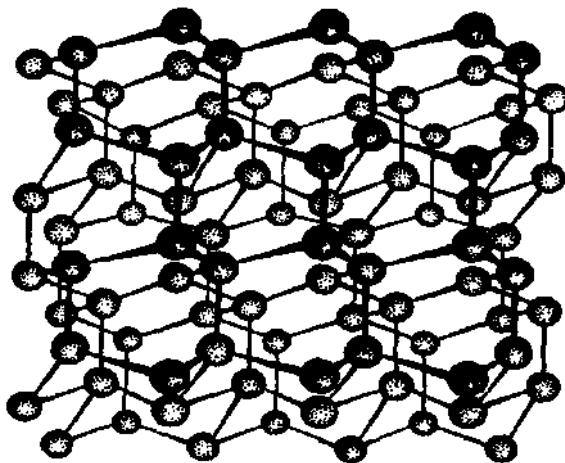


Рис. 2.39. Структура льда

Наличие элементов кристаллической структуры и большого дипольного момента молекул воды определяет высокое значение диэлектрической проницаемости воды, которая при 25°C равна 79,5. Это означает, что взаимодействие между заряженными частицами в воде примерно в 80 раз слабее, чем в вакууме, что и обеспечивает практически полную диссоциацию в ней ионных соединений.

Водородная связь проявляется почти повсеместно. Она проявляется не только в воде, но и в различных кристаллических веществах, полимерах, белках, живых организмах.

Водородная связь играет большую роль в процессах растворения, так как растворимость веществ зависит от их способности образовывать с растворителем водородные связи. Например, практически все соли образуют кристаллогидраты, в которых имеются водородные связи.

В белках спиральные полимерные структуры объединяются связями $N - H \cdots O$ (рис. 2.40, 2.41).

Двойные спирали нуклеиновых кислот соединяются межмолекулярными водородными связями $N - H \cdots N$ и $N - H \cdots O$ (рис. 2.42).

Энергия и длина водородной связи имеют промежуточное значение между энергией и длиной ковалентной связи и энергией и длиной вандерваальсовых сил (табл. 2.8).

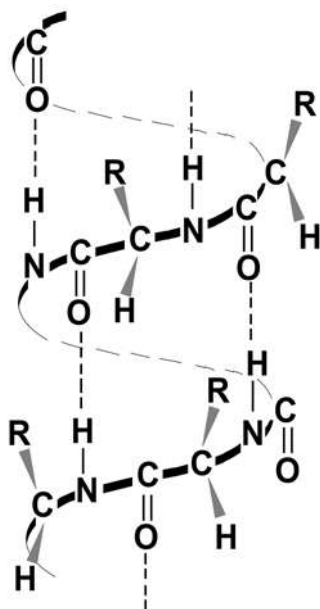


Рис. 2.40. Фрагмент α -спиральной конформации полипептидной цепи белка

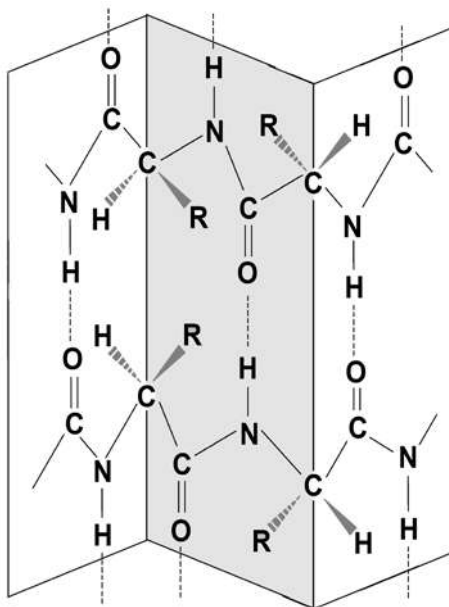


Рис. 2.41. Фрагмент β -спиральной конформации полипептидной цепи белка

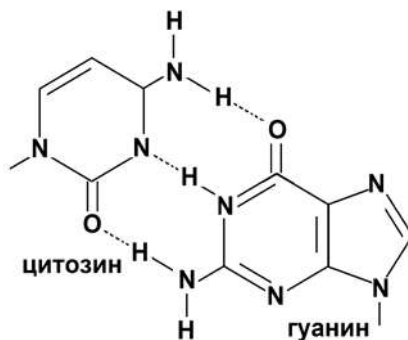
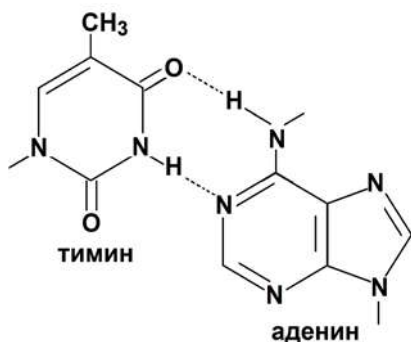


Рис. 2.42. Схема образования водородных связей в молекулах ДНК

Таблица 2.8

Энергии и длины ковалентной и водородной связей

Ковалентная связь	Энергия ковалентной связи, кДж/моль	Длина ковалентной связи, нм	Водородная связь	Энергия водородной связи, кДж/моль	Длина водородной связи, нм
H-F	556,28	0,092	H ... F ... H	25 – 42	0,14
H-O	462,8	0,096	H ... O ... H	13 – 21	0,177
H-N	390,8	0,101	H ... N ... H	8 – 21	0,228

2.6 Природа химической связи в комплексных соединениях

Комплексные соединения (или координационные соединения) - молекулы или ионы, которые образуются в результате присоединения к атому (или иону) – «**комплексообразователю**» нейтральных молекул или других ионов, называемых **лигандами**. Комплексные соединения очень многочисленны и разнообразны по своему строению и свойствам.

Образование, строение и свойства комплексных соединений можно объяснить на основе одного из следующих теоретических подходов: теории валентных связей, теории кристаллического поля, теории молекулярных орбиталей. Рассмотрим их подробнее.

2.6.1 Метод валентных связей

Перечислим основные положения метода МВС.

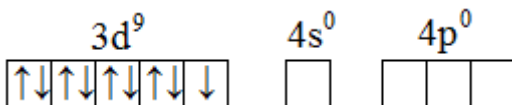
- Связь между лигандом и комплексообразователем ковалентная, образованная по донорно-акцепторному механизму. Лиганд предоставляет электронные пары, комплексообразователь – свободные орбитали. Мера прочности связи – степень перекрывания орбиталей.

- Орбитали центрального атома (комплексообразователя), участвующие в образовании связи, подвергаются гибридизации. Тип гибридизации определяется числом, природой и электронной структурой лиганда. Гибридизация электронных орбиталей комплексообразователя определяет геометрию комплекса.

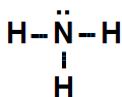
- Наряду с σ -связями могут возникать и π -связи, что ведет к упрочнению комплекса. Это происходит, если занятая электронами орбиталь центрального атома (комплексобразователя) перекрывается с вакантной орбиталью лиганда. Перераспределение электронной плотности в результате σ - и π -связывания происходит в противоположных направлениях: при возникновении σ -связи идет перенос на комплексобразователь, при π -связывании – от него к лиганду.

- Магнитные свойства, проявляемые комплексом, объясняются, исходя из заселенности орбиталей. При наличии неспаренных электронов комплекс парамагнитен, если электроны спарены – диамагнитен.

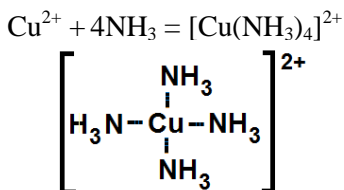
Рассмотрим образование химических связей в комплексном катионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. У комплексобразователя – иона Cu^{2+} на внешней оболочке имеются вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали. Поэтому можно записать, что ион Cu^{2+} имеет электронное строение $3d^9 4s^0 4p^0$:



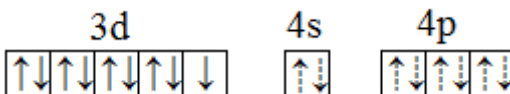
У атома азота в лиганде – молекуле аммиака NH_3 – имеется неподеленная пара электронов:



При их взаимодействии образуется комплексный ион по донорно-акцепторному механизму:

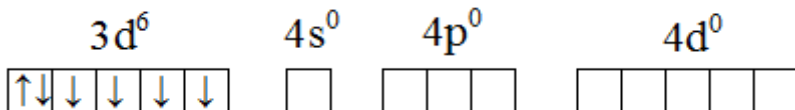


Обозначим электрон на орбиталях, занятых по донорно-акцепторному механизму, пунктирными стрелками. Тогда электронную конфигурацию комплексного иона можно представить в виде

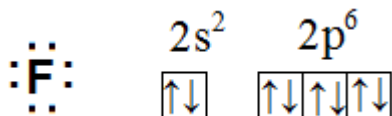


Как видно, в образовании связей участвуют одна s - и три p -орбитали, которые гибридизируются (sp^3), поэтому комплексный ион будет иметь тетраэдрическое строение.

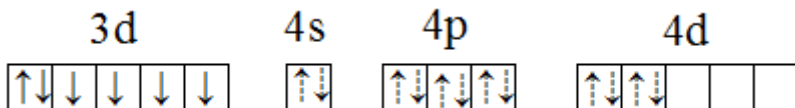
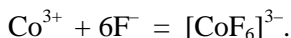
Рассмотрим образование химических связей в комплексном анионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$. У комплексообразователя – иона Co^{3+} на внешней оболочке имеются вакантные $4s$ -, $4p$ - и $4d$ -орбитали. Ион Co^{3+} имеет электронное строение $3d^6 4s^0 4p^0 4d^0$:



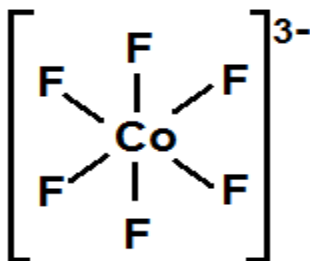
Лиганды – анионы фтора – имеют неподеленные пары электронов:



При взаимодействии F^- и Co^{3+} образуется комплексный ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$, в котором шесть лигандов F^- образуют шесть ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму:

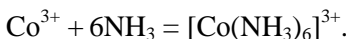


При образовании комплекса происходит sp^3d^2 -гибридизация, и он приобретает октаэдрическое строение

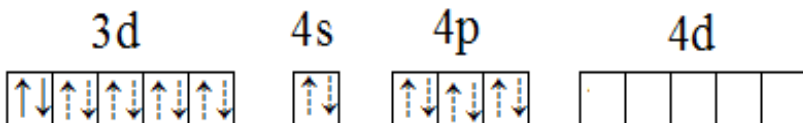


При образовании комплексов распределение электронов на *d*-орбиталях может оставаться тем же или меняться. Следует учитывать, что при образовании октаэдрических комплексов гибридизация может осуществляться либо с использованием внешних *nd*-орбиталей (как в CoF_6^{3-}), либо внутренних $(n - 1)d$ -орбиталей (пример – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$).

В комплексном катионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, как было показано выше, у комплексообразователя – иона Co^{3+} – имеются вакантные *4s*-, *4p*- и *4d*-орбитали; у атома азота в лиганде – молекуле аммиака NH_3 – есть неподеленная пара электронов.



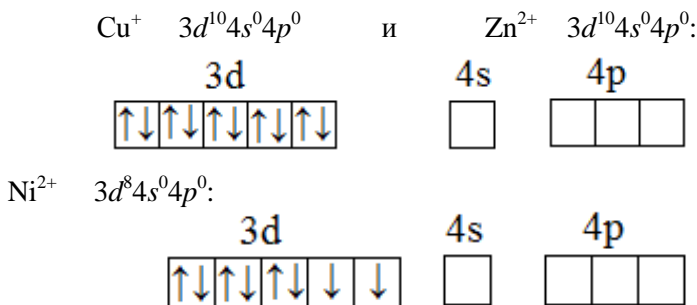
При образовании комплекса происходит d^2sp^3 -гибридизация:



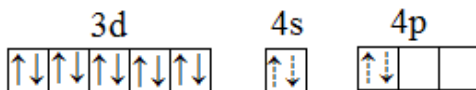
Если гибридизация внешняя, то связи более удаленные и менее плотные, степень перекрывания электронных облаков меньше, связь слабее, чем при внутренней гибридизации. Например, в комплексе CoF_6^{3-} замещение F^- идет легко, и комплекс более реакционноспособен, чем $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Рассмотрим еще несколько примеров строения комплексов в рамках МВС: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$.

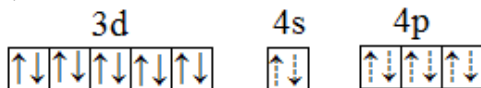
Напишем электронное строение ионов-комплексообразователей:



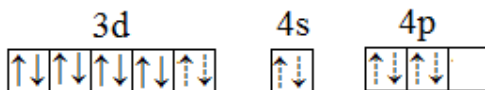
Напишем структуры комплексных соединений.



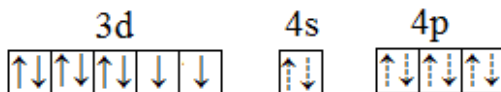
sp -гибридизация, структура линейная, комплекс диамагнитный, низкоспиновый.



sp^3 -гибридизация, тетраэдр, комплекс спинспаренный, диамагнитный, низкоспиновый.

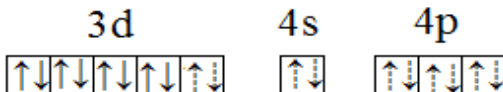
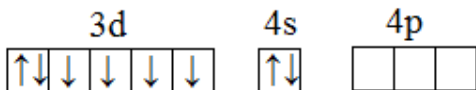


d -гибридизация, плоский квадрат, комплекс диамагнитный, низкоспиновый, внутриорбитальный.

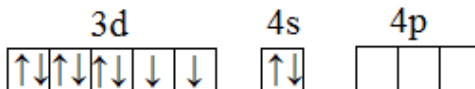


sp^3 -гибридизация, тетраэдр, комплекс высокоспиновый, парамагнитный.

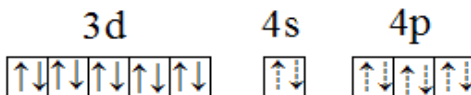
В рамках МВС можно объяснить и строение нейтральных комплексов, например, карбонильных: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.



Ni^0 :



$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$:



К недостаткам метода валентных связей можно отнести следующие.

- МВС пригоден для ограниченного круга веществ. С его помощью нельзя описать координационные соединения с многоцентровыми связями.

- Не объясняет и не предсказывает оптические координационные соединения, так как не учитывает возбужденное состояние.

- Не дает оценку энергий для различных структур комплексов. Поэтому МВС не может объяснить, почему комплексы некоторых металлов, построенные в форме квадрата, отличаются достаточной прочностью и не переходят в более симметричные тетраэдрические комплексы.

2.6.2 Теория кристаллического поля и поля лигандов

В теории кристаллического поля (ТКП) предполагается, что между лигандами и комплексообразователями происходит сложное электростатическое взаимодействие. Эта теория исходит из рассмотрения влияния окружающих центральный атом (ион) лигандов на энергетическое состояние его d-орбиталей.

Лиганды, располагающиеся вокруг центрального иона в вершинах правильных многогранников, представляют собой точечные заряды или диполи и создают вокруг центрального иона электростатическое поле, величина которого зависит от природы лиганда.

В зависимости от симметрии расположения лигандов, а значит, и от симметрии электростатического поля (кристаллического поля) меняется характер электростатического взаимодействия лигандов с d-электронами иона-комплексообразователя, т.е. возникает расщепление прежде вырожденных уровней.

Если лиганды являются полярными молекулами, то ближе всего к центральному атому находятся отрицательные концы их диполей. В этом случае (или если лиганды являются отрицательными ионами) вокруг центрального атома сосредотачиваются отрицательные заряды, причем их расположение определяется геометрией комплекса.

Ниже рассмотрим только октаэдрические комплексы.

В отсутствие внешних влияний пять $3d$ -орбиталей, отличающихся ориентацией в пространстве, имеют одинаковую энергию. Две из пяти орбиталей ориентированы вдоль осей координат: d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, а три – между осями: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} .

Если около центрального атома имеются шесть лигандов на трех осях координат, то электроны на орбиталях d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ отталкиваются от лигандов сильнее, чем электроны остальных трех орбиталей. Вследствие этого пять орбиталей разделяются на две группы. Энергия d -орбиталей, расположенных вдоль осей возрастает, а энергия d -орбиталей, направленных между осями уменьшается, т.е. происходит расщепление d -подуровня на некую разность – Δ , назовем ее **параметр расщепления энергии** (рис. 2.43).

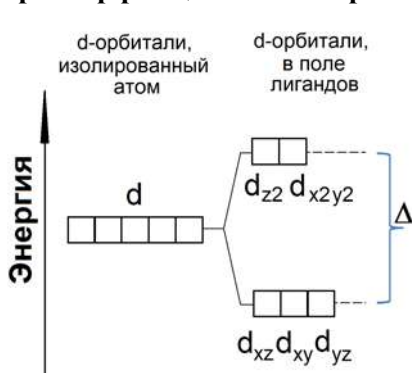


Рис. 2.43. Энергия d -орбиталей в изолированном атоме и в поле лигандов

Если эта разность мала («слабое поле»), то потеря энергии при переходе двух электронов на более высокие d -орбитали с избытком компенсируется выигрышем в стабильности за счет того, что каждый электрон занимает орбиталь поодиночке (правило Хунда).

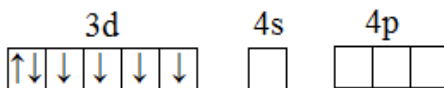
Однако, если разница энергий достаточно велика («сильное поле»), энергия комплекса ниже, когда наибольшее возможное количество электронов размещается на нижних орбиталях, хотя ради этого и приходится приносить в жертву выигрыш энергии за счет сохранения неспаренных электронов.

По влиянию на величину параметра расщепления энергии лиганды располагаются в ряд, получивший название **спектрохимического**:

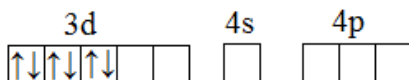


Согласно этому ряду влияние лигандов на центральный атом (комплексобразователь) возрастает в ряду слева направо: лиганды, расположенные справа, наиболее сильно влияют на комплексобразователь.

Рассмотрим пример влияния сильного поля лигандов CN^- на d -орбитали иона Fe^{2+} . В октаэдрическом поле лигандов CN^- электроны с $3d_{z^2}$ и $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей иона Fe^{2+} переходят на орбитали $3d_{xy}$ и $3d_{yz}$ с более низким уровнем энергии, и электронная конфигурация иона Fe^{2+}



перестраивается в конфигурацию



При взаимодействии комплексобразователя и лиганда происходит sp^3d^2 -гибридизация и образуется комплексный анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, который имеет октаэдрическую структуру. В этом комплексе нет неспаренных электронов, поэтому его называют **низкоспиновым**, он диамагнитен.

В комплексе $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (H_2O – лиганд слабого поля) у ионов Fe^{2+} не происходит расщепления d -подуровня и $3d$ -электроны остаются неспаренными. Такой комплекс называют **высокоспиновым**, он парамагнитен.

Аналогичная картина распределения $3d$ -электронов иона Co^{3+} при образовании октаэдрических комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

На рис. 2.44 представлено распределение d -электронов в сильном поле (лиганд – NH_3) и слабом поле (лиганд – F^-).

По характеру распределения электронов по орбиталям комплексный ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ является высокоспиновым, а ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ низкоспиновым.

В табл. 2.9 представлены заполнения орбиталей с высокой энергией d_e (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$) и низкой энергией d_γ (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), в слабом и сильном полях.

Высокоспиновые комплексы, как правило, менее прочные, чем низкоспиновые.

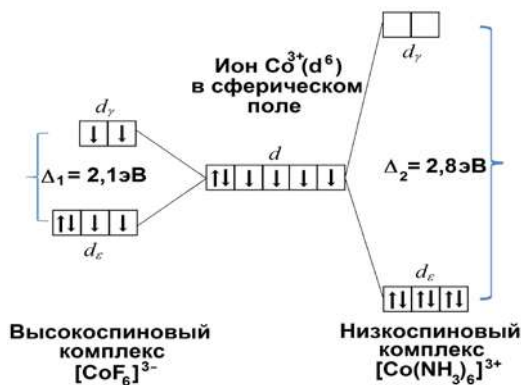


Рис. 2.44. Распределение d -электронов иона Co^{3+} в октаэдрических комплексах $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Таблица 2.9

Заполнение d_e и d_γ -орбиталей иона-комплексобразователя в слабом и сильном октаэдрическом поле лигандов

Число электронов	Слабое поле		Сильное поле	
	d_e	d_γ	d_e	d_γ
1	$\uparrow \square \square$	$\square \square$	$\uparrow \square \square$	$\square \square$
2	$\uparrow \uparrow \square$	$\square \square$	$\uparrow \uparrow \square$	$\square \square$
3	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\square \square$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\square \square$
4	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \square$	$\downarrow \uparrow \uparrow$	$\square \square$
5	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow$	$\downarrow \downarrow \uparrow$	$\square \square$
6	$\downarrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow$	$\downarrow \downarrow \downarrow$	$\square \square$
7	$\downarrow \downarrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow$	$\downarrow \downarrow \downarrow$	$\uparrow \square$
8	$\downarrow \downarrow \downarrow$	$\uparrow \uparrow$	$\downarrow \downarrow \downarrow$	$\uparrow \uparrow$
9	$\downarrow \downarrow \downarrow$	$\downarrow \uparrow$	$\downarrow \downarrow \downarrow$	$\downarrow \uparrow$
10	$\downarrow \downarrow \downarrow$	$\downarrow \downarrow$	$\downarrow \downarrow \downarrow$	$\downarrow \downarrow$

При дальнейшем развитии теории кристаллического поля к электростатическим представлениям были добавлены идеи о перекрывании орбиталей. Такая теория получила название теории поля лигандов. Эта теория применима к комплексам переходных металлов.

Теории кристаллического поля и поля лигандов оказались весьма полезными при рассмотрении корреляций между свойствами комплексов переходных металлов, например, легкостью образования комплексов и их стабильностью, реакционной способностью, спектрами поглощения, магнитными свойствами и другими свойствами комплексов.

Однако эти теории неприменимы к комплексам *s*- и *p*-элементов, с позиций этих методов нельзя описать преимущественно ковалентные и кратные связи.

В таких случаях необходимо полное рассмотрение молекулярных орбиталей.

2.6.3 Метод молекулярных орбиталей

Невозможность достаточно полного описания свойств комплексов на основе теории валентных связей и теории кристаллического поля предопределяется тем, что одна (МВС) исходит из представлений о природе связи в комплексах как чисто ковалентной, а другая (ТКП) – чисто ионной. Оба эти недостатка преодолены в теории молекулярных орбиталей.

Метод молекулярных орбиталей (ММО) – квантовомеханический метод, учитывающий детально структуру комплексообразователя и лиганда.

С точки зрения ММО комплекс рассматривается как единая квантовомеханическая система, в которой отдельные атомы и молекулы теряют свою индивидуальность.

Теория основывается на представлении, что комплексообразование происходит в результате возникновения молекулярных орбиталей, каждая из которых простирается на все ядра системы.

Принимают, что связи, а следовательно, и молекулярные орбитали, образуются электронами внешних оболочек (валентными электронами).

Валентные электроны системы располагаются на многоцентровых молекулярных орбиталях (МО), охватывающих ядра комплексообразователя и всех лигандов, входящих в состав комплекса.

Для построения молекулярных орбиталей используют атомные орбитали (АО) комплекссообразователя и лигандов.

Различают связывающие молекулярные орбитали (более устойчивые по сравнению с исходными взаимодействующими атомными орбиталями), разрыхляющие молекулярные орбитали (менее устойчивые, чем исходные атомные орбитали), несвязывающие молекулярные орбитали (если орбитали комплекссообразователя и лигандов почти не перекрываются), электронное состояние которых не изменяется по сравнению со свободным ионом.

Таким образом, при образовании молекулярных орбиталей могут взаимодействовать не любые атомные орбитали, а только те, которые обладают одинаковыми свойствами симметрии.

Решение такой задачи математическими методами сложно, поэтому метод МО являются приближенным.

Рассмотрим сказанное выше на примерах октаэдрических комплексов: $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

На рис. 2.45 и 2.46 приведены энергетические диаграммы орбиталей октаэдрических комплексов $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Различие в характере распределения электронов на π_d - и σ_d^{pazp} -орбиталях зависит от величины параметра расщепления энергии Δ (см. спектроскопический ряд).

Вследствие симметричного распределения электронной плотности наиболее устойчивы октаэдрические комплексы, у которых все три π_d -орбитали заполнены по одному или по два электрона, что соответствует конфигурации $(\sigma^{ce})^{12} (\pi_d)^3$ или $(\sigma^{ce})^{12} (\pi_d)^6$.

При низком значении Δ устойчивы также октаэдрические комплексы с конфигурацией $(\sigma^{ce})^{12} (\pi_d)^3 (\sigma^{pazp})^2$.

Очевидно, что ММО наиболее универсален, так как наряду с теорией молекулярных орбиталей, включает в себя и идеи метода валентных связей, и теории кристаллического поля и поля лигандов.

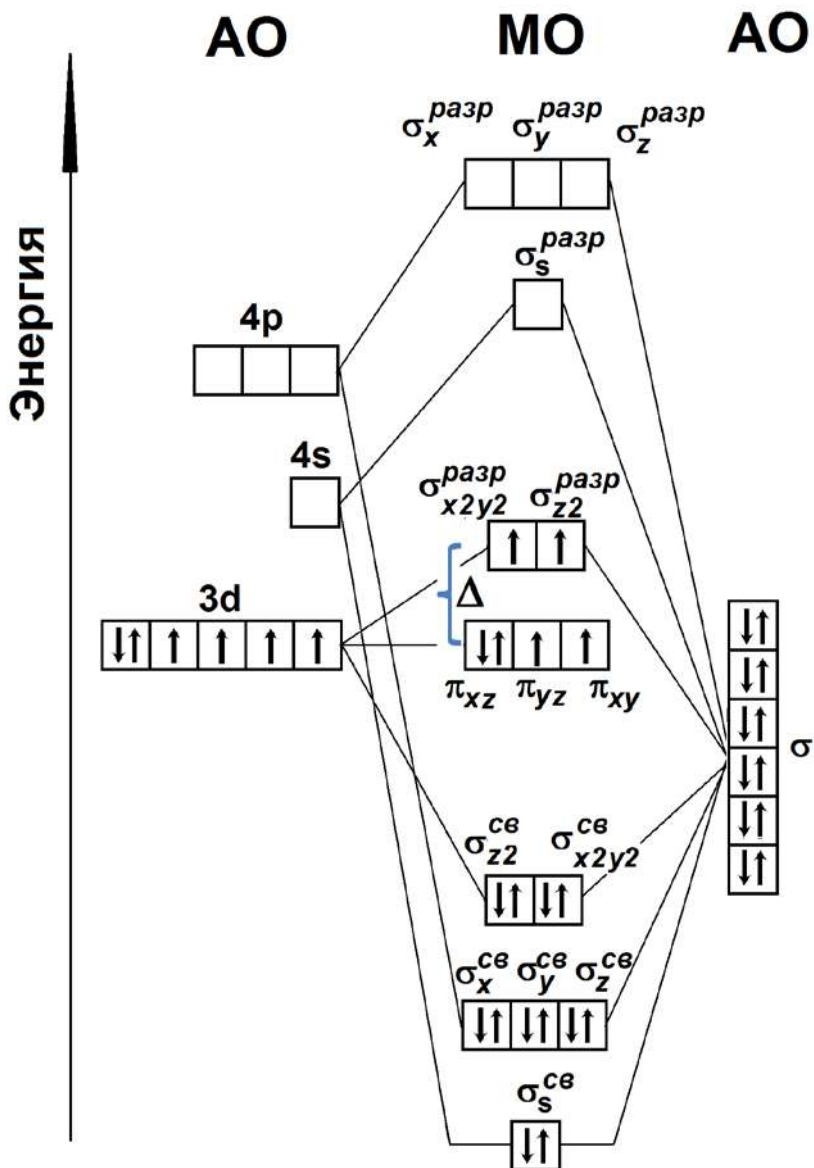


Рис. 2.45. Энергетическая диаграмма орбиталей высокоспинового комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$

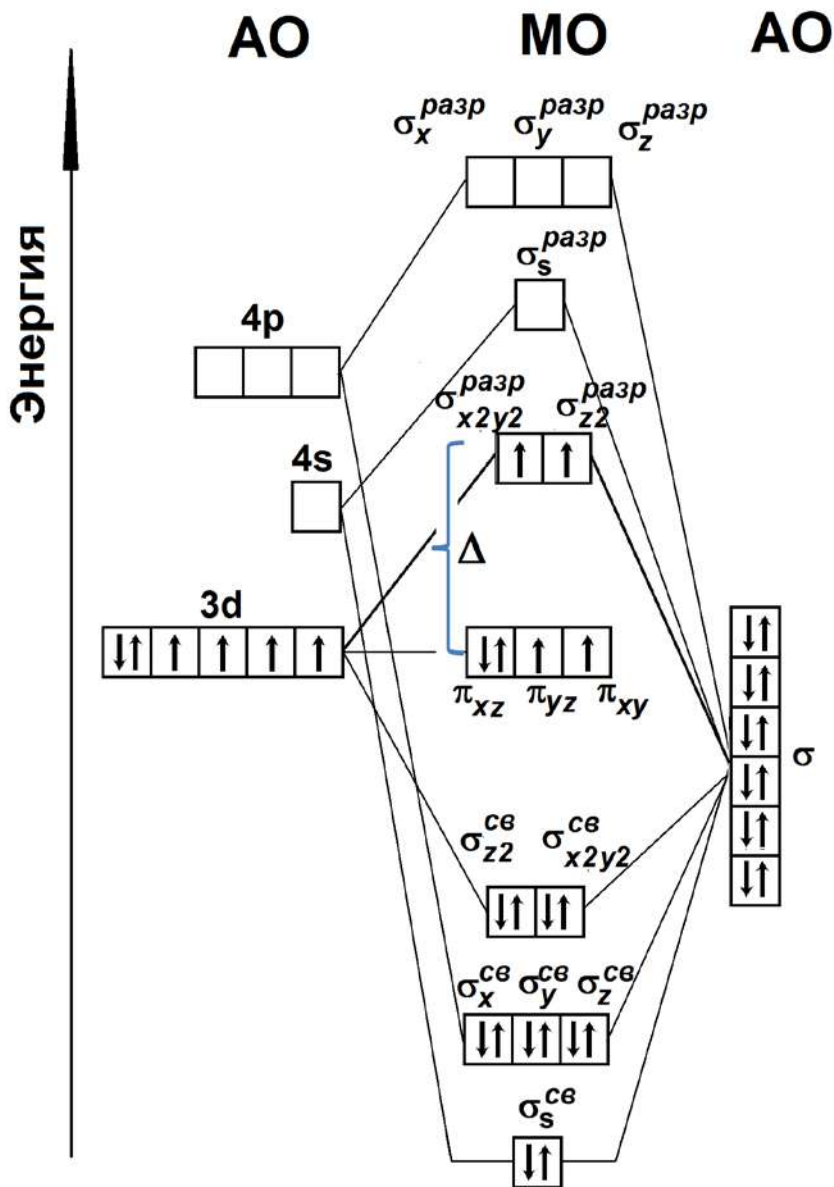


Рис. 2.46. Энергетическая диаграмма орбиталей низкоспинового комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

2.7 Взаимодействия в супрамолекулярных системах

Супрамолекулярная химия (по определению Ж.-М. Лена) – это «химия молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей».

Понятие **супрамолекулярная система** включает в себя все типы молекулярных ансамблей, образованных за счет межмолекулярных взаимодействий, такие как комплексы «гость – хозяин», мицеллы, липосомы, коллоиды, жидкие кристаллы, молекулярные кристаллы, агрегаты красителей и т. д.

Минимальной по составу супрамолекулярной системой является комплекс из двух молекул.

Частицы, которые вступают во взаимодействие друг с другом при образовании супрамолекулы, делятся на **рецепторы** (лиганды) и **субстраты**. Субстратом в супрамолекулярной химии принято называть меньший по размеру компонент, вступающий в связь. Иногда рецептор называют «хозяином», а субстрат – «гостем».

На рис. 2.47 представлены наиболее известные рецепторы.

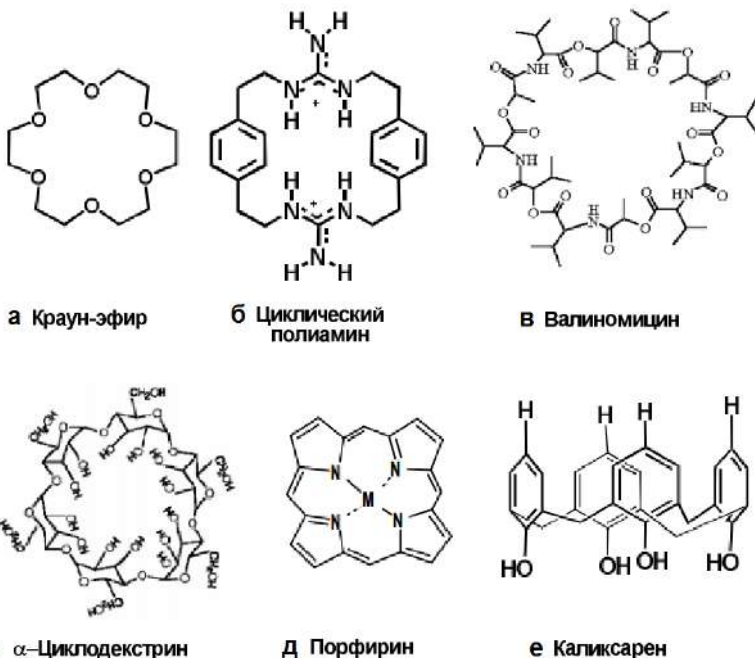


Рис. 2.47. Схемы наиболее известных молекул-рецепторов

Это краун-соединения – циклические полиэфиры (рис. 2.47а), в которых связывающими центрами являются атомы кислорода. В циклических полиаминах (рис. 2.47б) центрами координации молекулы субстрата (или «гостя») являются атомы азота. В молекуле валиномицина (рис. 2.47в) активными центрами для связывания катионов калия являются атомы кислорода карбонильных групп. Молекулы α -циклодекстрина и каликсарена (рис. 2.47г, д) отличаются способностью связывать органические молекулы, располагая их внутри гидрофобной полости. В центре молекулы порфирина (рис. 2.47е) могут прочно удерживаться такие катионы металла, как цинк (II), кадмий (II) или рутений (II). Через координацию с центральным атомом металла

может происходить ассоциация других органических молекул.

В качестве «молекул-гостей» или субстратов могут выступать катионы металлов, аммония, органические молекулы. Даже такая огромная молекула, как фуллерен, способна координироваться с каликсареном (рис. 2.48).

Если молекулы содержат подходящие функциональные группы, например аминогруппы, карбоксильные, карбонильные группы, то может

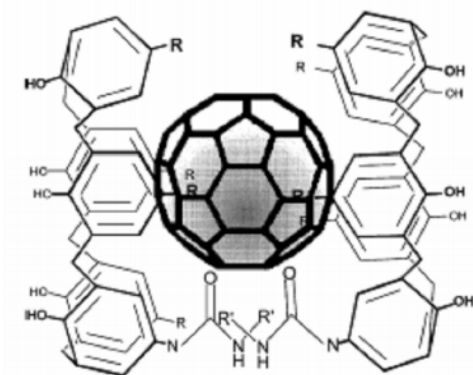


Рис. 2.48. Схема комплекса каликсарена с молекулой фуллерена

происходить их ассоциация. Известно образование комплексов между органическими молекулами (субстраты или «гости») и белками (рецепторы или «хозяева»). Этот процесс называется **интеркаляцией**.

Супрамолекулярные системы являются продуктом самосборки. Термин **самосборка** (англ. *self-assembly*) используется для описания процессов, в которых неорганизованные системы, благодаря специфическому взаимодействию компонентов систем, приходят к упорядоченному состоянию. Самосборка бывает статической и динамической.

Статическая самосборка приводит к состоянию равновесия (или приближается к ней) организующейся системы, уменьшая ее свободную энергию.

Динамическая самосборка (или самоорганизация) – спонтанная и обратимая организация молекулярных единиц в упорядоченную структуру с помощью нековалентных взаимодействий. Спонтанность означает, что взаимодействия, ответственные за образование самосборанной системы, проявляются в локальных масштабах, другими словами, наноструктура (ансамбль атомов или молекул, который хотя бы в одном измерении имеет размер менее 100 нм и структурно различим от окружения) строит саму себя.

Образование супрамолекулярных ансамблей является самопроизвольным процессом. В соответствии с законами термодинамики самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к понижению функции Гиббса ΔG^8 системы.

Из этого принципа следует, что главной движущей силой самосборки служит стремление химических систем к понижению ΔG :

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0,$$

значит,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

При самосборке энтропия системы уменьшается ($\Delta S < 0$). Реакция будет идти самопроизвольно при условии, что $\Delta H > T\Delta S$. Это означает, что самосборка сопровождается высвобождением энергии. Небольшое количество стабилизирующей энергии, выделяющейся при одном таком взаимодействии, объединяется с энергией всех других малых взаимодействий (суммарность), что приводит к значительной энергии связывания, а следовательно, и к стабильности системы.

В супрамолекулярной химии продукты самоорганизации имеют свои названия. Первыми названиями были «клатраты» (когда «молекулы-хозяева» координируют субстрат во внутримолекулярных полостях), «кавитаты» («молекулы-хозяева» координируют субстрат в межмолекулярных полостях). В настоящее время наиболее часто используются такие названия, как соединения включения, комплексы, ассоциаты, соединения типа «гость-хозяин», супрамолекулярные ан-

⁸ Термодинамическая функция Гиббса G используется в наиболее удобной с практической точки зрения закрытой (то есть не обменивающейся веществом с окружающей средой) изобарно-изотермической системе. Функция Гиббса равна разности энтальпии H и произведения температуры T на энтропию S : $G = H - TS$. Если процесс протекает самопроизвольно, то значение функции Гиббса уменьшается, $\Delta G \leq 0$.

самбли. На рис. 2.49 приведены основные типы комплексов, которые могут образовываться между лигандом и субстратом.



Рис. 2.49. Типы комплексов лиганд-субстрат

Образование того или иного комплекса определяется соотношением размеров лиганда и субстрата, а также природой и структурой координирующего центра.

Супрамолекулярная химия изучает образование надмолекулярных систем путем нековалентных, межмолекулярных связываний (взаимодействий).

Все межмолекулярные связи отличаются небольшими энергиями образования. Образование нековалентных связей проявляется в увеличении температур плавления или кипения по сравнению с мономерной исходной молекулой, поскольку необходимы затраты энергии на разрушение межмолекулярных связей. Все нековалентные взаимодействия слабее ковалентных, но большое число связей между взаимодействующими компонентами способствует образованию супрамолекулярных ансамблей с высокой устойчивостью. Нековалентные взаимодействия слабы индивидуально, но сильны коллективно. Природа супрамолекулярных взаимодействий разнообразна и при анализе супрамолекулярной системы очень важно учитывать все эти виды взаимодействий. Наиболее важные из них:

- ион-ионные взаимодействия ($100 \div 350$ кДж/моль);
- ион-дипольные взаимодействия ($50 \div 200$ кДж/моль);
- диполь-дипольные взаимодействия ($5 \div 50$ кДж/моль);
- водородная связь ($12 \div 30$ кДж/моль);
- катион- π -взаимодействия ($5 \div 80$ кДж/моль);
- π - π -стэкинг-взаимодействия ($0 \div 50$ кДж/моль);
- силы Ван-дер-Ваальса (ВДВ) ($0,4 \div 4$ кДж/моль);
- гидрофобные эффекты (< 40 кДж/моль);
- электростатические взаимодействия (~ 20 кДж/моль).

Ион-ионные взаимодействия характерны при наличии в системе противоположно заряженных ионов и наблюдается не только для веществ с ионной кристаллической решеткой (например, NaCl, рис. 2.34), но также в белках и нуклеиновых кислотах. В белках ионизированные группы $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{COO}^-$ взаимодействуют между собой. Карбоксильные группы $-\text{COO}^-$ белков и фосфатные группы $(\text{RO})_2\text{POO}^-$ нуклеиновых кислот взаимодействуют с катионами металлов.

Сила ион-ионного взаимодействия ($100 \div 350$ кДж/моль) сравнима с силой ковалентной связи, а в некоторых случаях даже превышает ее. Характеризуется силой притяжения и отталкивания, обладает направленностью, большим радиусом действия, сильно зависит от диэлектрической проницаемости среды.

Энергия ион-ионного взаимодействия (E_{i-i}) может быть рассчитана по формуле

$$E_{i-i} = (kz_1z_2e^2)/(\epsilon r),$$

где $k = 1/4\pi\epsilon_0$ – кулоновская константа, $k = 9 \cdot 10^9 \text{ Нм}^2/\text{Кл}^2$; e – элементарный заряд, $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$; z_1 и z_2 – зарядовые числа

ионов; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды; r – расстояние между ионами.

Энергия взаимодействия ион-ион падает со скоростью, обратно пропорциональной r . Из этого следует, что этот тип взаимодействия очень большой дальности.

Ион-дипольные взаимодействия наблюдаются между ионами и полярными молекулами или полярными группами, обладающими постоянным дипольным моментом, пример: гидраты натрия, которые рассматриваются как аквакомплексы, или Na^+ краун-эфирные комплексы (рис. 2.50).

Когда ион взаимодействует с диполем, то к нему притягивается полюс диполя, несущий заряд, противоположный по знаку заряду иона. Энергия ион-дипольных взаимодействий (E_{i-d}) зависит от заряда иона (Q), дипольного момента постоянного диполя (u) и расстояния между центром иона и серединой диполя (r):

$$E_{i-d} = -kQu/(er^2).$$

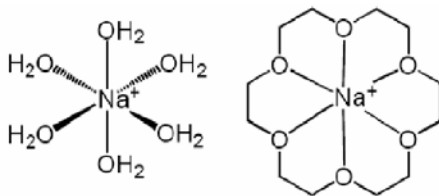


Рис. 2.50. Примеры супрамолекулярных структур с ион-дипольным взаимодействием

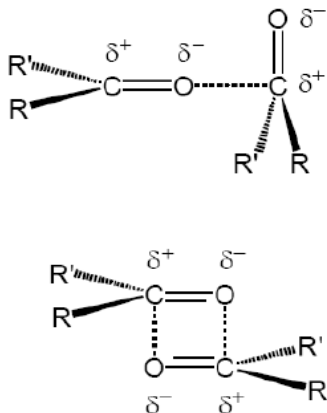


Рис. 2.51 – Диполь-дипольное взаимодействие в карбонильных соединениях

Полярные молекулы взаимно ориентируются таким образом, что отрицательный полюс одного диполя располагается вблизи положительного полюса другого диполя, что обеспечивает их взаимное притяжение. В результате ориентационного взаимодействия диполи устанавливаются в линию разноименными полюсами друг к другу или ориентируются антипараллельно (рис. 2.51).

Ориентационное взаимодействие существует только между полярными молекулами, находящимися в непосредственной близости друг к другу, причем энергия этого взаимодействия очень сильно зависит от величины дипольного момента. Так, температура кипения органических жидкостей с приблизительно одинаковой молекулярной массой сильно возрастает при увеличении дипольного момента.

Водородная связь является специфической разновидностью межмолекулярных взаимодействий. Водородная связь возникает между атомом водорода одной молекулы и электроотрицательным атомом другой молекулы, содержащим неподеленную электронную пару. Напомним, что данная связь возникает в тех случаях, когда атом водорода связан в первой молекуле ковалентной связью с сильно электроотрицательным атомом, что создает на атоме водорода частичный положительный заряд. Поэтому водородная связь свойственна для соединений, содержащих сильнополярные ковалентные связи: N–H, O–H, H–F.

Следовательно ион-дипольное взаимодействие, так же как и ион-ионное, может приводить к возникновению ковалентной связи между реагирующими частицами, но значительно слабее ион-ионных взаимодействий. Именно эти два вида взаимодействий часто лежат в основе образования ассоциатов: фермент-кофермент, фермент-субстрат и антиген-антитело, играющих важную роль в жизнедеятельности организмов.

Диполь-дипольное, или ориентационное, взаимодействие наблюдается между полярными молекулами, обладающими постоянным дипольным моментом.

Например, в молекуле воды связи О–Н сильно полярны, при этом на атомах водорода имеется частичный положительный заряд δ^+ , а на атоме кислорода – отрицательный δ^- и две неподеленные электронные пары. Это приводит к образованию четырех водородных связей с соседними молекулами. В итоге молекулы воды образуют межмолекулярные супрамолекулярные ассоциаты, обладающие трехмерной сетчатой структурой. Водородная связь схематично изображается пунктиром (см. рис. 2.37, 2.38).

Энергия водородной связи меньше, чем ковалентной, ионной или металлической, но больше, чем энергия вандерваальсовых взаимодействий. В соответствии с электроотрицательностью элементов наиболее сильные водородные связи образуются с участием атома фтора, более слабые – с участием атома кислорода, еще более слабые – с участием атома азота. Длина водородной связи составляет 220÷350 нм. Соединения с внутримолекулярной водородной связью, как правило, имеют пониженные температуры плавления и кипения и меньшую вязкость в жидком состоянии, так как их молекулы меньше ассоциированы с соседними молекулами.

Молекулы белков, нуклеиновых кислот и полисахаридов содержат много протонодонорных и протоно-акцепторных групп, склонных к образованию множества водородных мостиков между отдельными участками одной молекулы или между разными молекулами. В результате макромолекулы этих биополимеров приобретают определенную пространственную структуру, обеспечивающую их биологические функции (см. рис. 2.40, 2.41, 2.38).

Носителем наследственной информации является **дезоксирибонуклеиновая кислота** или ДНК. Молекулы ДНК состоят из двух антипараллельных цепей с комплементарной⁹ последовательностью нуклеотидов. **Нуклеотиды (азотистые основания)** – это ароматические гетероциклические соединения. Природа использует в ДНК четыре типа нуклеотидов: аденин (обозначается А), гуанин (Г или G), цитозин (Ц или C) и тимин (Т). Цепи ДНК образуют двойную правозакрученную спираль, причем на один виток спирали приходится примерно 10 пар нуклеотидов. Снаружи спирали расположен пентозофосфатный остов, а все основания цепей ДНК находятся внутри (рис. 2.52).

⁹ *Комплементарность – в биохимии – взаимное соответствие химического строения двух макромолекул, обеспечивающее их взаимодействие.*

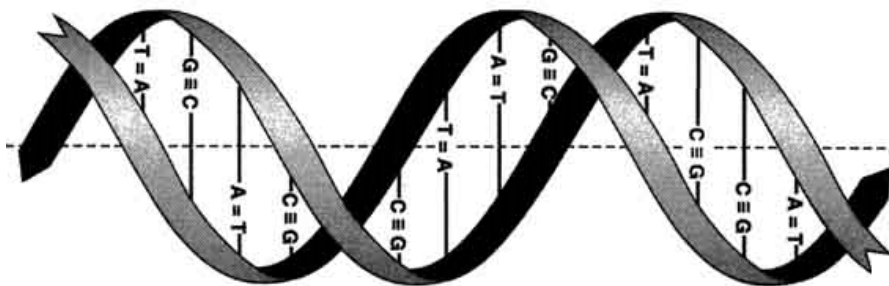


Рис. 2.51 – Двойная спираль ДНК

Между комплементарными нуклеотидами существуют водородные связи: две связи между А и Т и три – между G и C (рис. 2.51, 2.52), за счёт чего цепи удерживаются друг относительно друга. Водородные связи при других сочетаниях оснований в паре возможны, но они значительно слабее. Комплементарные основания уложены в стопку в сердцевине спирали. Между основаниями двухцепочечной молекулы в стопке возникают гидрофобные взаимодействия, стабилизирующие двойную спираль.

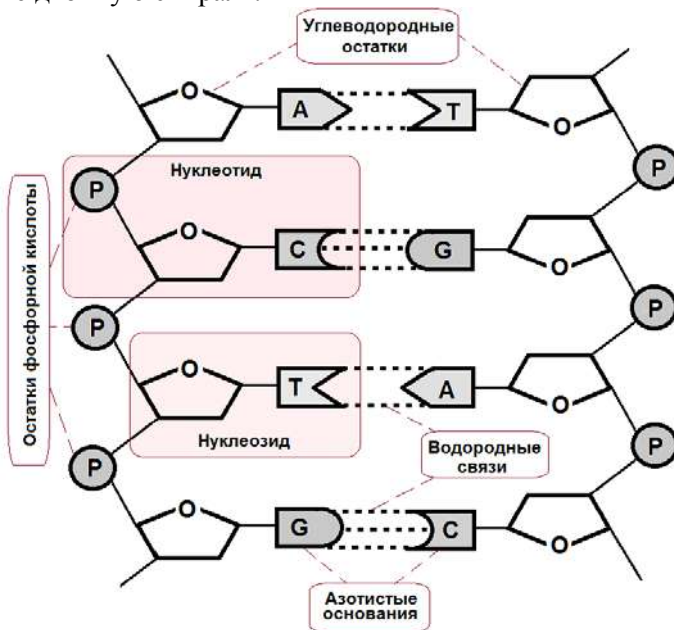


Рис. 2.52. Комплементарность цепей ДНК

Относительно низкая энергия водородной связи позволяет ей легко разрушаться и восстанавливаться при обычных условиях. Именно это обуславливает огромную роль, которую играет водородная связь в биологических супрамолекулярных системах. Образованием или разрушением водородных связей на тех или иных стадиях сопровождаются почти все биохимические процессы.

На рис. 2.53 представлен комплекс гетероароматического лиганда, образованный за счет водородных связей. Молекула мочевины в этом комплексе является «гостем» и прочно удерживается гетероароматическим лигандом («хозяином»). Нужно отметить, что размер координирующей полости лиганда хорошо подходит размеру молекулы «гостя».

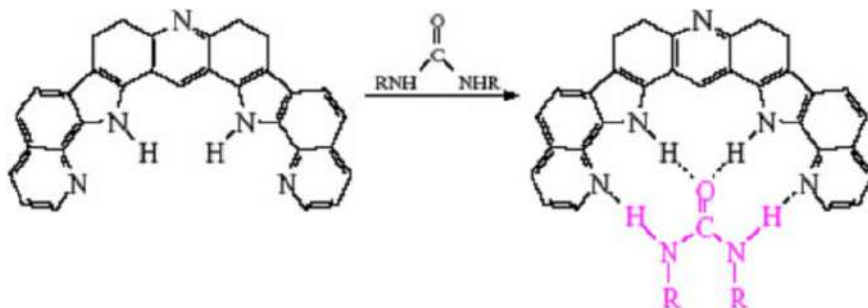


Рис. 2.53. Схема образования комплекса гетероароматического лиганда с мочевиной за счёт водородных связей

Катион- π -взаимодействия наблюдаются в комплексах переходных металлов, таких как ферроцен $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (рис. 2.54). Это очень слабый вид взаимодействия.

Еще одной из разновидностей межмолекулярных взаимодействий, различаемых в супрамолекулярной системе, является **π - π -стэкинг** взаимодействие.

Такой вид электростатического взаимодействия часто наблюдается между ароматическими кольцами, когда одно из них относительно богато электронами, а другое – испытывает их недостаток.

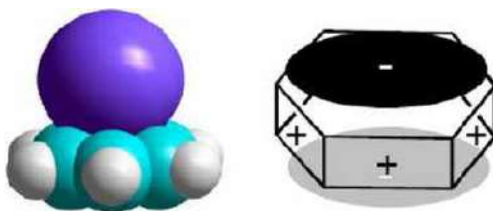


Рис. 2.54. Катион- π -взаимодействия в ферроцене

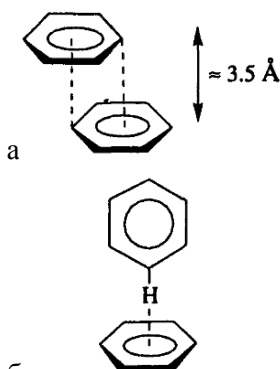


Рис. 2.55.

Основные типы
 π - π -стэкинга:

а – «плоскость к плоскости»;
б – «торец к плоскости»

в кристаллических структурах ряда малых ароматических углеводов, включая бензол.

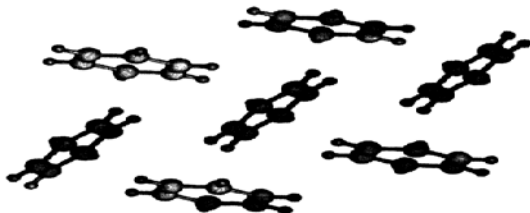


Рис. 2.56. Кристаллическая структура бензола с «ёлочной» упаковкой, возникающей из-за взаимодействий «торец к плоскости»

почти всегда имеют место **ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия**. Это то, что заставляет молекулы устранить пустоты в структуре.

Очень часто супрамолекулярные системы являются результатом комбинации нескольких типов межмолекулярных взаимодействий (рис. 2.57-2.59). Для больших молекул, например молекул белка, на малых расстояниях по сравнению с размерами молекул, необходимо учитывать энергию ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Различают два основных типа π - π -стэкинга: «плоскость к плоскости» и «торец к плоскости» (рис. 2.55), но существуют и промежуточные варианты.

Взаимодействия π - π -стэкинг типа «плоскость к плоскости» между ароматическими кольцами пар нуклеиновых оснований участвуют в стабилизации двойной спирали такой супрамолекулярной структуры, как ДНК.

Взаимодействия типа «торец к плоскости» можно рассматривать как слабые водородные связи между несколько электронодефицитными атомами водорода одного ароматического кольца и обогащенным электронами π -облаком другого. Взаимодействия этого типа обуславливают характерную «ёлочную» упаковку (рис. 2.56) в

Сила взаимодействия является функцией площади поверхности контакта молекул. Чем больше площадь поверхности, тем сильнее взаимодействие.

Вне зависимости от других видов взаимодействий, существующих в комплексе,

Ван-дер-ваальсово взаимодействие непродолжительно по времени.

Считается, что сила (энергия) ван-дер-ваальса W (сила межмолекулярного притяжения) является результатом взаимодействия электронов и атомных ядер, входящих в состав молекул (электростатическим взаимодействием молекулярных оболочек) и складывается из трех составляющих: ориентационной, индукционной и дисперсионной:

$$W = W_{\text{ориент}} + W_{\text{инд}} + W_{\text{дисп}}.$$

Связи, объединяющие неполярные молекулы в водном растворе, получили название **гидрофобных**. Причиной гидрофобных взаимодействий является относительно большая величина водородных связей между молекулами воды. Это кооперативное проявление обычных ван-дер-ваальсовых взаимодействий и водородных связей между молекулами.

Гидрофобные взаимодействия ответственны:

- за агрегацию амфифилов и липосом в мицеллы;
- за самоорганизацию белков;
- за белок-лиганд и белок-белковые взаимодействия;
- за растворение неполярных веществ агрегатами ПАВ;
- за супрамолекулярное комплексообразование «гостей» с неполярными частями.

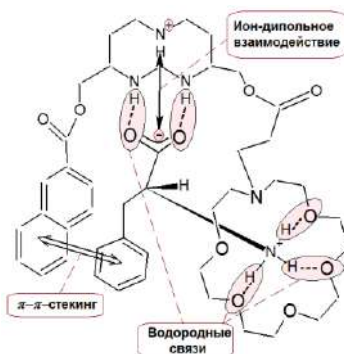


Рис. 2.57. Комбинация нескольких типов межмолекулярного взаимодействия

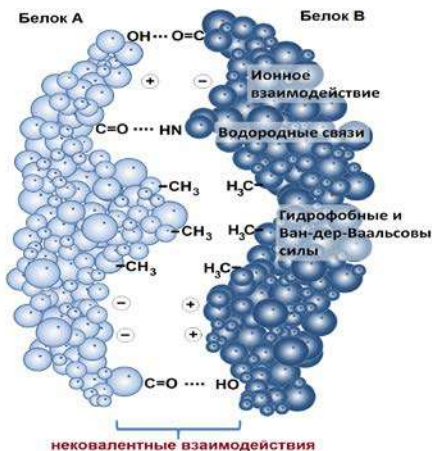


Рис. 2.58. Белок-белковый комплекс

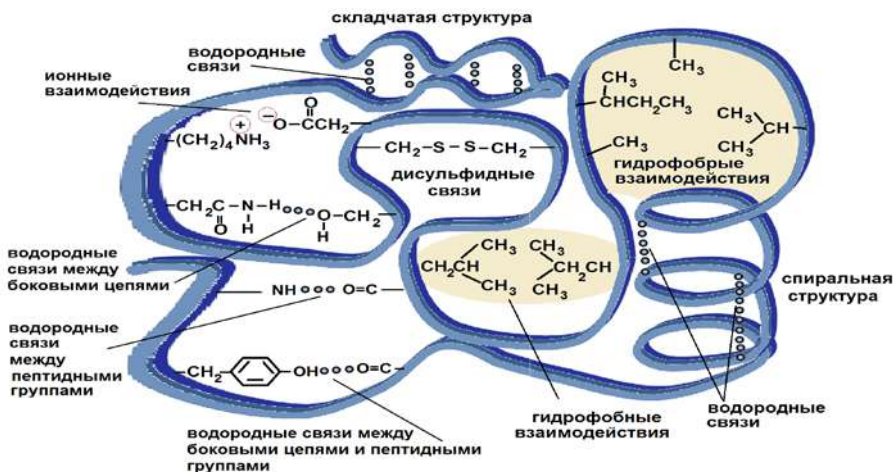


Рис. 2.59. Виды взаимодействий в белках

Этот вид взаимодействия основан не на притяжении, а на отталкивании гидрофобными (неполярными) группами или неполярными молекулами близко расположенных полярных молекул воды.

С явлением самоорганизации молекул мы сталкиваемся и в повседневной практике, например, когда имеем дело с водными растворами моющих средств. Обычные мыла способны образовывать в водном окружении агрегаты или кластеры различной формы.

Простейшим агрегатом является мицелла – устойчивая группа из нескольких десятков молекул, например *n*-октаноата калия. Это соединение представляет собой типичную амфифильную молекулу (от греч. *амфи*, означающего «с двух сторон», и *филос* – «любящий»). В ее состав входит гидрофобный углеводородный радикал $CH_3(CH_2)_7-$ и гидрофильная полярная группа.

Обе части химически связаны между собой, поэтому одновременно с растворением молекул в воде (за счет гидрофильных групп) происходит объединение углеводородных частей нескольких молекул (гидрофобное взаимодействие). Образуется мицеллярный агрегат, внешняя оболочка которого состоит из контактирующих с водой полярных групп, а внутренняя область (ядро) заполнена неполярными группами и практически не содержит воды (рис. 2.60а). Таким образом, каждая из частей амфифила попадает в благоприятное окружение.

При подходящих концентрациях и температурах процесс молекулярной сборки протекает самопроизвольно, а сформировавшаяся супрамолекулярная структура оказывается термодинамически стабильной.

Образование агрегатов из амфифильных молекул возможно и в неполярных средах. В данном случае группировки типа $-\text{COO}-\text{K}^+$ практически не диссоциируют на ионы, и между диполями разных молекул возникает короткодействующее диполь-дипольное притяжение. За счет взаимного притяжения «голов» и стремления углеводородных «хвостов» попасть в окружение неполярного растворителя могут формироваться так называемые инвертированные мицеллы. Теперь уже полярные части молекул составляют плотное мицеллярное ядро, а неполярные «хвосты» экранируют его от гидрофобного растворителя (рис. 2.60б).

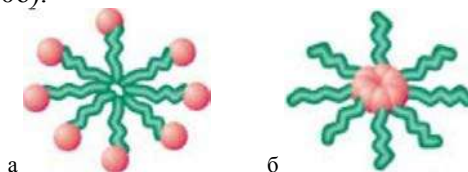


Рис. 2.60. Схематический вид мицеллы в полярной (а) и неполярной (б) средах

В результате воздействия этих сил происходит выталкивание молекул воды из пространства между гидрофобными фрагментами, что способствует их дисперсионному взаимодействию между собой и структурированию соседних молекул воды гидратной оболочки с формированием в ней энергетически выгодной структуры. Таким образом, гидрофобные взаимодействия повышают упорядоченность расположения частиц в системе, т. е. уменьшают энтропию системы.

Гидрофобные взаимодействия играют важную роль при формировании мицелл поверхностно-активных веществ в растворах и глобул из белков, а также в свойствах биологических мембран и мембранных белков.

К сожалению, довольно часто термин «гидрофобные взаимодействия» используют неправильно, так как пытаются отразить им взаимное притяжение неполярных (гидрофобных) групп между собой, которое в действительности всегда имеет дисперсионный характер.

3 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

3.1 Контрольные вопросы к теме «Строение атома»

1. Приведите электронные конфигурации следующих атомов:

- 1) хрома,
- 2) хлора,
- 3) меди,
- 4) ванадия,
- 5) марганца,
- 6) никеля,
- 7) титана,
- 8) фосфора,
- 9) серы,
- 10) железа.

2. Приведите электронные конфигурации следующих ионов:

- 1) катиона кальция,
- 2) аниона хлора,
- 3) катиона натрия,
- 4) катиона скандия,
- 5) аниона серы,
- 7) аниона фосфора,
- 8) катиона магния,
- 9) катиона меди(II),
- 10) катиона ртути (I).

3. Определите по правилу Клечковского последовательность заполнения электронных орбиталей, характеризующихся суммой

$$n + l = 5.$$

4. Сколько значений магнитного квантового числа возможно для электронов энергетического подуровня, орбитальное квантовое число которого $l = 3$?

5. Определите по правилу Клечковского последовательность заполнения электронных орбиталей, характеризующихся суммой $n + l = 6$.

6. Сколько вакантных $3d$ -орбиталей имеет атом Mn в возбужденном состоянии?

7. Сколько неспаренных электронов имеет атом Cl в невозбужденном состоянии?

8. Массовое число атома некоторого элемента равно 181, в электронной оболочке атома содержится 73 электрона. Назовите этот элемент. Сколько протонов и нейтронов содержится в ядре его атома?

9. Одинакова ли энергия ионизации атома цезия и атома лития, у которого валентный электрон предварительно возбужден на $6s$ -подуровень?

10. Как изменяется первая энергия ионизации с ростом размера атомов в подгруппе благородных газов?

11. Как изменяется электроотрицательность элементов по периоду с ростом порядкового номера элемента?

12. Как изменяется электроотрицательность элементов главных подгрупп (I – VII) групп с возрастанием номера периода?

13. Как изменяются размеры атомов элементов по периоду с ростом порядкового номера элемента?

14. Определите порядковый номер элемента, структура валентного электронного слоя атома которого выражается формулой: $5s^25p^4$.

15. Определите порядковый номер элемента, структура валентного электронного слоя атома которого выражается формулой: $3d^54s^1$.

3.2 Контрольные вопросы к теме «Химическая связь»

1. Выберите ряд веществ с ковалентной полярной связью:

- 1) силан, метан, фтор;
- 2) фторид фосфора (V), фторид натрия, фтороводород;
- 3) диоксид углерода, аммиак, хлороводород;
- 4) сероводород, аргон, сульфид калия.

2. Выберите ряд веществ по уменьшению длины связи Э – Н в веществах:

- 1) вода, иодоводород, аммиак;
- 2) фтороводород, хлороводород, бромоводород;
- 3) иодоводород, сероводород, вода;
- 4) метан, силан, аммиак;
- 5) иодоводород, силан, хлороводород.

3. Определить тип связи между частицами в кристаллах веществ:

- 1) алмаз;
- 2) фторид кальция;
- 3) белый фосфор;
- 4) натрий.

4. Выберите ряд веществ по росту полярности ковалентной связи:

- 1) фторид азота, фторид кислорода, фторид углерода;
- 2) метан, силан, аммиак;
- 3) бромоводород, хлороводород, фтороводород;
- 4) бромоводород, хлороводород, иодоводород.
5. Выберите молекулу, имеющую наибольшее число π -связей:
 - 1) серная кислота;
 - 2) хлорная кислота;
 - 3) сернистая кислота;
 - 4) уксусная кислота.
6. Выберите ряд веществ с ионным характером связи:
 - 1) хлорид углерода, хлорид магния, хлорид меди(II);
 - 2) гидрид калия, оксид калия, хлорид калия;
 - 3) оксид кальция, оксид азота(V), оксид фосфора(V);
 - 4) сульфат натрия, сульфат аммония, аммиак.
7. Выберите ряд веществ, в которых между молекулами есть водородные связи:
 - 1) вода, сероводород, хлороводород;
 - 2) фтороводород, аммиак, этанол;
 - 3) водород, фосфин, уксусная кислота;
 - 4) метан, этанол, уксусная кислота.
8. Выберите ряд двухатомных молекул по убыванию энергии связи:
 - 1) водород, кислород, угарный газ;
 - 2) водород, хлор, азот;
 - 3) азот, кислород, водород;
 - 4) иодоводород, бромоводород, хлороводород.
9. Выберите ряд веществ, в которых ковалентные связи образованы по донорно-акцепторному механизму:
 - 1) аммиак, углекислый газ, вода;
 - 2) хлорид аммония, аммиак, угарный газ;
 - 3) угарный газ, озон, гидроксид аммония;
 - 4) озон, бромид аммония, угарный газ;
 - 5) аммиак, углекислый газ, гидроксид аммония.
10. Определите валентность кислорода в веществах:
 - 1) кислород;
 - 2) угарный газ;
 - 3) фторид кислорода;
 - 4) вода.
11. Укажите возможные валентности железа в основном и в воз-

бужденном состояниях:

- 1) 0, 2, 3, 4, 5, 6, 8;
- 2) 0, 2, 3, 4, 5, 6;
- 3) 0, 2, 4, 6, 8;
- 4) 2, 3, 6.

12. Определите тип гибридизации, конфигурацию молекулы и угол между связями центрального атома в соединениях:

- 1) фторид бериллия;
- 2) фторид серы(VI);
- 3) хлорид бора;
- 4) метан.

13. С помощью метода молекулярных орбиталей (ММО) определите возможность существования следующих частиц:

- 1) He_2^+ ;
- 2) Na_2 ;
- 3) CO ;
- 4) N_2^+ .

Укажите порядок связи и магнитные свойства частиц.

14. Укажите виды ван-дер-ваальсовых сил между молекулами в следующих веществах:

- 1) метан;
- 2) водород;
- 3) аргон;
- 4) аммиак.

15. Укажите, какие орбитали комплексообразователей участвуют в образовании химических связей в комплексах

- 1) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;
- 2) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$;
- 3) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- 4) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$;
- 5) $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

Укажите структуру комплексов и магнитные свойства. Подразделите их на высоко- и низкоспиновые.

3.3 Контрольные вопросы к теме «Взаимодействия в супрамолекулярных системах»

1. Дайте краткое определение термина «супрамолекулярная химия». Объясните разницу между молекулярными и супрамолекулярными взаимодействиями. Проиллюстрируйте свой ответ примерами супрамолекулярных взаимодействий и сравните их важность.


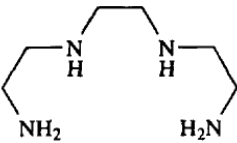
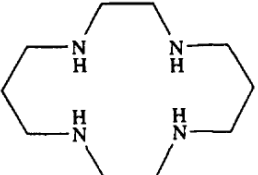
2. Изобразите относительную шкалу сил супрамолекулярных взаимодействий.

3. Какие взаимодействия могли бы быть важны при конструировании «хозяина» для следующих соединений: метан, бензол, метанол, фенол, аммоний, Cl^- , Na^+ и Ni^{2+} ?

4. Термодинамические параметры реакции $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ с разными лигандами приведены в табл. 3.1. Используйте эти данные для расчета констант связывания ($\lg K$, зная, что $\Delta G = -RT \lg K$) комплексов металл-лиганд 1:1. Объясните наблюдаемую разницу в стабильности.

Таблица 3.1

*Термодинамические параметры реакции $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ с разными лигандами
(водный раствор, 25°C)*

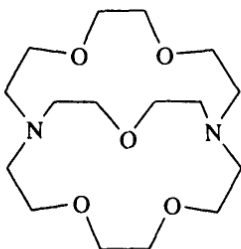
Лиганд			
ΔH^0 , кДж/моль	-105	-90,4	-76,6
$T\Delta S^0$, кДж/моль	7,1	24,3	64,0

5. Сопоставьте свойства молекул-«хозяев», используя информацию различных источников. Включите в ваш ответ сведения о селективности, растворимости и кинетике связывания: (а) краун-эфиров; (б) каликсаренов. Информацию можно представить в виде таблицы.

6. Свободная энергия гидратации анионов уменьшается с ростом их радиусов. Несмотря на это, самые маленькие, наиболее сильно

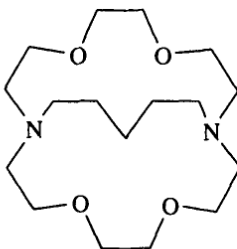
сольватированные анионы связываются большинством «хозяев» прочнее других. Объясните это наблюдение.

7. Логарифмы констант связывания для трех «хозяев» приведены ниже. Объясните такую большую разницу.

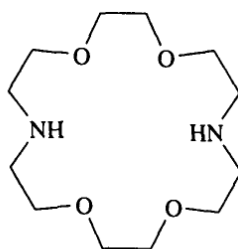


$\lg K_1(K^+)$

9.0



5.4



2.0

8. Составьте перечень характеристик, при помощи которых можно отличить водородные связи от других нековалентных взаимодействий.

9. Расположите следующие кислоты, способные образовывать водородные связи, в ряд в порядке увеличения силы их водородных связей: MeOH , $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, RCOOH , CF_3OH , MeNH_2 , Me_2NH , PhOH , PhNH_2 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , MeSH , C_6H_6 , $\text{Me}(\text{CH}_2)_4\text{Me}$, MeOMe , Me_2NH^+ , H_3O^+ .

10. Исходя из вашего понимания нековалентных взаимодействий предложите механизм образования монослоев на поверхности воды, мицелл и других упорядоченных структур в жидкости. Как это соотносится с образованием гидрофобных молекулярных комплексов циклофанов типа «хозяин-гость»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Н. С. Ахметов. – М. : Высшая школа, 2003. – 743 с.
2. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник для вузов / Н. В. Корвин. – М. : Высшая школа, 2010. – 556 с.
3. Спайс, Дж. Химическая связь и строение : пер. с англ. / Дж. Спайс. – М. : Мир, 1966. – 430 с.
4. Желиговская, Н. Н. Химия комплексных соединений / Н. Н. Желиговская, И. И. Черняев. – М. : Высшая школа, 1966. – 388 с.
5. Wolf, K. The State of Arrangement of Molecules in Liquids / K. Wolf, H. Frahm, H. Harms // J. Phys.Chem. – 1937. – Abt. B 36. – S. 237–287.
6. Лен, Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы / Ж.-М. Лен. – Новосибирск : Наука, 1998. – 111 с.
7. Стид, Д. В. Супрамолекулярная химия: пер. с англ. в 2 т. / Д. В. Стид, Д. Л. Этвуд. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. – 896 с.
8. Philip, D. Self-assembly in natural and unnatural systems / D. Philip, J. F. Stoddart // Angew. Chem., int. Ed. Engl. – 1996. – V. 35. – P. 1155–1196.
9. Авдеева, Л. В. Биохимия : учеб. для вузов / Л. В. Авдеева [и др.]; под ред. Е. С. Северина. – 5-е изд., испр. и доп. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2009. – 759 с.
10. Халатур, П. Г. Самоорганизация полимеров / П. Г. Халатур // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. – № 4. – С. 36–43.
11. Каневский, И. Э. Синтез и свойства двухспиральных ДНК, содержащих реакционноспособные межнуклеотидные группировки: автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата хим. наук / И. Э. Каневский. – М., 1996. – 130 с.
12. Булидорова, Г. В. Физическая химия: учебник: в 2 кн. / Г. В. Булидорова [и др.]; – М. : КДУ : Университет. кн., 2016.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	1 H водород	2 He гелий									
2	3 Li литий	4 Be бериллий	5 B бор	6 C углерод	7 N азот	8 O кислород	9 F фтор	10 Ne неон			
3	11 Na натрий	12 Mg магний	13 Al алюминий	14 Si кремний	15 P фосфор	16 S сера	17 Cl хлор	18 Ar аргон			
4	19 K калий	20 Ca кальций	21 Sc скандий	22 Ti титан	23 V ванадий	24 Cr хром	25 Mn марганец	26 Fe железо	27 Co кобальт	28 Ni никель	
	29 Cu медь	30 Zn цинк	31 Ga галлий	32 Ge германий	33 As мышьяк	34 Se селен	35 Br бром	36 Kr криптон			
	37 Rb рубидий	38 Sr стронций	39 Y иттрий	40 Zr цирконий	41 Nb ниобий	42 Mo молибден	43 Tc технеций	44 Ru рутений	45 Rh родий	46 Pd палладий	
5	47 Ag серебро	48 Cd кадмий	49 In индий	50 Sn олово	51 Sb сурьма	52 Te теллур	53 I йод	54 Xe ксенон			
	55 Cs цезий	56 Ba барий	57 La* лантан	72 Hf гафний	73 Ta тантал	74 W вольфрам	75 Re рений	76 Os осмий	77 Ir иридий	78 Pt платина	
6	79 Au золото	80 Hg ртуть	81 Tl таллий	82 Pb свинец	83 Bi висмут	84 Po полоний	85 At астат	86 Rn радон			
7	87 Fr франций	88 Ra радий	89 Ac** актиний	104 Ku курчатовий							
*ЛАНТАНОИДЫ											
58 Ce церий	59 Pr протактиний	60 Nd неодим	61 Pm прометий	62 Sm самарий	63 Eu европий	64 Gd гадолиний	65 Tb тербий	66 Dy диспрозий	67 Ho гольмий	68 Er эрбий	
									</		

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Свойства химических элементов,
а также состав и свойства их соединений
находятся в периодической зависимости
от заряда атомных ядер

I A		II A		III A		IV A		V A		VI A		VII A		VIII A		IX A		X A		XI A		XII A		XIII A		XIV A		XV A		XVI A		XVII A		XVIII A	
1	1H	2	He	3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne	11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu	72	Hf
87	Fr	88	Ra	89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr	104	Rf
105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Uut	114	Fl	115	Uup	116	Lv	117	Uus	118	Uuo	119	Uuh	120	Uuq	121	Uuq	122	Uuq

* ЛАНТАНОИДЫ

** АКТИНОИДЫ

138,905	140,116	140,908	144,242	145	150,36	151,964	157,25	158,925	162,500	164,930	167,259	168,934	173,054
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
лантаны	церий	празеоди	неоди	прометий	самарий	европий	гадолиний	тербий	диспрозий	гольмий	эрий	тулий	иттербий
[227]	232,038	231,036	238,029	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[251]	[258]	[259]	[269]
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No
актиний	торий	протактиний	уран	нептуний	плутоний	америций	курций	берклий	кальфорний	эйнштейний	фермий	менделевий	нобелий

Важные физические константы

Постоянная Фарадея	F	$96\,485,332\,89(59) \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	R	$8,314\,4598(48) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Молярный объём идеального газа (при 273,15 К, 101,325 кПа)	V_m	$22,413\,962(13) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
Масса электрона	m_e	$9,109\,383\,56(11) \cdot 10^{-31} \text{ кг (абсол.)} =$ $= 0,0005485799090(16) \text{ а.е.м. (от-носит.)}$
Масса протона	m_p	$1,672\,621\,898(21) \cdot 10^{-27} \text{ кг} =$ $= 1,007276466879(91) \text{ а.е.м.}$
Масса нейтрона	m_n	$1,674\,927\,471(21) \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ $= 1,008\,664\,915\,88(49) \text{ а.е.м.}$
Постоянная Авогадро	N_A	$6,022\,140\,857(74) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Атомная единица массы		$1,660\,539\,040(20) \cdot 10^{-27} \text{ кг} =$ $= (6,022\,140\,857(74) \cdot 10^{23})^{-1} \text{ г},$ или $\text{г} \cdot (\text{а.е.м.})^{-1}$
Элементарный заряд	e	$1,602\,176\,6208(98) \cdot 10^{-19} \text{ Кл} =$ $= 4,803\,204\,673(29) \cdot 10^{-10}$
Скорость света в вакууме	c	$299\,792\,458 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} =$ $= 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 СТРОЕНИЕ АТОМА	6
1.1 Модели строения атома	6
1.2 Квантовые числа	10
1.3 Электронная конфигурация атомов	13
2 ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	15
2.1 Ковалентная связь	15
2.1.1 Метод валентных связей	23
2.1.2 Метод молекулярных орбиталей	37
2.2 Ионная связь	55
2.3 Металлическая связь	58
2.4 Межмолекулярные силы	60
2.5 Водородная связь	63
2.6 Природа химической связи в комплексных соединениях	70
2.6.1 Метод валентных связей	70
2.6.2 Теория кристаллического поля и поля лигандов	75
2.6.3 Метод молекулярных орбиталей	79
2.7 Взаимодействия в супрамолекулярных системах	83
3 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	96
3.1 Контрольные вопросы к теме «Строение атома»	96
3.2 Контрольные вопросы к теме «Химическая связь»	97
3.3 Контрольные вопросы к теме «Взаимодействия в супрамолекулярных системах»	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	102
Приложения	103

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Евгения Юрьевна Громова
Любовь Анатольевна Альметкина
Галина Викторовна Булидорова*

СТРОЕНИЕ АТОМА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Ответственный за выпуск А. А. Коноплева

Подписано в печать 14.12.2017

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

6,28 усл. печ. л.

6,75 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68