

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГИИ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Ю.В. Толстенко

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Учебно-методическое пособие
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки
18.03.01 «Химическая технология»

Севастополь
СевГУ
2022

УДК 544.14(075.8)

ББК 24.51я73

Т57

Рецензент:

Ю.А. Омельчук – кандидат химических наук, доцент кафедры «ЭиП»
ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

Толстенко Ю.В.

Т57 Химическая связь: учебно-методическое пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» / Ю.В. Толстенко ; Севастопольский государственный университет, Институт ядерной энергии и промышленности. – Севастополь: СевГУ, 2022. – 159 с.: ил. – Текст : электронный.

Пособие содержит достаточно обширный материал по вопросам химической связи, классификации типов химической связи, методов МО ЛКАО, ВС, ТКП, а также примеры описания строения отдельных молекул.

Учебно-методическое пособие «Химическая связь» составлено в соответствии с программой по курсам «Общая и неорганическая химия», «Органическая химия». Теоретический материал, представленный в пособии, охватывает широкий круг вопросов строения вещества.

Учебно-методическое пособие «Химическая связь» облегчает подготовку студентов к занятиям в формате дистанционного обучения. Учебно-методическое пособие «Химическая связь» по курсам «Общая и неорганическая химия», «Органическая химия» может быть использовано студентами химического и эколого-технологического направления очной и заочной форм обучения.

УДК 544.164(075.8)

ББК 24.573

Рекомендовано к изданию в качестве учебного пособия на заседании Ученого совета ИЯЭиП ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», протокол № 4 от 21 декабря 2021 г.

© ФГАОУ ВО «Севастопольский
государственный университет», 2022

Раздел 1

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Учение о химической связи — центральная проблема современной химии. Не зная природу взаимодействия атомов в веществе, нельзя понять причины многообразия химических соединений, представить механизм их образования, их состав, строение и реакционную способность. Создание надежной модели, отражающей строение атомов, молекул и природу сил между ними, позволит рассчитать свойства веществ, не прибегая к эксперименту.

Первая попытка создания теории химической связи относится к началу XIX в., когда Бергман (Швеция) и Бертолле (Франция) выдвинули идею о том, что стремление частиц к взаимодействию вызвано действующими между ними силами всемирного тяготения. Однако оказалось, что химическое сродство не пропорционально массам атомов, соединяющихся в молекулу; например, атом ртути в 200 раз тяжелее атома водорода, но вода несравненно прочнее окиси ртути (дополните этот пример другими, сопоставив, например, прочность соединения данного элемента с рядом других, входящих в одну и ту же подгруппу периодической системы). Кроме того, силы тяготения действуют на любых расстояниях, но влияние химических сил сказывается всего лишь на 0,5 - 3 Å. Первые невелики и уменьшаются обратно пропорционально квадрату расстояния; вторые колоссальны (они примерно в 10^{33} раз больше гравитационных сил) и во многих случаях уменьшаются с расстоянием в степени, значительно большей двух. Сила тяготения ненасыщаема, вещество образует огромные скопления атомов (в частности, в виде планет); между тем, например, к атому водорода, соединившемуся с другим атомом водорода, третий уже не присоединяется — химические силы характеризуются насыщаемостью. Кроме того, в отличие от гравитационных химические силы обычно связаны с определенным направлением в пространстве. Если сила тяготения в соответствии с законом Ньютона воздействует на все тела, то влияние химических сил специфично — атом хлора связывают с атомом натрия прочные узы, с атомом хлора — более слабые, а с гелием, например, никакие. Если учесть при этом влияние на прочность химической связи внешних условий (в частности, температуры), то станет ясным, почему *гравитационная теория* Бергмана — Бертолле оказалась нежизнеспособной.

Ее сменила *электрохимическая теория*, созданная шведским ученым Берцелиусом (1810 г.). Согласно этой теории, атом каждого элемента имеет два полюса — положительный и отрицательный, причем у одних атомов преобладает первый, у других второй. Соединение электроположительного магния с электроотрицательным кислородом с точки зрения теории Берцелиуса объяснялось притяжением преобладающих в них полюсов, имеющих

противоположные знаки. Если происходит частичная компенсация зарядов, то продукт реакции не утратит их полностью. Этим объясняли образование сложных молекул (например, карбоната магния в результате соединения «положительного» MgO с «отрицательным» CO_2). Теория Берцелиуса явилась развитием идей Дэви (1806 г.) о том, что химическая связь возникает благодаря взаимному притяжению разноименно заряженных тел. Электрохимическая теория, на первый взгляд, представляется правдоподобной и как будто подтверждается процессом электролиза: электролиз как бы возвращает атомам полярность, утраченную ими при образовании соединения. Но при таком подходе,— писал по поводу теории Берцелиуса Гегель,— «встречающиеся в химическом процессе изменения удельной тяжести, сцепления, фигуры, цвета и т. д., как равно кислотных, едких, щелочных и т. д. свойств, оставляются без внимания, и все исчезает в абстракции электричества. Пусть же перестанут упрекать философию в «абстрагировании от частного и в пустых отвлеченностях», раз физики позволяют себе забыть обо всех перечисленных свойствах телесности ради положительного и отрицательного электричества». Действительно, вскоре электрохимическая теория исчезла из научного обихода, ибо и существование прочных молекул, состоящих из атомов одинаковой полярности (например, H_2 и Cl_2), и осуществление (Дюма, 1834 г.) процессов, в которых разнополярные по теории Берцелиуса элементы заменяли друг друга в соединениях, оказались в непримиримом с ней противоречии.

В 40-х годах прошлого столетия французские химики Дюм; и Жерар выдвинули *теорию типов*. Согласно этой теории, химические свойства веществ зависят от аналогии в составе их молекул и почти не зависят от природы атомов. Это было попыткой построения теории химии, исходя только из данных о составе веществ. Различные органические соединения рассматривала как производные нескольких неорганических веществ. Так, этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$ относили к типу H_2O , рассматривая их как продукты замещения соответственно атома водорода на группу C_2H_5 и двух атомов водорода на две группы C_2H_5 . Аналогично считали, что CH_3NH_2 и $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ принадлежат к типу NH_3 и т. д. Так была осуществлена систематизация материала, однако, по чисто формальному признаку. Дело доходило до того, что ради втискивания в «прокрустово ложе» типов многочисленных вновь открываемых соединений приходилось приписывать одному и тому же веществу различные формулы (в зависимости от реакции, в которую оно вступает). Жерар в своем руководстве по органической химии писал: «...приковывая в некотором роде тело к одной единственной формуле, часто скрывают в ней те химические отношения, которые другая формула позволила бы понять». Попытки выяснить строение молекул принципиально отвергались, поскольку это якобы недоступно для нашего разума, который не в состоянии

проникнуть внутрь неизмеримо малого. Считалось, что изучение вещества в химических процессах позволяет установить лишь его прошлое и будущее, но не настоящее; нитрование C_6H_6 — это прошлое нитробензола, его восстановление до $C_6H_5NH_2$ — это его будущее.

Вскоре появляется работа, результаты которой привели к мысли об определенном строении молекул. В 1852 г. английский исследователь Франкланд на основании изучения образования некоторых металлоорганических соединений [CH_3Na , $(CH_3)_2Hg$, $(CH_3)_3Al$, $(CH_3)_4Sn$ и др.] ввел понятие о *валентности* (атомности), численно выражающей способность атома данного элемента вступать в соединение с определенным числом атомов другого элемента. Приняв валентность водорода равной единице, можно считать, что валентность других элементов является числом, показывающим, со сколькими атомами водорода (или иного одновалентного элемента) может соединиться атом данного элемента.

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

Таким образом, изучение истории развития учения о химических связях позволяет сделать вывод, что совокупность химически связанных атомов (например, молекула, кристалл) представляет собой сложную систему атомных ядер и электронов. В образовании химической связи между ними из всех существующих в природе сил существенны только электростатические силы, т. е. силы взаимодействия электрических зарядов, носителями которых являются электроны и ядра атомов.

Современные методы исследования позволяют экспериментально определить пространственное расположение в веществе атомных ядер. Согласно квантовомеханическим представлениям можно говорить лишь о вероятности нахождения электронов в поле атомных ядер. Данному пространственному размещению атомных ядер отвечает определенное распределение электронной плотности (рис. 1.1).

Выяснить, как распределяется электронная плотность, по сути дела, и означает описать химическую связь в веществе, но для этого, как известно, необходимо точное решение уравнения Шредингера, что осуществлено только для иона H_2^+ , состоящего из двух протонов и одного электрона. Для систем с двумя и большим числом электронов приходится применять приближенные решения.



Рис. 1.1. Распределение электронной плотности в молекуле воды

Точность приближенных расчетов оценивается мерой их совпадения с экспериментально полученными сведениями о строении вещества и его свойствах. Результат одного из приближенных расчетов для молекулы воды показан на рис. 1.1. Контурные линии соединяют места одинаковой электронной плотности.

В зависимости от характера распределения электронной плотности в веществе различают три основных типа химической связи: *ковалентную*, *ионную* и *металлическую*. В «чистом» виде перечисленные типы связи проявляются редко. В большинстве соединений имеет место наложение разных типов связи.

1.1. Молекулы, ионы, свободные радикалы

Атомы элементов могут образовывать три основных вида частиц, участвующих в химических процессах, — *молекулы*, *ионы* и *свободные радикалы*.

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

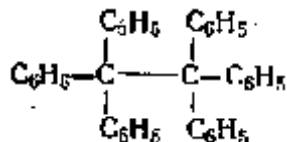
Ион - заряженная частица, представляющая собой атом или группу химически связанных атомов с избытком (анионы) или недостатком (катионы) электронов. В веществе положительные ионы всегда существуют вместе с отрицательными. Так как электростатические силы, действующие между ионами, велики, то невозможно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

Свободным радикалом называется частица, обладающая ненасыщенными валентностями. Такими частицами являются, например, CH_3 и NH_2 . В обычных условиях свободные радикалы, как правило, не могут существовать длительное время. Эти частицы играют чрезвычайно важную роль в химических процессах. Протекание многих реакций невозможно без участия свободных радикалов. При очень высоких температурах (например, в атмосфере Солнца) единственными двухатомными частицами, которые

могут существовать, являются свободные радикалы (CN, OH, CH и некоторые другие). Много свободных радикалов присутствует в пламени.

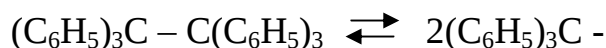
Известны свободные радикалы более сложного строения, которые являются сравнительно *стабильными* и могут существовать при обычных условиях. Таков радикал трифенилметил, с открытия которого началось изучение свободных радикалов.

В 1900 г. Гомберг (США) попытался получить гексафенилэтан.



Для этого он использовал реакцию взаимодействия между трифенилхлорметаном $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ и цинком, медью или мелкодисперсным серебром. В результате взаимодействия металла с хлором у молекул трифенилхлорметана должна была освобождаться одна валентность и образовавшиеся радикалы $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ — должны были бы связываться друг с другом, давая гексафенилэтан (реакция Вюрца — Фиттига).

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



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

Одной из причин сравнительной устойчивости трифенилметила являются *пространственные затруднения* — большие размеры фенильных групп C_6H_5 препятствуют соединению радикалов в молекулу гексафенилэтана. Известны и другие стабильные свободные радикалы, подобные трифенилметилу.

1.2. Льюисовы символы и правила октета

При обсуждении ионной и ковалентной связи широко используется термин **валентность**. Как указывалось выше, под валентностью элемента понимают меру его способности к образованию химических связей. Первоначально ее определяли как число атомов водорода, с которыми соеди-

няется один атом данного элемента. Так, валентность кислорода в H_2O равна 2, валентность углерода в CH_4 равна 4.

Мы говорим о **валентных электронах**, имея в виду электроны, принимающие участие в образовании химической связи. Эти электроны находятся во внешней оболочке атома, называемой валентной оболочкой. Простой и удобный способ, позволяющий указывать валентные электроны в атомах и учитывать их поведение при образовании химической связи, основан на обозначении электронов точками (иначе, **льюисовыми символами**, поскольку их ввел Г.Н. Льюис). Льюисовы символы элементов состоят из химических символов этих элементов, окруженных точками по числу имеющихся их валентных электронов. Например, сера имеет электронную конфигурацию $[\text{Ne}]\text{3s}^2\text{3p}^4$, поэтому ее льюисов символ содержит шесть точек по числу валентных электронов:

Другие примеры приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Изображения валентных электронов с помощью точек

Элемент	Электронная конфигурация	Льюисовы символы атомов	Элемент	Электронная конфигурация	Льюисовы символы атомов
Li	$[\text{He}]\text{2s}^2$	$\text{Li}\cdot$	N	$[\text{He}]\text{2s}^2\text{2p}^3$	$\cdot\cdot\cdot\text{N}\cdot$
Be	$[\text{He}]\text{2s}^2$	$\cdot\text{Be}\cdot$	O	$[\text{He}]\text{2s}^2\text{2p}^4$	$\cdot\cdot\text{O}\cdot\cdot$
B	$[\text{He}]\text{2s}^2\text{2p}^1$	$\cdot\cdot\text{B}\cdot$	F	$[\text{He}]\text{2s}^2\text{2p}^5$	$\cdot\cdot\cdot\text{F}\cdot$
C	$[\text{He}]\text{2s}^2\text{2p}^2$	$\cdot\cdot\text{C}\cdot\cdot$	Ne	$[\text{He}]\text{2s}^2\text{2p}^6$	$\cdot\cdot\cdot\text{Ne}\cdot\cdot$

Число валентных электронов любого активного металла или типичского элемента совпадает с номером группы элемента в периодической таблице. Поэтому льюисовы символы кислорода и серы, элементов группы 6А, содержат по шесть точек. Присоединение, отрыв или обобществление электронов атомами в химических процессах часто рассматриваются как свойство атомов некоторых элементов приобретать электронную конфигурацию благородных газов, ближайших к ним в периодической таблице. Напомним, что благородные газы имеют очень устойчивое расположение электронов, как это вытекает из их большой энергии ионизации, малого сродства к электрону и крайне низкой реакционной способности. Поскольку все благородные газы (за исключением He) имеют восемь валентных электронов (октет), не удивительно, что многие атомы в результате химических реакций также приобретают восемь валентных электронов. Из этого наблюдения было выведено правило, известное как **правило октета**. Разумеется, поскольку He имеет всего два электрона, атомы элементов

расположенных в периодической таблице рядом с ним, например атомы Н, как правило, приобретают в реакциях конфигурацию с двумя валентными электронами.

Образование сложных частиц. Природа химической связи. Итак, лишь немногие химические элементы (благородные газы) в обычных условиях находятся в состоянии одноатомного газа. Атомы остальных элементов, наоборот, в индивидуальном виде не существуют, так как могут взаимодействовать между собой или с атомами других элементов, образуя при этом более или менее сложные частицы. Среди частиц, образуемых совокупностью атомов, как указывалось выше, обычно выделяют молекулы, молекулярные ионы и свободные радикалы. Следовательно, существует причина, по которой атомы "связываются" друг с другом. Эта причина получила название "химическая связь"; она обусловлена тем, что между атомами действуют *электростатические силы*, т. е. силы взаимодействия электрических зарядов, носителями которых являются электроны и ядра атомов.

Образование устойчивой электронной конфигурации может происходить несколькими способами и приводить к молекулам (и веществам) различного строения, поэтому различают несколько типов химической связи. Таковы *ионная, ковалентная, металлическая, водородная и ван-дер-ваальсова* связи. Отнесение химической связи в конкретной частице к определенному типу не всегда является простой задачей. Для ее решения приходится учитывать целую совокупность химических и физических свойств. Любая химическая связь образуется только тогда, когда сближение двух (или большего числа) атомов приводит к понижению полной энергии системы (суммы кинетической и потенциальной энергий). Проиллюстрируем это утверждение на примере образования простейшей молекулы, состоящей из двух атомов.

Определяющими факторами являются *межъядерное расстояние r* и *энергия взаимодействия атомов E* . На рис. 1.2 показано изменение энергии в системе из двух постепенно сближающихся атомов.

Вначале атомы разделены большим расстоянием и энергия их взаимодействия близка к нулю (область 1). При сближении атомов между ними возникает слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие (область 2).

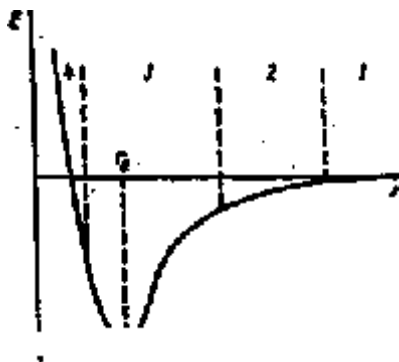


Рис. 1.2. Энергия взаимодействия двух атомов в зависимости от межъядерного расстояния

Когда межъядерное расстояние становится сравнимо с размерами электронных оболочек атомов (область 3), между атомами появляется два конкурирующих вида взаимодействия. Во-первых, притяжение, действующее между ядрами одного и электронами другого атома. Во-вторых, отталкивание, действующее между одноименно заряженными ядрами и электронами обоих атомов. Вначале превалирует притяжение, и энергия продолжает уменьшаться вплоть до образования стабильной молекулы при $r = r_e$. Минимум на кривой, глубина которого равна D_e , показывает тот выигрыш в энергии, которым сопровождается объединение изолированных атомов в молекулу. При дальнейшем сближении атомов (область 4) начинают превалировать силы отталкивания, резко возрастающие на коротких расстояниях. Таким образом, из рис. 1.2 следует, что молекулы типа A_2 могут быть количественно охарактеризованы указанием равновесного межъядерного расстояния r_e и энергии связи (энергии диссоциации) D_e . Для молекул типа AB , состоящих из разных атомов, необходимо знать полярность связи, которая характеризуется электрическим моментом диполя.

В качестве примера рассмотрим простейшую из возможных молекулярных систем — молекулярный ион водорода H_2^+ . В нем один электрон движется в поле двух ядер — протонов. Эта частица получается при облучении молекул водорода H_2 электронами. Расстояние между ядрами в H_2^+ равно 0,106 нм, а энергия связи, то есть диссоциации на атом H и ион H^+ , составляет 255,7 кДж/моль. Таким образом, эта частица весьма прочная.

Допустим, мы сближаем протон H_A^+ и атом водорода H_B (протон H_B^+ плюс электрон e^-). По мере сближения этих частиц между ними возникают электростатические силы двух типов — силы притяжения электрона к обоим ядрам и силы отталкивания между ядрами).

Сила межъядерного взаимодействия f_{HAB} всегда направлена вдоль оси соединения ядерных центров и стремится развести ядра дальше друг от друга (рис. 1.3). Очевидно, молекула образуется в том случае, если равнодействующая сил притяжения и отталкивания равна нулю. Иными слова-

ми, взаимное отталкивание ядер (протонов H_A^+ и H_B^+) должно быть скомпенсировано притяжением электрона к ядрам. Эффективность последнего зависит от местоположения электрона относительно ядер. Конечно, точно определить положение электрона в молекуле невозможно, но можно рассмотреть вероятность его нахождения в пространстве относительно ядер.

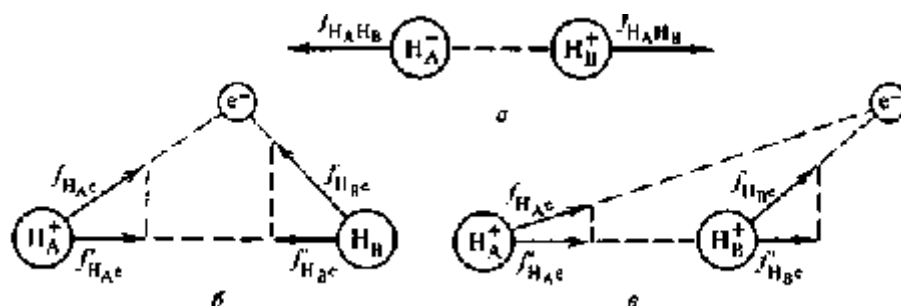


Рис. 1.3. Силы взаимодействия в H_2^+ .

Так, в любой момент времени электрон может оказаться в положении б, изображенном на рис. 1.3. В другой момент электрон будет находиться уже в новом положении, например в.

Сравним результирующее действие сил притяжения и отталкивания при этих конфигурациях. Когда электрон находится в положении б, то его притяжение к протонам (силы $f_{H_A}e$ и $f_{H_B}e$) способствует их сближению (силы $f_{H_A}e$ и $f_{H_B}e$). Если же имеет место конфигурация в, то возникает другая ситуация. В этом случае силы притяжения ($f_{H_A}e$ и $f_{H_B}e$) направлены в одну сторону и отталкивание протонов не компенсируют.

Таким образом, согласно возможным положениям электрона относительно двух протонов имеется область связывания и область антисвязывания или разрыхления (рис. 1.4).

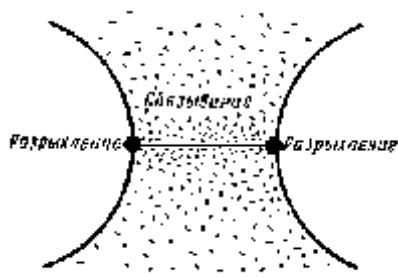


Рис. 1.4. Области связывания и разрыхления в гомоядерной двухатомной молекуле

Если электрон попадает в область связывания, то химическая связь образуется. Если же электрон попадает в область разрыхления, то химическая связь не образуется.

Таким образом, химическая связь возникает в том случае, если электрон оказывается между ядрами. Химическая связь осуществляется за счет электростатического взаимодействия положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов

1.3. Кривая потенциальной энергии для иона H_2^+

Как уже указывалось, для молекулярного иона водорода H_2^+ можно по уравнению Шредингера точно вычислить энергию электрона и распределение электронной плотности. При расчетах электронной плотности в молекуле предполагается, что ядра не подвижны.

Такое допущение правомерно вследствие большого различия масс электронов и ядер: если ядра сдвигаются, то распределение электронной плотности мгновенно приспосабливается к их новому положению, тогда как положение ядер от перемещения легких электронов не зависит. Рассчитав энергию системы при разных расстояниях между ядрами, можно построить график зависимости энергии системы от расстояния между ядрами. При изменении расположения ядер меняется энергия электрона, а потому и энергия молекулы. Следовательно, кривые потенциальной энергии молекулы (рис. 1.5) отражают зависимость энергии электрона от расстояния между ядрами.

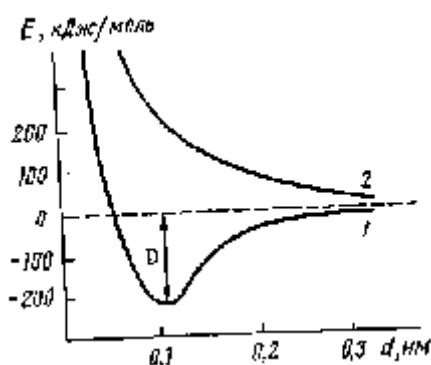


Рис. 1.5. Низшие энергетические уровни иона H_2^+ в зависимости от межъядерного расстояния

На рис. 1.5 приведены возможные уровни энергии H_2^+ в зависимости от расстояния между ядрами. По оси абсцисс отложено расстояние между ядрами, а по оси ординат — потенциальная энергия системы. Нетрудно догадаться, что основному состоянию молекулярного иона H_2^+ отвечает наиболее низкий энергетический уровень. Характер нижней кривой на рис. 1.5 можно объяснить тем, что по мере сближения протона и атома водорода вначале преобладают силы притяжения, а затем силы отталкивания, поэтому вначале наблюдается монотонное понижение потенциальной энергии системы, по достижении же минимума — ее резкое уве-

личение. Минимум на кривой потенциальной энергии отвечает наиболее устойчивому состоянию из двух протонов и одного электрона, то есть образованию молекулярного иона водорода H_2^+ . Минимум энергии на кривой отвечает равновесному расстоянию между протонами ($d_{HH} = 0,106$ нм), глубина минимума — энергии диссоциации иона H_2^+ на атом H и протон H^+ ($D_{H_2^+} = 255,7$ кДж/моль). Нижняя кривая отвечает состоянию, когда электрон находится в связывающей области. Энергетический уровень такого положения электрона назовем *связывающим* и обозначим его $\sigma_{св}$.

Следующий энергетический уровень молекулярного иона водорода минимума не имеет, а потому молекула в этом состоянии образоваться не может. Подобная ситуация возникает, когда электрон находится за ядрами, то есть в разрыхляющей области. Энергетический уровень такого положения электрона назовем *разрыхляющим* и обозначим этот уровень $\sigma^{разр}$.

Таким образом, образование химической связи в H_2^+ обусловлено тем, что электрон двигается около двух ядер; между ядрами появится область с высокой плотностью отрицательного заряда, который «стягивает» положительно заряженные ядра. Притяжение уменьшает потенциальную энергию системы, а следовательно, и полную энергию системы — возникает химическая связь.

Раздел 2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

2.1. Длины связей

Приближенно оценить длину связи d можно исходя из атомных или ионных радиусов или из результатов ориентировочного определения размера молекул с помощью числа Авогадро. Так, объем молекулы воды

$$V_{H_2O} = \frac{18}{6,023 \cdot 10^{23}} = 29,7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3;$$

Откуда

$$d_{H_2O} \approx \sqrt[3]{29,7 \cdot 10^{-24}} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 3 \text{ \AA}.$$

Действительно, длины связей порядка 1 Å. Для приближенной оценки d можно применить также формулу

$$d_{A-B} = \frac{d_{A-A} + d_{B-B}}{2},$$

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

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

$H - F \dots\dots 0,92 \text{ \AA}$	$H - Br \dots\dots 1,42 \text{ \AA}$
$H - Cl \dots\dots 1,28 \text{ \AA}$	$H - I \dots\dots 1,62 \text{ \AA}$

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

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

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

2.2. Валентные углы

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

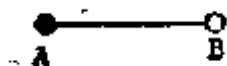


Рис. 2.1. Структура двухатомной молекулы

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

Трехатомная молекула может иметь или линейную, или нелинейную форму:



Рис. 2.2. Структуры трехатомных молекул:
а - линейная; б - нелинейная

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

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

Четырехатомная молекула AB_3 может иметь или плоскую, или пирамидальную форму (рис. 2.3). Первый тип молекулы характерен для некоторых соединений элементов III группы (BCl_3 , $AlBr_3$); плоскую конфигурацию имеют и некоторые ионы (NO_3^- , CO_3^{2-}). Примером Т-образной молекулы служит ClF_3 .

Чаще встречается неплоское расположение атомов в молекулах. Пирамидальной формой обладают NH_3 , PCl_3 и другие соединения p -элементов V группы. Здесь также наблюдается закономерное изменение углов, например в рядах NH_3 ($107^\circ 20'$) - PH_3 ($93^\circ 20'$) - AsH_3 ($91^\circ 50'$) - SbH_3 ($91^\circ 20'$); PCl_3 (101°) - $AsCl_3$ (97°) - $SbCl_3$ (96°) - $BiCl_3$ (94°) и PF_3 (104°) - PCl_3 (101°) - PI_3 (98°).

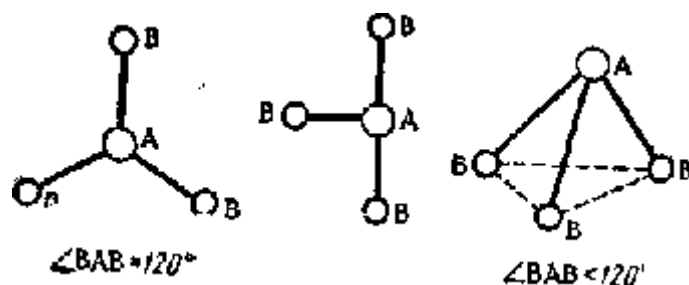


Рис. 2.3. Варианты структуры молекулы AB_3

В четырехатомных молекулах валентные углы могут принимать и другие значения. Укажем в качестве примеров на ацетилен и перекись водорода (рис. 2.4).

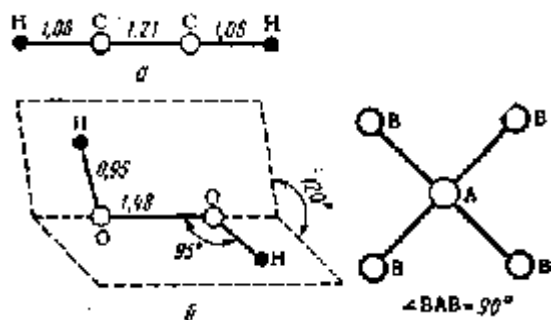


Рис. 2.4. Строение молекул:
а — ацетилена; б — перекиси водорода
(над связями указаны межатомные расстояния)

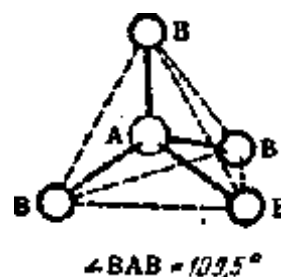
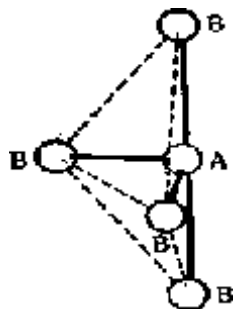


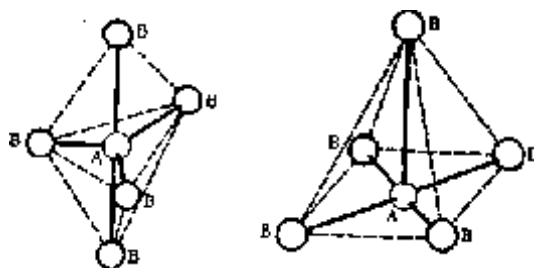
Рис. 2.5. Варианты строения молекулы AB_4

Молекулы AB_4 могут иметь формы, изображенные на рис. 2.5. Первый тип встречается сравнительно редко. Примером квадратной плоской частицы может служить ион $(PdCl_4)^{2-}$. Более распространено тетраэдрическое расположение атомов. Оно типично для углерода и его аналогов по IV группе. Тетраэдрическую структуру имеет и ион $(SO_4)^{2-}$.

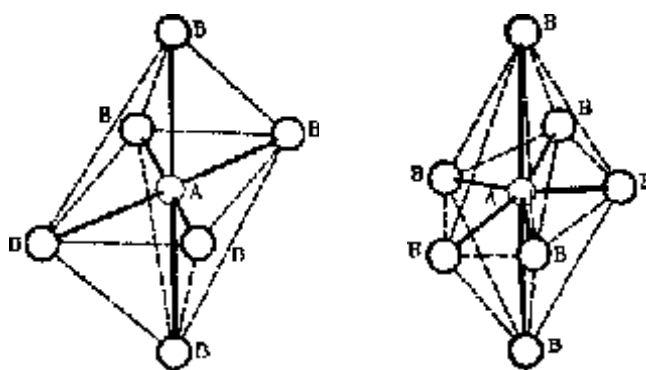
Примером молекулы типа



служит $TeCl_4$. Для молекул AB_5 характерны структуры



Примером первой служит PCl_5 (тригональная бипирамида), второй - IF_5 . Ниже приведено схематическое изображение молекул AB_6 (октаэдр) и AB_7 (пентагональная бипирамида).



Примером первой служит SF_6 , второй — IF_7 .

В алифатических органических соединениях длина связей $C—C$ равна $\sim 1,54 \text{ \AA}$, а валентные углы между связями $C—C$ составляют $109,5^\circ$; углеводороды ряда метана имеют структуру зигзагообразной цепочки. В качестве примера на рис. 2.6 изображено строение молекулы нормального пентана.

В насыщенных циклических углеводородах длина связей $C—C$ (и $C—H$) та же, но валентные углы искажены. Это искажение углов приводит к напряжению цикла. Молекула циклопентана уже имеет тетраэдрические углы; четыре атома в ней расположены в одной плоскости, а пятый лежит примерно на $0,5 \text{ \AA}$ выше (рис. 2.6).

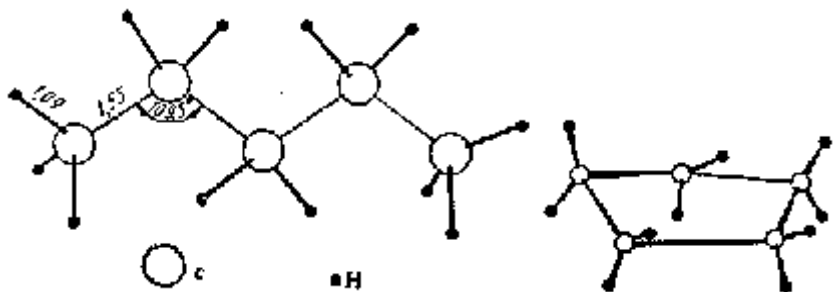


Рис.2.6. Строение молекулы нормального пентана.

Рис. 2.7. Строение молекулы циклопентана.

Молекула циклогексана также имеет неплоскую структуру с тетраэдрическими валентными углами. Здесь может быть два варианта — «кресло» и «ванна» (рис.2.8); первая структура считается более вероятной.

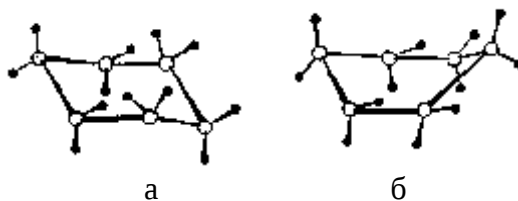


Рис. 2.8. Варианты структуры молекулы циклогексана:
а - «кресло»; б - «ванна»

Исследования последних лет показали, что молекулы циклогексана в обычных условиях действительно имеют форму «кресла».

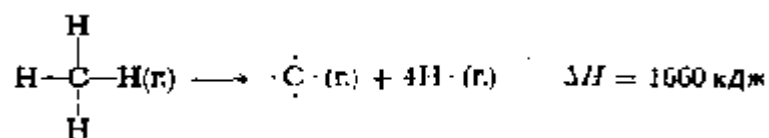
На примере перечисленных выше соединений углерода мы убеждаемся в том, что для одного и того же элемента валентные углы в различных соединениях могут быть неодинаковыми. Для определения значений валентных углов, помимо методов электронографического, рентгенографического и спектрального, пользуются также измерением дипольных моментов.

2.3. Энергия ковалентных связей

Об устойчивости молекулы можно судить по прочности имеющихся в ней ковалентных связей. Прочность ковалентной связи между двумя атомами определяется энергией, которая необходима для ее разрыва. Энергией диссоциации связи называется изменение энтальпии ΔH , необходимое для разрыва данной связи в одном моле газообразного вещества. Например, энергия диссоциации связи между атомами хлора в молекуле Cl_2 - это энергия, требуемая для диссоциации одного моля Cl_2 на атомы хлора:

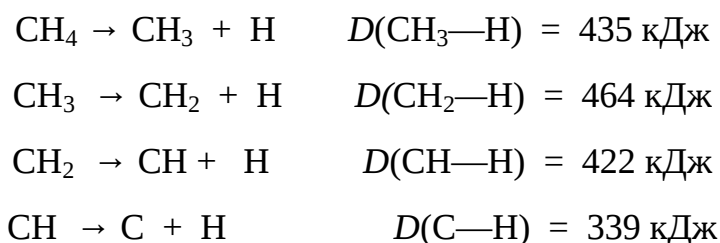


В этом уравнении и в дальнейшем для записи энергии диссоциации связи мы пользуемся обозначением $D(\text{A}-\text{B})$, где А и В - атомы, между которыми разрывается связь. Как видно из приведенного выше примера, энергия связи - это энергия, необходимая для разрыва двухатомной молекулы на составляющие ее атомы. Однако для связей, существующих только в многоатомных молекулах (например, для связи $\text{C}-\text{H}$), часто приходится довольствоваться усредненными энергиями. Например, изменение энтальпии в указанном ниже процессе (который называется «атомизацией») можно использовать для определения средней энергии связи $\text{C}-\text{H}$:



Поскольку в молекуле метана имеется четыре одинаковые связи С—Н, теплота ее атомизации равна суммарной энергии всех четырех связей С—Н. Следовательно, средняя энергия связи С—Н, определяемая из указанной выше реакции, равна $D(\text{C—H}) = (1660/4) \text{ кДж/моль} = 415 \text{ кДж/моль}$.

Средняя энергия связи С—Н не совпадает с энергией, необходимой для осуществления процесса $\text{CH}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{H}(\text{г.}) + \text{CH}_3(\text{г.})$, который требует 435 кДж энергии. Использование этого значения энергии диссоциации связи в термохимических расчетах, естественно, привело бы к другим результатам, чем использование средней энергии связи. Энергии последовательной диссоциации всех связей в CH_4 имеют такие значения:



Сумма этих энергий равна 1660 кДж, что и дает указанное выше среднее значение 415 кДж.

Энергия связи конкретной пары атомов, скажем С — Н, зависит от того, в какую молекулу она входит. Но изменения этой энергии при переходе от одной молекулы к другой обычно не очень велики. Это подтверждает предположение о том, что связывающие электронные пары локализованы между атомами. Если сравнить между собой энергии связи С — Н во многих молекулах, то среднее значение окажется равным 413 кДж/моль, что не слишком отличается от значения 415 кДж/моль, вычисленного по данным для молекулы CH_4 .

В табл. 2.2 указаны средние значения энергий некоторых связей. Отметим, что энергия связи всегда является положительной величиной, так как для разрыва химических связей всегда приходится затрачивать энергию. И наоборот, при образовании связи между двумя изолированными атомами или молекулярными фрагментами происходит выделение энергии. Разумеется, чем больше энергия связи, тем прочнее связь. Для того чтобы сравнить энергии связей С — С, С = С и С $\equiv$ С, обратимся к табл. 2.2.

Таблица 2.2

Средние энергии связей (кДж/моль)

Простые связи

C-H	413	N—H	391	O—H	463	F—F	155
C-C	348	N—N	163	O—O	146		
C-N	293	N—O	201	O—F	190	Cl-F	253
C-O	358	N—F	272	O—Cl	203	C1-C1	242
C-F	485	N—Cl	200	O—I	234		
C-C1	328	N—Br	243			Br—F	237
C-Br	276			S—H	339	Br—Cl	218
C-I	240	H—H	436	S—F	327	Br—Br	193
C-S	259	H—F	567	S—Cl	253		
		H—Cl	431	S—Br	218	I—Cl	208
Si-H	323	H—Br	366	S—S	266	I—Br	175
Si-Si	226	H—I	299			I—I	151
Si-C	301						
Si-O	368						

Кратные связи

C=C	614	N=N	418	O ₂	495
C≡C	839	N≡N	941		
C=N	615			S=O	323
C≡N	891			S≡O	418
C=O	799				
C≡O	1072				

Отметим, что прочность связи возрастает при увеличении числа электронных пар, обобществляемых атомами. Уже отмечалось, что при переходе от простой к двойной и далее к тройной связи между теми же атомами происходит уменьшение длины связи. Углерод-углеродные связи характеризуются следующими средними значениями длины и прочности связи:

C - C	C = C	C ≡ C
1,54 А	1,34 А	1,20 А
348 кДж/моль	614 кДж/моль	839 кДж/моль

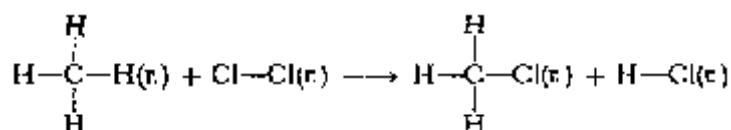
Вообще говоря, чем больше длина связи, тем меньше ее энергия. Поэтому более прочным связям обычно соответствуют меньшие размеры атомов.

Молекулы с прочными химическими связями, как правило, менее способны подвергаться химическим превращениям, чем молекулы со слабыми связями. Это соотношение между прочностью связи и химической устойчивостью позволяет объяснить химическую форму многих элементов, в которой они существуют в природе. Например, связи Si—O принадлежат к числу самых прочных среди связей, образуемых кремнием. Поэтому не

удивительно, что SiO_2 и другие вещества, содержащие связи Si—O (силикаты), очень широко распространены в природе. Подсчитано, что земная кора более чем на 90 % состоит из SiO_2 и силикатов.

2.4. Энергии связи и химические реакции

Сведения об энергиях связи позволяют понять, почему одни реакции являются экзотермическими (имеют отрицательные энтальпии ΔH), тогда как другие реакции оказываются эндотермическими (имеют положительные энтальпии ΔH). Экзотермическая реакция осуществляется в том случае, когда связи в молекулах продуктов прочнее, чем в молекулах реагентов. Рассмотрим реакцию



В ходе этой реакции должен произойти разрыв 1 моля связей C—H и 1 моля связей Cl—Cl (реагенты). Пользуясь средними значениями энергий связей (табл. 2.2), можно подсчитать, что на это потребуется 655 кДж:

$$\Delta H = D(\text{C—H}) + D(\text{Cl—Cl}) = (413 + 242) \text{ кДж} = 655 \text{ кДж}.$$

Однако в образовавшихся продуктах имеется 1 моль связей C—Cl и 1 моль связей H—Cl , что приводит к выделению 759 кДж:

$$\Delta H = -D(\text{C—Cl}) - D(\text{H—Cl}) = (-328 - 431) \text{ кДж} = -759 \text{ кДж}.$$

Результирующее изменение энергии для реакции представляет собой разность между энергией, необходимой для разрыва определенных связей в молекулах реагентов и энергией, выделяющейся при образовании новых связей в молекулах продуктов:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Sigma D (\text{разрываемых связей}) - \Sigma D (\text{образующихся связей}) \\ \Delta H &= 655 \text{ кДж} - 749 \text{ кДж} = -104 \text{ кДж} \end{aligned}$$

(символ Σ означает сумму). Рассматриваемая реакция является экзотермической, потому что связи в молекулах продуктов (особенно связь H—Cl) прочнее, чем связи в молекулах реагентов (особенно связь Cl—Cl).

Приведенный пример показывает, как с помощью энергий связей можно оценить теплоты реакций на основании уравнения. На практике энтальпии реакций ΔH редко вычисляют таким способом, поскольку их можно точнее определить по данным о теплотах образования. Однако, если теплота образования какого-либо реагента или продукта неизвестна, для определения энтальпии реакции ΔH можно воспользоваться методом энергий

связи. При этом следует помнить, что табличные значения энергии связи относятся к газообразным молекулам и чаще всего представляют собой усредненные значения.

2.5. Электроотрицательность

Известно много связей промежуточного типа между чисто ионными и чисто ковалентными. Так, в ряду изоэлектронных молекул CH_4 , NH_3 , OH_2 и FH распределение электронного заряда на связях C-H, N-H, O-H и F-H все более смещается в направлении от атома водорода, то есть при переходе от C-H к F-H увеличивается ионный характер ковалентной связи. Атомы C, N, O, и F расположены в порядке увеличения «электроотрицательности», которая определяется, как способность атома в молекуле притягивать к себе электроны. Это определение можно пояснить следующим образом.

Рассмотрим двухатомную молекулу A-B. По теории валентных связей ее можно описать с помощью волновой функции, которая является линейной комбинацией волновых функций, соответствующих структурам A-B, A^+B^- , A^-B^+ , то есть

$$\Psi = c_1 \Psi_1 (\text{A-B}) + c_{\text{II}} \Psi_{\text{II}} (\text{A}^+\text{B}^-) + c_{\text{III}} \Psi_{\text{III}} (\text{A}^-\text{B}^+).$$

Если в этом выражении $c_{\text{III}} > c_{\text{II}}$, можно говорить, что атом A более электроотрицателен, чем атом B; если же $c_{\text{III}} = c_{\text{II}}$, электроотрицательность обоих атомов одинакова. Было много попыток описать электроотрицательность количественно; обсудим только наиболее важные.

Метод I (Полинг)

Если в выражении для волновой функции двухатомной молекулы, приведенном выше $c_{\text{II}} = c_{\text{III}} = 0$, то связь называется чисто ковалентной. Энергия связи $D (\text{A-B})$ будет равна энергии чисто ковалентной связи $E_{\text{ков}}$. Эту энергию невозможно измерить непосредственно, но обычно эта величина принимается равной среднему арифметическому энергий связи гомоядерных двухатомных ковалентных молекул A-A и B-B. Однако, если электроотрицательность атомов A и B различна, связь A-B перестанет быть чисто ковалентной, и энергия связи $D (\text{A-B})$ станет больше энергии чисто ковалентной связи $E_{\text{ков}}$ на величину $\Delta (\text{A-B})$, которая иногда называется ионно-ковалентной резонансной энергией.

Итак

$$D (\text{A-B}) = E_{\text{ков}} + \Delta (\text{A-B}),$$

или

$$\Delta (\text{A-B}) = D (\text{A-B}) - E_{\text{ков}}.$$

Чем больше различие электроотрицательностей А и В, тем больше будет величина Δ (А-В). Чтобы связать Δ (А-В) с разницей электроотрицательностей, Полинг использовал следующее эмпирическое выражение:

$$0,208 \Delta = |\lambda_A - \lambda_B|,$$

где λ_A – электроотрицательность атома А. (Множитель 0,208 возникает из-за преобразования величины Δ (А-В), измеряемой в ккал/моль, в электронвольты).

Полинг выбрал для водорода произвольное значение λ , равное 2, 1 – при этом получается удобная шкала числовых значений электроотрицательностей для элементов первого периода периодической системы от С до F. Значения электроотрицательностей можно установить, если известны значения Δ (А-В). Однако к сожалению, определение сопряжено Δ (А-В) со значительными трудностями, поэтому к числовым значениям электроотрицательностей нужно относиться с некоторой осторожностью.

Метод II (Малликен)

Малликен определил электроотрицательность λ_A атома А как среднее арифметическое его сродства к электрону E_A и энергии ионизации I_A , то есть

$$\lambda_A = \frac{1}{2} [E_A + I_A].$$

Выбор такой функции можно объяснить качественно следующим образом. Если атом А имеет электроотрицательность больше, чем атом В, то энергия, необходимая для образования ионной связи A^-B^+ из нейтральных атомов, будет меньше, чем энергия, необходимая для образования ионной связи A^+B^- , так как ясно, что поскольку атом А имеет большую способность притягивать электрон, то его легче перенести от В к А, чем наоборот. Энергия, необходимая для получения A^- и B^+ из А и В, равна $I_B - E_A$; аналогично, энергия, необходимая для получения A^+ и B^- , равна $I_A - E_B$. Если

$$I_A - E_B = I_B - E_A,$$

То атомы А и В имеют одинаковую электроотрицательность. В то же время А будет электроотрицательнее В, если

$$I_A - E_B > I_B - E_A,$$

то есть

$$I_A + E_A > I_B + E_B.$$

Таким образом, сумма потенциала ионизации и сродства к электрону является мерой электроотрицательности. Однако важно отметить, что входящие в выражение для электроотрицательности атома в молекуле значения энергии ионизации и сродства к электрону не совпадают с соответст-

вующими значениями для изолированного атома. Электроотрицательность относится к атому, соединенному с другими; например, для атома бериллия энергия ионизации соответствует удалению электрона с гибридной *sp*-орбитали, которая используется для образования связи, в то время как для изолированного атома бериллия существуют две различные энергии ионизации, соответствующие удалению *s*- и *p*-электрона. Это относится и к сродству к электрону. Известно, что при одинаковом значении главного квантового числа *s*-электроны имеют большую энергию, чем *p*-электроны. Поэтому значение энергии ионизации, используемое для определения электроотрицательности, будет зависеть от гибридизации связи. Употребление электроотрицательности по Малликену ограничено из-за трудности получения достоверных значений сродства к электрону. Если построить график значений электроотрицательностей по Малликену в зависимости от их значений по χ , получится прямая линия, проходящая через начало координат; наклон этой линии дает уравнение

$$\chi_{\text{Полинг}} = \chi_{\text{Малликен}}/3,15 ,$$

связывающее две шкалы электроотрицательности.

Метод III (Сандерсон)

Р.Т. Сандерсон предположил, что электроотрицательность обусловлена «компактностью» облака электронной плотности атома по сравнению с компактностью гипотетического изоэлектронного атома: если атом имеет большую электроотрицательность, то есть сильно притягивает другие электроны, его собственные электроны будут делаться ближе друг к другу. Сандерсон характеризовал электроотрицательность «отношением стабильности» (ОС), определяемым как отношение средней электронной плотности атома к средней электронной плотности гипотетического изоэлектронного атома. Значения Сандерсона и Полинга связаны соотношением

$$\chi_{\text{Полинг}} = 0,21 \cdot \text{ОС} + 0,77.$$

Эти две шкалы хорошо согласуются между собой для всех элементов за исключением германия, мышьяка и сурьмы, для которых значения Сандерсона заметно выше, чем соответствующие электроотрицательности Полинга. Высокое значение для Ge получается также по шкале электроотрицательности, разработанной Алредом и Рочовым и основанной на вычислении электростатической силы, действующей со стороны ядра на электрон в связанном атоме. Сандерсон, а также Алред и Рочов утверждают, что существует большое число химических доказательств высокого значения электроотрицательности германия. Однако Драго указал, что если учесть наличие *d*-электронов в электронной конфигурации атома германия,

то при объяснении химических свойств значение электроотрицательности по Полингу можно оставить неизменным (табл. 2.3).

Понятие электроотрицательности важно также в теоретической органической химии, где можно установить корреляцию между химической реакционной способностью и плотностью электронного заряда на отдельных атомах.

Энергия ионизации *s*-электрона больше, чем *p*-электрона, так как *s*-электрон находится под более сильным воздействием ядра. Это означает, что чем больше *s*-характер гибридной (*sp*) орбитали, тем больше будет эффективная электроотрицательность атома, на котором образуется эта орбиталь.

Таблица 2.3

Значения электроотрицательности

H 2,1							K 0,8	Ca 1,0	-	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 3,9	Rb 0,8	Sr 1,0	-	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Cs 0,7	Ba 0,9					

Таким образом, электроотрицательность атома углерода в ацетилене (*sp* –гибридизация) больше, чем в метане, где углерод использует гибридные *sp*³-орбитали. Этим объясняются кислотные свойства ацетилена, например, легкость, с которой один из его атомов водорода может быть замещен натрием.

2.6. Полярность связей и молекул

В молекуле водорода, состоящей из двух ядер и двух электронов, электронная плотность распределена симметрично относительно ядер атомов водорода. В системе связи Н—Н нет противоположно заряженных полюсов. Связь, подобную связи Н—Н, называют неполярной. Неполярной является связь между любыми одинаковыми атомами, например, в молекулах О₂, N₂, F₂ и др.

Если химически связаны различные атомы, например атом водорода Н и хлора Cl в молекуле хлороводорода HCl, то благодаря характеру распределения электронной плотности в поле ядер атомов центры тяжести положительного и отрицательного электрических зарядов в системе связи не совпадают. Молекула проявляет такие свойства, будто в центре тяжести отрицательного заряда сконцентрирован некоторый заряд — *q*, а в центре тяжести положительного заряда - равный ему по величине заряд + *q*, то есть молекула ведет

Расстояние между полюсами $\vec{l}$ называется длиной диполя. Длина диполя — векторная величина. Ее направление принято от $-q$ к $+q$ (рис. 2.9). Полярность молекулы тем больше, чем больше $|q|$ и $|\vec{l}|$. Мерой полярности связи служит произведение $|q|$ и $|\vec{l}|$, которое согласно правилу произведения скалярных и векторных величин также является вектором. себя как электрический диполь с полюсами $\pm q$.



Рис. 2.9. Диполь. $\bullet$ и $\bullet$ - ядра атомов; минусом и плюсом отмечены центры тяжести зарядов: $\pm q$

Это произведение обозначается $\vec{m}$ и называется дипольным моментом:

$$\vec{\mu} = |q| \cdot \vec{l}$$

Единица дипольного момента D называется дебаем (в честь голландского физика Дебая). В соответствии с порядком величины произведения $|q| \cdot |\vec{l}|$, $1D = 0,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Дипольные моменты различных связей колеблются в пределах 0,1— $10D$. Самые большие $\vec{m}$ отвечают ионным связям (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Дипольные моменты связей в двухатомных молекулах

	Молекулы							
	H ₂	CO	HI	HBr	HCl	HF	NaCl	KCl
$\vec{m}, D$	0	0,11	0,38	0,79	1,07	1,73	9,0	10,1
ЭО	0	1,0	0,4	0,7	0,9	1,91	2,1	2,2

В большинстве случаев полярность связи (величина $\vec{m}$) пропорциональна разности электроотрицательностей связанных атомов $\Delta \text{ЭО}$. Это

видно, например, при сравнении значений $\vec{m}$, и $\Delta\text{ЭО}$ в ряду молекул галогеноводородов (табл. 2.4). Однако встречаются исключения.

В молекуле CO, например, $\vec{m}$ очень мал (0,11D) по сравнению с $\Delta\text{ЭО}$ атомов O и C (1,0).

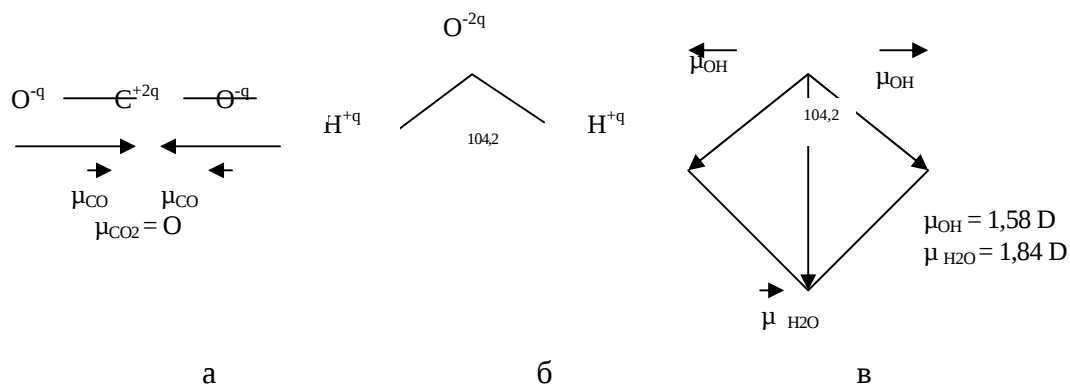


Рис. 2.10. Определение дипольных моментов молекулы сложением векторов дипольных моментов связей:

а — сложение равных по величине в противоположно направленных дипольных моментов связей C - O в молекуле CO₂ приводит к нулевому дипольному моменту молекулы; *б* — геометрическая структура молекулы воды; *в* — определение дипольного момента молекулы воды

Понятия «полярность связи» и «полярность молекулы» совпадают в двухатомных молекулах. Полярность многоатомных молекул может значительно отличаться от полярности отдельных связей в ней. Она зависит от симметрии молекулы. В молекулах высокой группы симметрии, например в линейных молекулах типа AB₂ (CO₂, CS₂), в тетраэдрических молекулах типа AB₄ (CH₄, CCl₄), в соответствии с правилом сложения векторов дипольные моменты равны нулю (рис. 2.10, *а*). Во многих других случаях опытные данные о дипольных моментах молекул и результаты расчетов их по данным о дипольных моментах связей и молекулярных структурах также хорошо согласуются (рис. 2.10, *б*, *в*). Таким образом, полярность связей также является аддитивным свойством связей.

Значения дипольных моментов некоторых молекул приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Дипольные моменты $\vec{m}$ некоторых многоядерных молекул

Молекулы	CO ₂	N ₂ O	NO ₂	NH ₄	H ₂ O
$\vec{m}$, D	0	0,16	0,32	1,48	1,84

От степени полярности молекул зависит характер их взаимодействия в различных системах, характер их спектров. Поэтому дипольный момент - важный молекулярный параметр.

Разработано много способов определения дипольных моментов в растворах и газах.

Дипольные моменты определяют экспериментально, измеряя *диэлектрическую проницаемость* веществ при различных температурах.

Если вещество поместить во внешнее электрическое поле, создаваемое конденсатором, то емкость последнего возрастет в ϵ раз, то есть

$$\epsilon = \frac{C}{C_0},$$

где C_0 и C - емкость конденсатора в вакууме и с веществом; ϵ - диэлектрическая проницаемость вещества.

Возрастание емкости (в результате уменьшения силы электрического поля) вызывается не только наличием постоянного дипольного момента μ , присущего молекулам данного вещества, но и их деформацией под действием поля. Иными словами, под влиянием электрического поля происходит не только ориентация молекул полярного вещества (по направлению поля), но и возникновение дополнительного — *наведенного (индуцированного) дипольного момента* $\mu_{\text{инд}}$ за счет смещения электронов (отчасти и ядер).

Для не очень сильных полей можно считать, что индуцированный дипольный момент пропорционален напряженности поля E :

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha E$$

Коэффициент пропорциональности α называется *поляризуемостью* (или *деформационной поляризуемостью*); он тем больше, чем более поддается молекула деформации, т. е. чем менее жестки ее электронные оболочки. Наведенный дипольный момент исчезает, как только поле снимается: при $E = 0$ и $\mu_{\text{инд}} = 0$.

Можно показать, что для газов, а также для полярных веществ, растворенных в неполярных растворителях, между ϵ и μ существует связь, выражаемая уравнением

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_0 \left(a + \frac{N_0 m^2}{3RT} \right),$$

где M — молекулярный вес вещества; ρ — его плотность; N_0 — число Авогадро; R — универсальная газовая постоянная и T — абсолютная температура. Первое слагаемое в скобках отвечает деформационному эффекту,

второе — ориентационному эффекту. Последний, очевидно, должен быть тем значительнее, чем полярнее молекула. То есть чем больше μ , и чем ниже температура. Так как нагревание, усиливает тепловое движение молекул и препятствует их ориентации. При низких температурах преобладает ориентационный эффект, при высоких — деформационный эффект. Введем обозначения:

$$\frac{e-1}{e+2} \frac{M}{r} = y$$

$$\frac{4\pi N_0 a}{3} = A$$

$$\frac{4\pi N \frac{2}{0} m^2}{9R} = B$$

$$\frac{1}{T} = x$$

Выведем уравнение:

$$y = A + Bx.$$

Поэтому, если откладывать по оси абсцисс обратную абсолютную температуру, а по оси ординат величину $\frac{e-1}{e+2} \frac{M}{r}$, то получится прямая, по наклону которой (B) легко найти дипольный момент. Действительно, в соответствии с уравнениями

$$m = \sqrt{\frac{9RB}{4\pi N \frac{2}{0}}} = 0,01282 \cdot 10^{-18} \sqrt{B}.$$

Для того чтобы построить эту прямую, надо измерить емкость конденсатора с изучаемым веществом хотя бы три двух температурах, а также знать плотность вещества при этих температурах.

Метод расчета иллюстрируется рис. 2.11 ($B = \operatorname{tg} \beta$). Из него видно, что $\mu_{\text{HCl}} > \mu_{\text{HBr}} > \mu_{\text{HI}}$ и $\mu_{\text{H}_2} = 0$;

Оценим масштаб (μ : так как $e = 4,802 \cdot 10^{-10}$, а l соизмеримо с размером молекул (10^{-8} см), то μ является величиной порядка 10^{-18}).

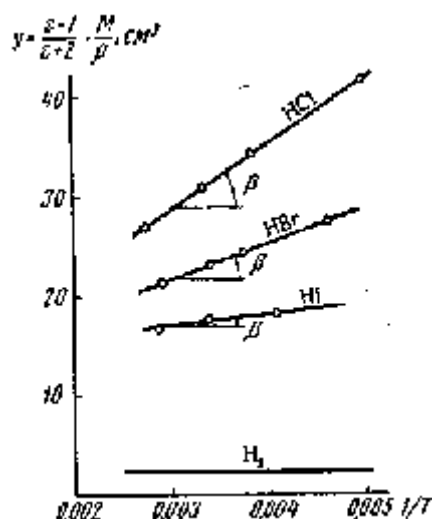


Рис. 2.11. График для определения дипольного момента ($\mu = 0,01282 \cdot 10^{-18} \sqrt{tgb}$)

Начнем с того, каким образом меняется данное свойство в группе сходных веществ. Для HCl, HBr и HI дипольные моменты равны соответственно 1,04; 0,79 и 0,38D. Падение μ , в этом ряду объясняется тем, что уменьшение различия в электроотрицательностях уменьшает степень полярности связи.

Параллелизм хода значений μ в двух сходных рядах иллюстрируется рис. 2.12.

При рассмотрении дипольных моментов сложных молекул каждой связи целесообразно приписывать определенное значение μ , учитывая при этом не только его величину, но и знак (в зависимости от направления смещения электронов), то есть рассматривая дипольный момент, приходящийся на связь, как вектор. При этом надо принимать во внимание вклад в дипольный момент неподеленных пар электронов.

Дипольный момент многоатомной молекулы можно считать равным векторной сумме дипольных моментов всех связей (пренебрегая их взаимным влиянием).

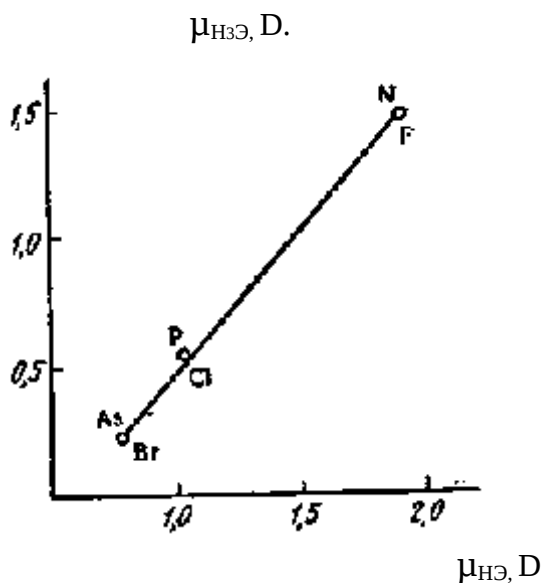


Рис. 2.13. Сравнение дипольных моментов водородных соединений элементов VII и V групп периодической системы

Векторное сложение дипольных моментов связей показано на рис. 2.14 (во всех случаях принято, что вектор направлен от + к —).

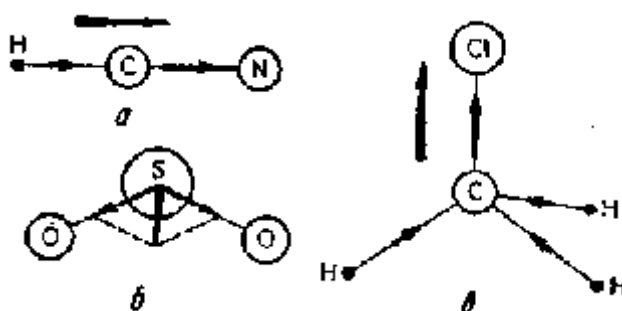


Рис. 2.14. Сложение дипольных моментов связей в молекулах:
а - HCN; б — SO₂ и в - CH₃Cl

2.7. Геометрическая структура молекул

Из изложенного следует, что определение дипольного момента позволяет сделать заключения о характере химической связи (ионная, полярная или неполярная ковалентная) и о геометрической структуре молекулы.

Так, для определения строения вещества вычисляют μ (по правилу сложения векторов) для различных моделей. Правильной оказывается та из них, для которой вычисленное значение наиболее близко к опытному.

Рассмотрим несколько простых примеров. Из двух мыслимых вариантов (а и б) строения молекулы аммиака (рис. 2.15) выбираем б, поскольку измерения показывают, что молекула полярна.

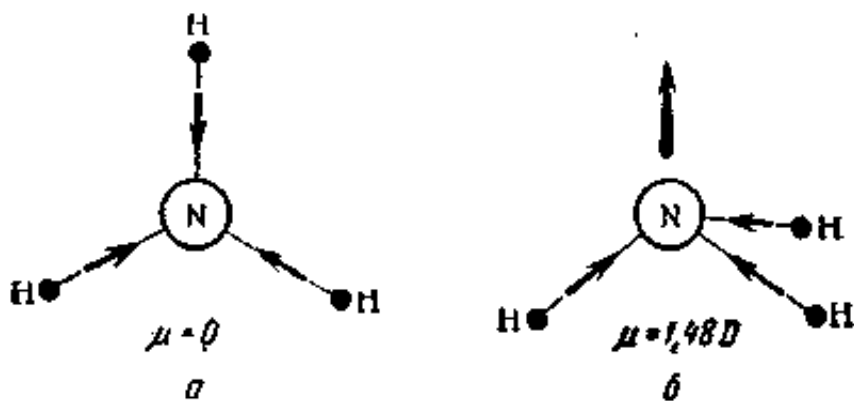
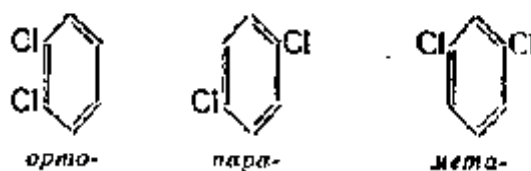


Рис. 2.15. Дипольные моменты двух мыслимых вариантов строения молекулы NH_3 : а — плоская; б — пирамидальная

Мы синтезировали дихлорбензол $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. Какой из трех?



Допустим, оказалось, что дипольный момент полученного соединения равен дипольному моменту хлорбензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. Тогда построив параллелограмм дипольных моментов связей (рис. 2.16), убеждаемся, что был синтезирован *мета*-изомер, так как для *пара*-дихлорбензола $\mu = 0$, а для *орто*-дихлорбензола $\mu = \mu_{\text{C-Cl}}\sqrt{3}$.

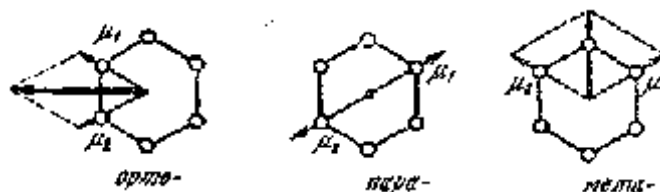


Рис. 2.16. Дипольные моменты изомеров дихлорбензола (каждая стрелка в масштабе равна величине $\mu_{\text{C-Cl}}$)

По дипольному моменту можно различить и *цис*- и *транс*-изомеры. Так, у *транс*-дихлорэтилена в отличие от *цис*-дихлорэтилена дипольный момент равен нулю.

При наличии в молекуле многоатомных заместителей следует учесть их природу. Это поясняется примером с нитробензолом и толуолом



Группы NO_2 и CH_3 дают вклады в дипольный момент молекулы, отличающиеся не только по величине, но и по знаку.

2.8. Эффективные заряды

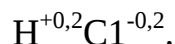
Когда атом образует химическую связь, его электронная плотность меняется. Это изменение можно учесть, приписав атому некоторый *эффективный заряд* δ (в единицах заряда электрона). Эффективные заряды, выражающие асимметрию электронного облака, носят условный характер, так как электронное облако делокализовано и его нельзя разделить между ядрами.

Для атомов, образующих ковалентную молекулу, $\delta = 0$; в ионной молекуле эффективный заряд атомов равен заряду иона. Для всех других (полярных) молекул он имеет промежуточные значения.

Под влиянием внешнего поля δ увеличивается вплоть до значения, отвечающего ионной связи. Это возрастание тем больше, чем значительнее поляризуемость, которая, в свою очередь, увеличивается с электроотрицательностью.

Значения δ определяют различными методами: на основании изучения оптических спектров поглощения, рентгеновских спектров, ядерного резонанса и т. д.

Эффективный заряд можно рассматривать как меру поляризуемости ковалентной связи. Так, расчет, осуществленный на основании исследования рентгеновских спектров поглощения, для хлороводорода дал следующие величины:



Этот результат можно трактовать так: в молекуле HCl зона максимального перекрытия связывающих электронных облаков смещена в сторону более электроотрицательного атома хлора, в результате чего атом водорода поляризуется положительно ($\delta_{\text{H}} = 0,2$), а атом хлора — отрицательно ($\delta_{\text{Cl}} = -0,2$). Можно сказать и иначе: связь в молекуле HCl примерно на 20 % имеет ионный характер. Таким образом, она близка к ковалентной. Молекула же NaCl , для которой $\text{Na}^{+0,8}\text{Cl}^{-0,8}$, представит пример соединения, где химическая связь, наоборот, ближе к ионной. Эти результаты подкрепляются и следующими данными: $\mu_{\text{HCl}} = 1,0D$; $\mu_{\text{NaCl}} = 10D$.

Значения δ на атомах — аналогах в однотипных соединениях меняются закономерно. Действительно, в ряду HF имеем: $\delta_{\text{F}} = 0,45$; $\delta_{\text{Cl}} = 0,2$; $\delta_{\text{Br}} = 0,12$; $\delta_{\text{I}} = 0,05$. Очевидно, в подобных рядах молекул будет наблюдаться количественный параллелизм между значениями δ и величинами μ .

В табл. 2.6 приведены значения эффективных зарядов атомов для некоторых соединений, найденные по рентгеновским спектрам поглощения.

Хотя эти значения δ являются ориентировочными, но из них можно сделать вполне определенные выводы: так, обращает на себя внимание тот факт, что нет соединения, в котором эффективный заряд атома был бы больше 2; в соединениях одного и того же атома его эффективный заряд падает с увеличением степени окисления ($\text{Cg}^{+2}\text{Cl}_2 - \text{Cg}^{+3}\text{Cl}_3 - \text{K}_2\text{Cg}^{+6}\text{O}_4$), то есть чем выше формальная валентность, тем больше доля ковалентной связи (что обусловлено уменьшением полярности связей по мере увеличения их числа).

Таблица 2.6

Эффективные заряды атомов в некоторых соединениях

Вещество	Атом	Δ	Вещество	Атом	δ
HCl	Cl	-0,2	GeBr ₄	Ge	+1,1
SO ₂ Cl ₂	Cl	-0,1		Br	-0,3
C ₂ H ₄ Cl ₂	Cl	0	ZnBr ₂	Zn	+0,5
KClO ₃	Cl	+0,7		Br	-0,25
LiClO ₄	Cl	+0,8	IBr	Br	-0,1
H ₂ S	S	-0,2	GeH ₄	Ge	+0,2
SO ₂	S	-0,1	GeO ₂	Ge	+0,1
SCl ₂	S	+0,2	K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr	+0,1
CaSO ₄	S	+0,4	K ₂ CrO ₄	Cr	+0,2
KMnO ₄	Mn	+0,3	CrCl ₃	Cr	+1,3
CaTiO ₃	Ca	+1,5	CrCl ₂	Cr	+1,9

Раздел 3 МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

3.1. История создания и основные положения

В XIX в. до открытия сложности атома вопрос о наличии химической связи между атомами решался только экспериментально. По данным химического анализа устанавливался состав молекул вещества. Все атомы, составляющие молекулу, рассматривались как химически связанные.

Теория строения Бутлерова — первый и значительный шаг в сторону развития представлений о химической связи. В ней впервые показано, что молекула — совокупность атомов, связанных в определенном порядке. Представление об определенном расположении атомов в молекуле отражено в написании структурных формул. Однако природа химической связи и смысл штриха в структурной формуле оставались неясными. Поэтому принципиально не могли быть выяснены и пока атом считался неделимым. В начале 20-х годов, когда стало известно ядерно-электронное строение атома, выяснилось, что химическая связь заключается во взаимодействии электрически заряженных частиц. Физический смысл штриха в структурных формулах попытался расшифровать в 1916 г. Г. Льюис на основе теории строения электронной оболочки атома Н. Бора. Согласно представлениям Г. Льюиса, атомы в молекулах связаны между собой за счет образования общих электронных пар, принадлежащих обоим связанным атомам. Количество электронов данного атома, которое участвует в образовании электронных пар (равное числу общих пар связывающих этот атом с другими атомами), определяет его валентность. Таким образом, черточка в структурной формуле, отвечающая единице валентности, обозначает пару электронов. Во многих молекулах общее количество электронов на внешнем энергетическом уровне атомов (с учетом общих электронных пар каждого из атомов, входящих в молекулу) равно восьми или двум, т. е. количеству электронов на внешнем энергетическом уровне инертных элементов — этим и объясняется устойчивость молекул по теории Льюиса. Связь между атомами, осуществляющаяся по схеме Г. Льюиса, называлась атомной или ковалентной. Название связи «ковалентная», что значит «равновалентная», подчеркивало равное участие двух связанных атомов в образовании связи.

В теории Льюиса было много уязвимых мест. В частности, непостижимым казалось объединение одноименно заряженных частиц — электронов, которым по классическим законам электростатики полагалось отталкиваться. Однако теория Льюиса объясняла многие экспериментальные факты, была очень наглядна, допускала использование привычных и удобных структурных формул и поэтому получила широкое признание.

Результаты расчета показали, что, если спины электронов у взаимодействующих атомов H антипараллельны, электронный заряд между ядрами в молекуле значительно уплотняется и это удерживает ядра на определенных равновесных расстояниях друг от друга, связывает ядра и электроны в единую устойчивую систему. В случае параллельности спинов у атомов H при их взаимодействии электронная плотность между ядрами понижается по сравнению с электронной плотностью в изолированных атомах на том же расстоянии от ядра и устойчивой системы не образуется — атомы отталкиваются. Найденная расчетным путем энергия диссоциации молекулы водорода и длина $H-H$ связи удовлетворительно согласовывалась с опытными значениями этих величин.

3.2. Квантово-механическое объяснение ковалентной связи

Установить физические причины возникновения связи между атомами удалось только после того, как стали известны законы движения микрочастиц — была создана квантовая механика.

В 1927 г., через год после появления статьи Шредингера, в которой было предложено уравнение, носящее его имя, появилась работа Гейтлера и Лондона (Германия), содержащая квантовомеханический расчет молекулы водорода. Эта работа положила начало применению квантовой механики для решения химических проблем.

Следует отметить, что точное решение уравнения Шредингера для конкретных задач, встречающихся в теории атома и молекулы, сопряжено с чрезвычайно большими математическими трудностями, которые удалось преодолеть только в немногих случаях. Точное решение найдено пока только для одноэлектронных систем — атома водорода и водородоподобных ионов, а также ионизированной молекулы водорода H^2+ . Для других атомов и молекул в настоящее время возможно получение только приближенных решений уравнения Шредингера. Эти решения имеют большое значение для химической науки, так как они объясняют природу и свойства химических связей. Поэтому прежде чем приступить к рассмотрению результатов квантово механической трактовки химической связи, целесообразно познакомиться с некоторыми математическими приемами, используемыми при приближенном решении уравнения Шредингера.

При рассмотрении молекулы водорода функция потенциальной энергии электронов дается выражением, состоящим из шести членов. Для других молекул потенциальная энергия электронов определяется еще более сложными соотношениями. Отыскать функцию ψ , удовлетворяющую уравнению Шредингера, в этих случаях не удастся. Поэтому стараются найти функцию ψ и значения E , близкие к тем неизвестным ψ и E , которые являются решением уравнения Шредингера.

Для движения одной частицы это уравнение имеет вид

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \psi = E \psi \quad (1)$$

Оно может быть записано в более компактной форме, удобной для нахождения приближенных решений. Введем обозначения, позволяющие придать данному уравнению такую форму, чтобы для определенной функции потенциальной энергии $U(x, y, z)$ величина E могла быть найдена при помощи функции, которую можно считать достаточно хорошим приближением к неизвестной функции ψ , являющейся решением уравнения Шредингера. Используем обозначение

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (2)$$

Символ ∇^2 (набла в квадрате) называется *оператором Лапласа*. Оператор Лапласа является сокращенным условным выражением для обозначения суммирования вторых производных функции по координатам. С введением этого обозначения уравнение Шредингера принимает вид

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi + U \psi = E \psi \quad (3)$$

при этом подразумевается, что V является функцией координат x, y и z .

Для еще большего упрощения записи вводится *оператор Гамильтона* (*гамильтониан*):

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + U \quad (4)$$

С введением гамильтониана запись уравнения Шредингера принимает очень простую форму:

$$H \psi = E \psi \quad (5)$$

Теперь умножим обе части уравнения на функцию ψ ; тогда получим

$$\psi H \psi = \psi E \psi \quad (6)$$

$$\psi H \psi = E \psi^2 \quad (7)$$

откуда

$$E = \frac{\psi H \psi}{\psi^2} \quad (8)$$

Если бы было известно выражение для функции ψ , являющееся решением уравнения Шредингера, то уравнение (8) давало бы величину E при подстановке значений $\psi^*H\psi$ и ψ^2 для любой точки пространства.

Очевидно, если взять приближенную функцию ψ , то подстановка значений этой функции даст приближенные значения E . Поскольку функция является приближенной, использование некоторых из ее значений может привести к величине E , очень сильно отличающейся от ее истинного значения. Неопределенность в выборе значений $\psi^*H\psi$ и ψ^2 устраняется, если произвести интегрирование этих функций по всему пространству (от значения каждой из координат $-\infty$ до значения $+\infty$); тогда уравнение для вычисления энергии принимает вид

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi dv}{\int \psi^2 dv} \quad (9)$$

где dv - элемент объема. Если функция ψ нормирована, то интеграл, стоящий в знаменателе, равен единице, и уравнение (9) приобретает форму

$$E = \int \psi^* H \psi dv \quad (10)$$

Уравнения (9) и (10) могут быть использованы для вычисления энергии и для систем, содержащих несколько электронов. В этом случае гамильтониан запишется так:

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \sum \nabla_i^2 + U, \quad (11)$$

где ∇_i^2 — оператор Лапласа, содержащий координаты i -го электрона (суммирование производится по всем электронам).

С помощью уравнения (9) можно приближенно рассчитать основную характеристику системы (атома или молекулы) — ее энергию, если найдена функция ψ , достаточно близкая к истинной волновой функции системы. Выбор наилучшего вида приближенной функции производится с помощью *вариационного метода*.

В вариационном методе исходят из того, что чем меньше величина E , получаемая по уравнению (9) или (10) при помощи выбранной функции ψ , тем она ближе к истинному значению энергии основного состояния системы, а выбранная волновая функция — к истинной. Данное положение может быть строго доказано. Не приводя этого доказательства, можно объяснить принцип вариационного метода следующим рассуждением. Как мы знаем, волновая функция описывает распределение плотности электронного облака. Основному состоянию молекулы — состоянию с наиболее низ-

кой энергией — отвечает какое-то определенное распределение электронной плотности, выражаемое истинной волновой функцией, которая неизвестна. Приближенная волновая функция отвечает какому-то иному распределению электронной плотности, для которого энергия будет больше. Чем ближе взятая функция к истинной, тем ниже будет вычисленная с ее помощью энергия, тем ближе будет последняя к действительному значению E основного состояния системы.

Решение квантово-механических задач в теории молекулы сводится к испытанию при помощи уравнения (9) различных функций, согласующихся с физической картиной движения электронов в молекуле. Та из этих функций, которая даст минимальное значение E , может считаться наилучшим образом описывающей состояние системы.

При применении вариационного метода приближенная волновая функция ψ обычно берется как сумма произведений независимых друг от друга функций $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$ и коэффициентов $c_1, c_2, c_3, \dots$, то есть

$$Y = c_1 j_1 + c_2 j_2 + c_3 j_3 + \dots + c_n j_n . \quad (12)$$

К функциям $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ предъявляются те же требования, что и к волновой функции, — они должны быть конечны, непрерывны и однозначны и должны обращаться в нуль на бесконечно большом расстоянии от молекулы.

Разумеется, необходимо, чтобы функции соответствовали рассматриваемой задаче — они должны зависеть от заряда ядра и координат. Желательно, чтобы они возможно точнее учитывали все особенности рассматриваемой системы, в частности, взаимное отталкивание электронов.

Очевидно, что при подстановке функции (12) в уравнение (9) величина E зависит от значений коэффициентов $c_1, c_2, c_3, \dots$. Согласно принципу вариационного метода, эти коэффициенты нужно выбрать такими, чтобы величина E была минимальной. Это удобно сделать, рассматривая коэффициенты как переменные величины, от которых зависит значение E , тогда условие минимума E выразится системой уравнений

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0; \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0; \quad \dots \dots \dots \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0 . \quad (13)$$

Решение данной системы уравнений позволяет найти значения $c_1, c_2, c_3, \dots$, при которых величина энергии системы минимальна; в этом случае функция ψ , представленная суммой (12), наиболее близка к истинной волновой функции, являющейся решением уравнения Шредингера.

Рассмотрим, как это делается, на примере волновой функции, содержащей два коэффициента c_1 и c_2

$$Y = c_1 j_1 + c_2 j_2 . \quad (14)$$

а затем распространим полученный результат на функцию, содержащую любое число коэффициентов.

Подставив выражение (14) в уравнение (9) и учитывая, что гамильтониан суммы можно представить как сумму гамильтонианов слагаемых, получаем

$$E = \frac{c_1^2 \int j_1 H j_1 dv + c_1 c_2 \int j_1 H j_2 dv + c_1 c_2 \int j_2 H j_1 dv + c_2^2 \int j_2 H j_2 dv}{c_1^2 \int j_1^2 dv + 2c_1 c_2 \int j_1 j_2 dv + c_2^2 \int j_2^2 dv}. \quad (15)$$

Для сокращения записи интегралы в уравнении (15) удобно обозначить буквами. Интегралы, содержащие оператор Гамильтона, обозначаются буквой H , не содержащие гамильтониан — буквой S . Индексами снизу указывается, какие функции стоят под знаком интеграла. Так, H_{11} (читается «аш один—один») соответствует интегралу $\int j_1 H_1 du$. аналогично

$$\begin{aligned} H_{12} &= \int \varphi_1 H \varphi_2 dv, \\ H_{21} &= \int \varphi_2 H \varphi_1 dv, \\ H_{22} &= \int \varphi_2 H \varphi_2 dv, \\ S_{11} &= \int \varphi_1 \varphi_1 dv = \int \varphi_1^2 dv, \\ S_{12} &= S_{21} = \int \varphi_1 \varphi_2 dv, \\ S_{22} &= \int \varphi_2 \varphi_2 dv = \int \varphi_2^2 dv, \end{aligned}$$

Можно показать, что

$$H_{12} = H_{21} \quad (16)$$

С помощью этих обозначений уравнение (15) запишется в более компактной форме:

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}}. \quad (17)$$

В соответствии с условиями (13) нужно продифференцировать выражение для E по c_1 и c_2 и приравнять полученные производные нулю. Для этого следует воспользоваться формулой, выражающей производную дроби.

Здесь u и v представляют выражения, стоящие в числителе и в знаменателе (17). В нашем случае

$$\left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{vu' - uv'}{v^2} = 0,$$

отсюда

Известно, что подобные системы уравнений имеют решения, отличные от нуля, в том случае, когда детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных системы, равен нулю, то есть

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Этот детерминант называют вековым; более кратко данное условие можно записать в общем виде

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0.$$

Решив вековой детерминант, находят выражение для энергии E ; затем, подставив его в систему вековых уравнений, определяют коэффициенты $c_1, c_2, \dots$

Если сумма (12) содержит большое число членов, то вид функций $\phi_1, \phi_2, \dots$ оказывает сравнительно малое влияние на результат. Выбрав надлежащим образом коэффициенты $c_1, c_2, \dots$, можно получить достаточно хорошее приближение к истинной волновой функции [при бесконечно большом числе членов в уравнении (12) с любыми функциями, соответствующими рассматриваемой задаче, при надлежащем образом найденных коэффициентах величина E , вычисленная по уравнению (9), совпадает с истинной]. Естественно, что при большом числе членов в уравнении (12) вычисления становятся очень сложными.

Наоборот, если берется сумма, состоящая из малого числа членов, выбор функций, составляющих сумму, имеет большое значение. Очевидно, что удовлетворительный результат может быть получен только в том случае, если взятая функция отражает реальное состояние системы, а этого при малом числе членов можно достигнуть лишь при удачном выборе функций.

3.3. Результаты квантово-механического рассмотрения молекулы водорода по Гейтлеру и Лондону

В молекуле водорода имеется два электрона, движущихся в поле двух ядер. Если обозначить расстояния между частицами, как это сделано на рис. 3.1, то выражение

При построении волновой функции электронов молекулы водорода Гейтлер и Лондон взяли за основу волновую функцию электрона в атоме водорода, находящемся в нормальном состоянии - в 1 s -состоянии. Эта волновая функция определяется соотношением для потенциальной энергии запишется в виде

$$U = \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{b1}}. \quad (20)$$

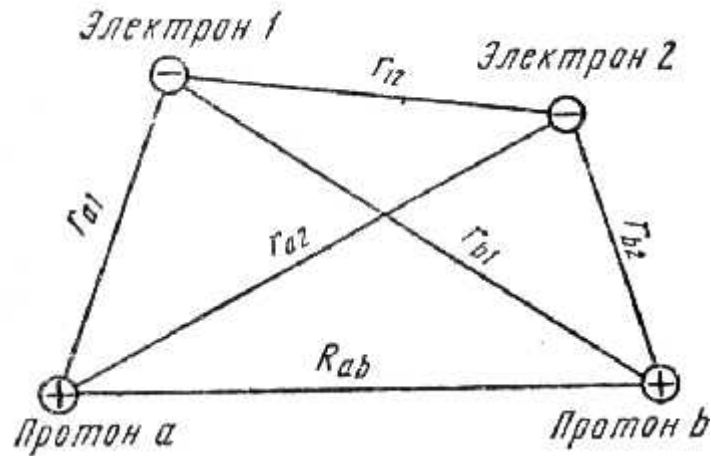


Рис. 3.1. Расстояние между частицами в молекуле водорода

$$y_{13} = \frac{1}{\sqrt{\rho}} e^{-r}, \quad (21)$$

где r - расстояние электрона от ядра (выраженное в атомных единицах).

Очевидно, если атомы находятся на большом расстоянии друг от друга, то движение их электронов не будет претерпевать существенных изменений и волновая функция системы может быть выражена произведением волновых функций двух атомов водорода:

$$y = y_a(1)y_b(2). \quad (22)$$

Такой вид общей волновой функции обусловлен тем, что ψ^2 выражает вероятность нахождения электрона в рассматриваемом элементе объема, а вероятность одновременного пребывания электронов в соответствующих элементах объема определяется произведением вероятностей (согласно закону теории вероятностей вероятность одновременного осуществления двух событий равна произведению их вероятностей). Входящая в выражение (21) величина r для функции $\psi_a(1)$ равна r_{a1} , а для функции $\psi_b(2)$ - r_{b2} .

Поскольку электроны абсолютно неразличимы, то можно, наоборот, считать электрон 1 двигающимся около ядра b , а электрон 2 — около ядра a . Поэтому аналогично (22) можно написать

$$y = y_b(1)y_a(2). \quad (23)$$

Вследствие неразличимости электронов выражения (22) и (23) равнозначны; но оба они являются плохим приближением к действительному

виду волновой функции в молекуле водорода, поскольку движение электронов в молекуле сильно отличается от их движения в свободных атомах.

Гейтлер и Лондон предположили, что достаточно хорошим приближением к истинному виду волновой функции в молекуле водорода будет выражение, учитывающее возможность движений электронов, выражаемых обоими соотношениями. Таким образом, была «сконструирована» волновая функция для электронов в молекуле водорода, являющаяся *линейной комбинацией* функций (22) и (23):

$$y = c_1 y_a(1) y_b(2) + c_2 y_b(1) y_a(2) \quad (24)$$

Как видно из соотношения (21), в предложенной Гейтлером и Лондоном волновой функции электронов в молекуле водорода учитывается их взаимодействие с ядрами (величина ψ падает с увеличением r), но не принимается во внимание взаимное отталкивание электронов.

С помощью функции (24) была рассчитана энергия электронов для различных значений расстояния между ядрами R_{ab} .

Применение вариационного метода показывает, что в данном случае возможны два решения системы уравнений (13);

$$\begin{aligned} \text{в одном случае} \quad c_1 &= c_2, \\ \text{в другом} \quad c_2 &= -c_1. \end{aligned}$$

Таким образом, возможны два варианта волновой функции (24):

$$y = c_S [y_a(1) y_b(2) + y_b(1) y_a(2)] \quad (25)$$

$$y = c_A [y_a(1) y_b(2) - y_b(1) y_a(2)] \quad (26)$$

В этих уравнениях коэффициенты c_S и c_A являются нормирующими множителями, они выбираются таким образом, чтобы суммарная вероятность нахождения электронов в пространстве была равна единице.

Уравнение (25) показывает, что если поменять местами ядра или электроны (т. е. переставить индексы (1) и (2) или a и b), то функция ψ_S останется той же самой. Поэтому ее называют *симметричной* относительно координат как ядер, так и электронов. Наоборот, при подобной перестановке для функции ψ_A происходит изменение ее знака; поэтому функция ψ_A называется *антисимметричной*.

Как можно физически истолковать симметричную и антисимметричную функции? Вспомним принцип Паули. Согласно этому принципу, в атомной или молекулярной системе не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми. Квантовые числа определяют вид волновой функции, характеризующей состояние электрона. Поскольку при перестановке электронов симметричная функция не изменяется, то может показаться, что эти электроны находятся в одном и том же состоянии, что противоречит принципу Паули. Однако волновые

функции атома водорода (21), из которых составлена функция (27), не учитывают спин электрона. Поэтому электроны в молекуле, состояние которых выражается симметричной ψ -функцией, должны иметь различные спиновые квантовые числа, т. е. эти электроны будут иметь противоположно направленные, или *антипараллельные, спины*.

Наоборот, антисимметричная функция отвечает такому состоянию, когда электроны имеют одинаково направленные, или *параллельные, спины*.

Результаты расчета энергии электронов в молекуле H_2 представлены на рис. 3.2. В случае симметричной волновой функции кривая имеет вид, характерный для молекулы, — она показывает образование химической связи. Вычисленное по методу Гейтлера и Лондона равновесное расстояние между атомами r_0 составляет 0,869 Å, изменение энергии электронов при образовании связи $E = 3,1$ эв (72,3 ккал/моль). Как уже указывалось, наиболее точный эксперимент дает $r_0 = 0,74116$ Å и $E = 4,7466$ эв. Принимая во внимание весьма приближенный характер использованной волновой функции, составленной из неизменных волновых функций атомов и не учитывающей в явном виде взаимного отталкивания электронов, такое совпадение можно считать вполне удовлетворительным.

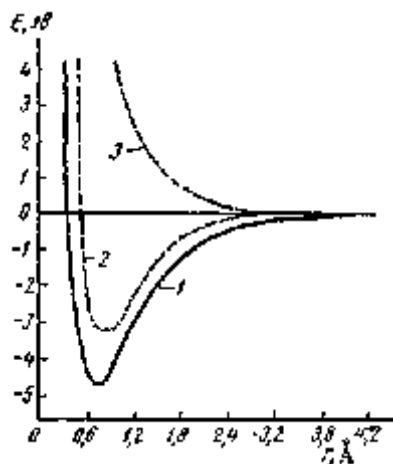


Рис. 3.2. Сопоставление расчета молекулы водорода с экспериментальными данными:

1 — экспериментальная кривая 2 — расчет с помощью симметричной волновой функции (25.), 3 — расчет с помощью антисимметричной функции (26.)

Таким образом, расчет Гейтлера и Лондона дал количественное объяснение химической связи на основе квантовой механики.

Он показал, что если электроны атомов водорода обладают противоположно направленными спинами, то при сближении атомов происходит значительное уменьшение энергии системы - возникает химическая связь. Образование химической связи обусловлено тем, что при наличии у электронов антипараллельных спинов становится возможным передвижение электронов около обоих ядер, которое иногда не вполне удачно называют «обменом электронов». Возможность движения электронов около обоих

ядер приводит к значительному увеличению плотности электронного облака в пространстве между ядрами. Между ядрами появляется область с высокой плотностью отрицательного заряда, который «стягивает» положительно заряженные ядра.

Притяжение уменьшает потенциальную энергию электронов, а, следовательно, и потенциальную энергию системы — возникает химическая связь. Следовательно, образование химической связи объясняется понижением потенциальной энергии электронов, обусловленным увеличением плотности электронного облака в пространстве между ядрами.

На рис. 3.3 показано распределение электронной плотности в системе, состоящей из двух ядер и двух электронов, вычисленное при помощи волновых функций (25 и (26) (вспомним, что плотность электронного облака определяется квадратом волновой функции). Участки с большей плотностью электронного облака сделаны на рис. 3.3 более темными. Так как при наличии у электронов антипараллельных спинов их волновые функции складываются, то плотность электронного облака между ядрами возрастает; в этом случае говорят, что электронные облака (точнее, волновые функции) перекрывают друг друга.

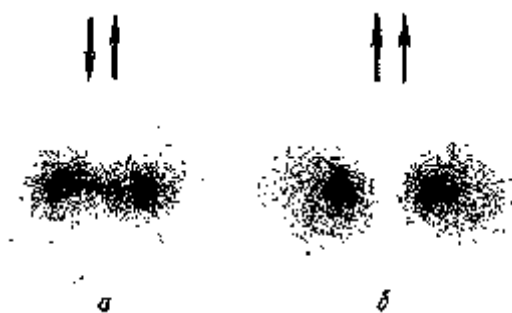


Рис. 3.3. Электронные облака атомов водорода при различной взаимной ориентации спинов электронов *а* — антипараллельные спины — атомы соединяются в молекулу, *б* — параллельные спины — атомы отталкиваются

Перекрывание электронных облаков нельзя рассматривать как простое наложение электронного облака одного изолированного атома на электронное облако другого изолированного атома.

Поскольку складываются волновые функции, определяемая величиной ψ^2 электронная плотность между атомами будет больше суммы плотностей электронных облаков изолированных атомов для тех же расстояний от ядра. При образовании химической связи электронные облака как бы вытягиваются навстречу друг другу.

Наоборот, в случае антисимметричной волновой функции, которая характеризует электроны с параллельными спинами, плотность электронного облака между атомами падает до нуля — электроны выталкиваются из пространства между ядрами и химической связи не возникает.

Гейтлером и Лондоном был также произведен квантово-механический расчет энергии взаимодействия молекулы водорода с третьим атомом водорода. Расчет показал, что третий атом не будет притягиваться — образование молекулы H_3 невозможно. Так было дано теоретическое обоснование важнейшего свойства ковалентной связи — *насыщаемости*.

Не рассматривая данный расчет, можно пояснить его результат исходя из того, что было сказано выше о результатах расчета молекулы H_2 . Присоединение третьего атома к молекуле H_2 невозможно, поскольку условием для перекрывания электронных облаков, которое дает химическую связь, является наличие у электронов антипараллельных спинов. Спин электрона третьего атома водорода неизбежно будет совпадать по направлению со спином одного из электронов в молекуле. Поэтому между третьим атомом водорода и молекулой водорода будут действовать силы отталкивания, подобные тем, которые появляются при сближении двух атомов водорода с параллельными спинами.

Итак, квантовая механика получила еще одно опытное доказательство, и вместе с тем была подтверждена электрическая природа химической связи. С другой стороны, так как молекула водорода в то время считалась простейшей, пара электронов с антипараллельными спинами, осуществляющая в этой простейшей молекуле химическую связь, была признана единицей химического сродства — единицей валентной связи в любых молекулах.

Идея Г. Льюиса получила квантовомеханическое оправдание. Метод ВС стал очень популярным. Большая роль в развитии и популяризации метода ВС принадлежит американскому химику Л. Полингу. Основные положения метода ВС заключаются в следующем:

1. Химическая связь между двумя атомами возникает за счет попарного обобщения части электронов с их валентных электронных слоев. При этом электронные облака, частично прерываясь, в значительной степени распределяются в пространстве между ядрами связывающихся атомов.

2. Электронная плотность общей электронной пары локализована в поле двух связанных атомов и соответствует единице химической связи (штриху в структурной формуле). Количество электронных пар, связывающих данный атом с другим, определяет количество единиц его химической связи — его валентность.

3. Обобщаться могут лишь электроны, которые при взаимодействии атомов занимают по одному квантовые ячейки, то есть так называемые неспаренные внутри атома электроны.

4. Чтобы одиночные электроны двух атомов образовали общую электронную пару, спины этих электронов обязательно должны различаться знаком - быть антипараллельными.

3.4. Валентность элементов на основании теории Гейтлера и Лондона

Подобно тому как было рассмотрено взаимодействие молекулы H_2 с третьим атомом водорода, можно рассмотреть взаимодействие атома He с атомом H.

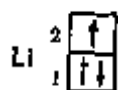
Электронное строение атома гелия в нормальном состоянии выражается формулой $1s^2$; таким образом, в атоме гелия, имеются два электрона, у которых $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$. Согласно принципу Паули, эти электроны должны иметь антипараллельные спины. Очевидно, электрон атома водорода имеет спин, направление которого совпадает с направлением спина одного из электронов в атоме гелия. Поэтому общее электронное облако, связывающее атомы He и H, не может образоваться; между этими атомами не возникает химической связи.

Гейтлером и Лондоном было рассмотрено также взаимодействие двух атомов He. Здесь тоже невозможно образование химической связи, поскольку каждый из электронов одного из атомов будет иметь спин того же направления, как у одного из электронов другого атома.

Электронное строение атома He может быть выражено схемой,



которая показывает, что два электрона находятся в одной квантовой ячейке. Два электрона с противоположными спинами, занимающие одну квантовую ячейку, называют *спаренными*. Пользуясь этой терминологией, можно сказать, что согласно теории Гейтлера и Лондона водород способен к образованию молекулы H_2 потому, что в его атоме имеется один неспаренный электрон, а гелий не может образовать молекулу He_2 ввиду того, что оба электрона в атоме He являются спаренными. Рассмотрим теперь взаимодействие двух атомов Li. Электронное строение атома лития ($1s^2 2s^1$) выражается схемой



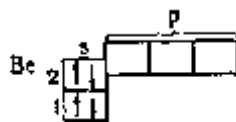
В этом атоме имеется один неспаренный 2s-электрон; поэтому за счет спаривания одиночных s-электронов можно ожидать образования молекулы Li_2 , аналогичной молекуле H_2 . Действительно, молекула Li_2 существует. Энергия связи в молекуле Li_2 (1,13 эв) приблизительно в четыре раза меньше энергии связи в молекуле H_2 (4,48 эв). Это обусловлено наличием около ядра лития первого электронного слоя — связь Li — Li значительно более длинная, чем связь H — H (2,67 Å вместо 0,74 Å в молекуле H_2); кроме того, две пары электронов первого слоя сильно экранируют заряд ядра и отталкиваются друг от друга. Все это приводит к значительному ослаблению связи.

Распространяя приведенные рассуждения на другие системы, можно сказать, что химическая связь возникает в тех случаях, когда встречаются два атома, имеющие неспаренные электроны. Тогда становится возможным перекрывание электронных облаков (точнее — волновых функций) неспаренных электронов, в результате которого, между атомами создается зона повышенной электронной плотности, обуславливающая химическую связь. Очевидно, если в атоме имеется n неспаренных электронов, то этот атом может образовать химические связи с n другими атомами, имеющими по одному неспаренному электрону. Поэтому согласно теории Гейтлера и Лондона валентность элемента равна числу неспаренных электронов, которые имеются в его атоме. Таким образом, квантово-механические расчеты Гейтлера и Лондона дали теоретическое обоснование предположению Льюиса о том, что химическая связь обусловлена парой электронов.

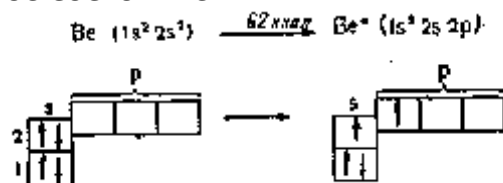
Рассмотрим, исходя из изложенных представлений, валентность элементов второго периода периодической системы.

Литий. Как уже указывалось, литий имеет один неспаренный электрон, поэтому его валентность равна единице.

Бериллий. Атом бериллия имеет электронное строение $1s^2 2s^2$; распределение электронов по квантовым ячейкам представлено для него схемой

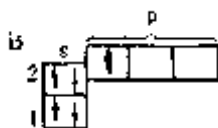


Таким образом, атом бериллия в нормальном состоянии не имеет неспаренных электронов, поэтому его валентность равна нулю. Однако сообщение атому бериллия некоторого количества энергии (62 ккал) переводит его в возбужденное состояние

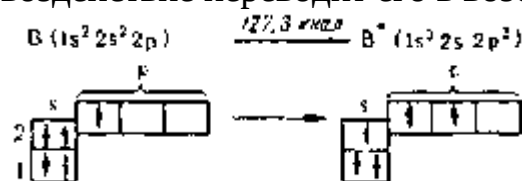


В этом состоянии имеется два неспаренных электрона, то есть атом бериллия проявляет валентность, равную двум. Затраты энергии, необходимой для перевода атома в возбужденное состояние, с избытком компенсируются энергией, выделяющейся при образовании химической связи (вспомним, что энергия одинарной связи имеет величину порядка 100 ккал).

Бор. Электронное строение невозбужденного атома $1s^2 2s^2 2p^1$. Распределение электронов по квантовым ячейкам выражается схемой

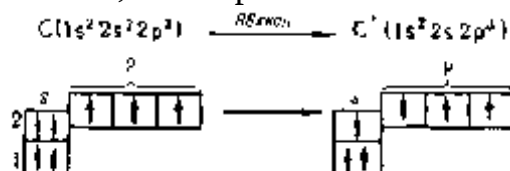


Наличие в нормальном состоянии одного неспаренного $2p$ -электрона означает, что атом бора имеет валентность, равную единице. Однако для него одновалентное состояние не характерно, поскольку не очень большое энергетическое воздействие переводит его в возбужденное состояние.



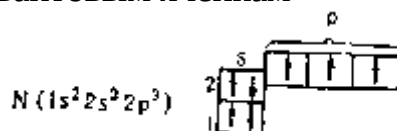
В этом состоянии его валентность равна трем.

Углерод. Электронное строение атома $1s^2 2s^2 2p^2$ соответствует распределению электронов по ячейкам, в котором, согласно правилу Хунда, имеется два одиночных электрона. Однако валентность два для углерода не характерна, поскольку сравнительно легко осуществляется переход атома в возбужденное состояние, в котором его валентность равна четырем:



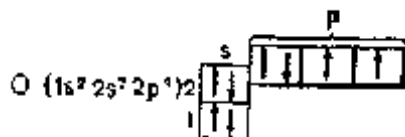
Так же, как и для атомов Be и B, энергия возбуждения углеродного атома компенсируется образованием большего числа химических связей.

Азот. Электронное строение атома азота $1s^2 2s^2 2p^3$ отвечает распределению электронов по квантовым ячейкам



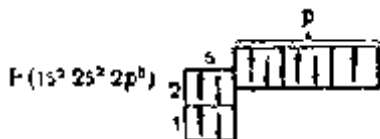
В атоме азота в соответствии с правилом Хунда имеется три одиночных p -электрона, поэтому валентность азота равна трем. Следует отметить, что азот не проявляет валентность, равную пяти. Для этого потребовалось бы переведение электронов на новый (третий) электронный слой, а это сопряжено с такой затратой энергии, которая не может быть компенсирована энергией какой-либо химической связи азота с другим атомом. Поэтому азот в отличие от других элементов V группы не образует соединений NCI_5 , NBr_5 и т. п. Строение молекулы азотной кислоты, в которой степень окисления азота +5, рассмотрено ниже; сейчас лишь отметим, что азот в HNO_3 и N_2O_5 не является пятивалентным.

Кислород. Электронное строение атома кислорода и распределение электронов по квантовым ячейкам будут



Таким образом, атом кислорода проявляет валентность, равную двум.

Фтор. Электронное строение атома и распределение электронов по квантовым ячейкам



показывают, что в атоме фтора имеется только один неспаренный электрон; поэтому фтор одновалентен.

Неон. Электронное строение атома и распределение электронов по квантовым ячейкам



таковы, что в атоме неона нет неспаренных электронов. Неон, подобно гелию, не образует молекул с другими атомами; его валентность равна нулю. Для возбуждения атома Ne необходима очень большая энергия — возбуждение сопряжено с переходом электронов на новый электронный слой.

Проведенное рассмотрение валентности элементов второго периода позволяет понять причину весьма большого отличия этих элементов от всех других элементов периодической системы. Очень сильно оно выражено для трех элементов — азота, кислорода и фтора. Кроме особенностей данных элементов, обусловленных малым радиусом их атомов и ионов, эти отличия связаны также и с тем, что у указанных элементов внешние электроны находятся во втором слое, в котором имеются только четыре квантовые ячейки. Поэтому данные элементы не могут проявлять высокие валентности, которые известны для их аналогов.

Объяснение направленной валентности. Атомы элементов второго и последующих периодов можно рассматривать, как состоящие из *остова*, содержащего внутренние слои, и *наружных валентных электронов*. В настоящее время известны приближенные выражения для волновых функций валентных электронов в различных атомах. Их широко применяют в квантово-механических расчетах молекул. Однако для качественного и наглядного рассмотрения удобно упрощенно считать волновые функции $2s$ -, $2p$ -, $3d$ - и т. д. электронов одинаковыми по своему виду для всех атомов, такими же, как для атома водорода и водородоподобных ионов. Этим упрощением мы будем неизменно пользоваться в дальнейшем.

Выше были приведены данные о волновых функциях электрона в атоме водорода, дополним теперь их еще графическим изображением. На рис. 3.4 представлены графики радиальных составляющих волновых функций $R(r)$ для $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -состояний электрона. Под кривыми изображены фигуры, дающие наглядное представление о зависимости волновой функции от направления в пространстве, определяемой ее угловой составляющей $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. Эти фигуры показывают зависимость ψ от углов θ и φ при фиксированном r . Они построены так, что радиус-вектор, соединяющий любую точку их поверхности с началом координат, пропорционален величине ψ в точке, лежащей на данном направлении на каком-то определенном (например, равном $1 \text{ \AA}$) расстоянии от ядра.

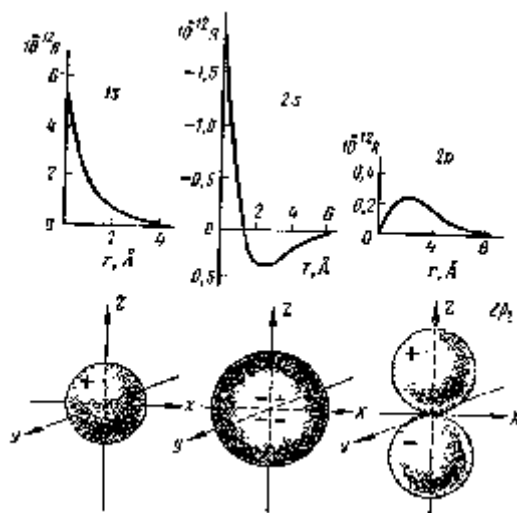


Рис. 3.4. Волновые функции $1s$ -, $2s$ - и $2p_z$ -электронов
(+ и — знаки волновой функции) Значения $R(r)$ соответствуют заряду ядра $Z=1$

Как видно, волновые функции s -электронов имеют сферическую симметрию, при этом волновая функция $2s$ -электронов меняет знак, на больших расстояниях от ядра она положительна, на малых — отрицательна. ψ -функция для $2p$ -электронов имеет цилиндрическую симметрию (в случае $2p_z$ -электронов осью симметрии является ось z) и состоит из двух половинок, имеющих различный знак.

Рассмотрим теперь примеры, которые позволят понять общие закономерности в направленности химической связи.

Обсудим сначала химическую связь в молекуле воды. Молекула H_2O образуется из атома кислорода и двух атомов водорода. Атом кислорода имеет два неспаренных p -электрона, которые занимают две орбитали, расположенные под углом 90° друг к другу. Атомы водорода имеют $1s$ -электроны. На рис. 3.5 показаны волновые функции неспаренных электронов в атомах кислорода и водорода. Очевидно, при сближении атома водорода с электроном, спин которого направлен противоположно спину одного из неспаренных p -электронов атома кислорода, эти электроны об-

разуют общее электронное облако, связывающее атомы кислорода и водорода. При этом угол между связями должен быть близок к углу между облаками p -электронов, то есть к 90° .

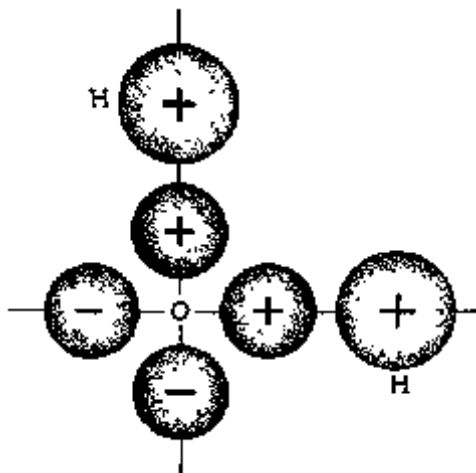


Рис. 3.5. Волновые функции атомов водорода и кислорода (схематическое изображение)

Отличие угла между связями в молекуле H_2O , равного $104,5^\circ$, от величины 90° , которой можно было бы ожидать на основании приведенной схемы, можно объяснить двумя причинами:

1. Связь $\text{O} - \text{H}$ является полярной ковалентной связью — электроны сильнее оттянуты к атому кислорода. В результате этого у атомов водорода появляется некоторый положительный заряд, отталкивание этих зарядов приводит к увеличению угла между связями.

2. Электроны, принадлежащие двум связям $\text{O} - \text{H}$ в молекуле H_2O , имеют одинаково направленные спины. Это ведет к появлению сил отталкивания (аналогичное явление происходит при взаимодействии двух атомов He).

Рис. 3.6 схематически показывает перекрывание волновых функций электронов в молекуле H_2O . Влияние указанных факторов будет меньше в молекуле аналога воды — сероводорода H_2S . В этом соединении связь менее полярна и расстояние между атомами больше. Угол между связями в H_2S составляет 92° ; в H_2Se он равен 91° . Аналогично может быть найдена структура молекулы аммиака. Атом азота имеет три неспаренных p -электрона, орбитали которых расположены в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

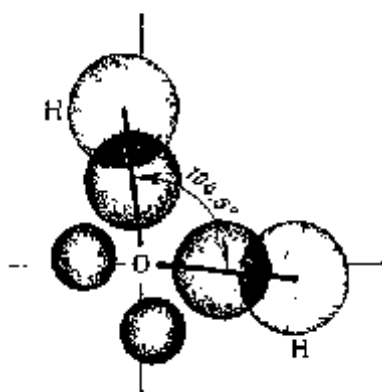


Рис. 3.6. Перекрывание волновых функций электронов при образовании молекулы H_2O .

Очевидно, в соответствии с требованиями метода электронных пар, три связи N—H должны расположиться под углами друг к другу, близкими к 90° . Молекула NH_3 должна иметь форму пирамиды с атомом азота в вершине (рис. 3.7). Экспериментальное значение угла между связями в молекуле NH_3 равно $107,3^\circ$.

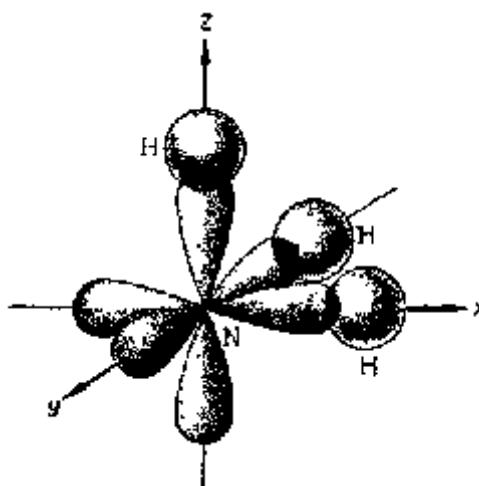


Рис. 3.7. Схема перекрывания электронных облаков при образовании молекулы NH_3

Отличие от величины, даваемой приведенной схемой, обусловлено теми же причинами, что и в случае H_2O . Как и в предыдущем примере, влияние побочных факторов уменьшается при возрастании размера атома. В соединениях PH_3 , AsH_3 и SbH_3 углы между связями составляют соответственно $93,3^\circ$, $91,8^\circ$ и $91,3^\circ$.

На основании изложенного можно сделать вывод, что связи, образованные p -орбиталями, если не принимать во внимание побочных факторов, располагаются под углом 90° друг к другу.

Более сложная картина имеет место при образовании связей атомом углерода. Как уже указывалось, этот атом в возбужденном состоянии обладает четырьмя неспаренными электронами — одним s -электроном и тремя p -электронами.

Рассуждая аналогично, можно было бы ожидать, что атом углерода будет давать три связи, направленные под углом 90° друг к другу (p -электроны), и одну связь, образованную s -электроном, направление которой может быть произвольным, поскольку s -орбиталь имеет сферическую симметрию.

Связи, образованные p -электронами, должны быть более прочными, так как p -орбитали более вытянуты от ядра, чем s -орбиталь, и должны сильнее перекрываться с орбиталями других атомов, образующих связь с углеродом. Однако, как мы знаем, все связи углеродного атома равноценны и направлены к вершинам тетраэдра (угол между ними составляет $109,5^\circ$).

Теоретическое объяснение этого факта было предложено Слейтером и Полингом. Они показали, что при истолковании и расчете химической связи несколько различных орбиталей, не очень сильно отличающихся по энергии, можно заменить тем же количеством одинаковых орбиталей, называемых *гибридными*. Волновая функция гибридной орбитали составляется из волновых функций рассматриваемых электронов, помноженных на некоторые коэффициенты. Так, при образовании четырех связей атомом углерода гибридные волновые функции электронов углерода выражают соотношениями вида

$$\psi_{\text{гиб}} = a\psi_s + b\psi_{p_x} + c\psi_{p_y} + d\psi_{p_z}. \quad (27)$$

Величины коэффициентов a , b , c и d находят из условий нормировки и некоторых других математических требований, предъявляемых к волновым функциям. Эти коэффициенты могут быть как положительны так и отрицательны. Операция нахождения гибридных орбиталей аналогична замене вектора суммой его проекций на оси координат.

Как видно из рис. 3.5, волновая функция $2s$ на малых расстояниях от ядра отрицательна, а на больших положительна. Однако отрицательная часть расположена близко к ядру, ей соответствует небольшая доля электронного облака, и она практически не участвует в перекрывании орбиталей. $2p$ -орбиталь по одну сторону от начала координат положительна, а по другую — отрицательна. При сложении $2s$ -орбитали с $2p$ -орбиталью положительная часть $2p$ -орбитали усиливается, а отрицательная уменьшается. Наоборот, при вычитании $2p$ -орбитали из $2s$ -орбитали возрастает отрицательная часть и уменьшается положительная. Поэтому гибридные волновые функции имеют небольшую величину по одну сторону от ядра и

большую — по другую. Поверхность, изображающая гибридную функцию, представлена на рис 3.8.

Четыре гибридные орбитали атома углерода расположены под углом $109,5^\circ$ друг к другу—они направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода. На рис. 3.9 показана форма электронных облаков для гибридных орбиталей одного атома. Как видно из рис. 3.8 и 3.9, гибридная орбиталь сильно вытянута в одну сторону от ядра. Это обуславливает гораздо более сильное перекрывание таких орбиталей с орбиталями

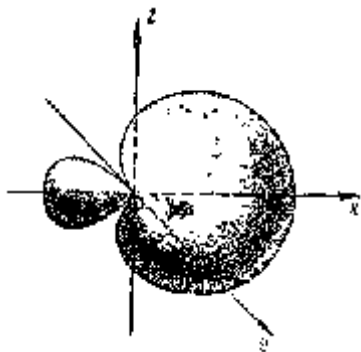


Рис. 3.8. Поверхность гибридной волновой функции

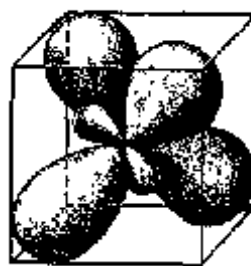


Рис. 3.9. Пространственное расположение гибридных электронных облаков атома углерода

электронов, принадлежащих другим атомам, чем перекрывание орбиталей s - и p -электронов. В соответствии с третьим положением метода валентных связей это приводит к образованию более прочной связи. Поэтому гибридизация вызывает образование более устойчивых молекул. Гибридизации способствует также то обстоятельство, что электроны в многоэлектронных атомах взаимно отталкиваются и стремятся двигаться таким образом, чтобы быть возможно дальше друг от друга. Этому условию более соответствуют гибридные орбитали, чем негибридизованные.

На рис. 3.10 схематически показана перегруппировка электронных облаков атома углерода при образовании гибридных орбиталей.

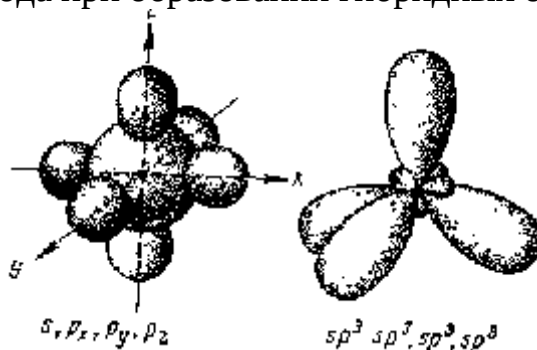


Рис. 3.10. Схема, показывающая перераспределение плотности при образовании гибридных орбиталей.

Таким образом, при образовании соединений различные орбитали валентных электронов атома углерода — одна s -орбиталь и три p -орбитали — превращаются в четыре одинаковые гибридные sp^3 -орбитали (читается «эс пе три»). Этим объясняется равноценность четырех связей углеродного атома в соединениях CH_4 , CCl_4 , $C(CH_3)_4$ и т. п. и их направленность под одинаковыми (тетраэдрическими) углами друг к другу.

Гибридизация орбиталей валентных электронов характерна не только для соединений углерода. Необходимость в использовании понятия о гибридизации возникает всякий раз, когда несколько связей образуются электронами, которые в атомах принадлежат к различным оболочкам, не очень сильно отличающимся по энергии (значительное различие энергий электронов препятствует гибридизации).

Ниже рассмотрены примеры различных видов гибридизации s - и p -орбиталей. Гибридизация одной s - и одной p -орбитали (sp -гибридизация) происходит при образовании галогенидов бериллия, а также цинка, кадмия и ртути. Атомы этих элементов в нормальном состоянии имеют на внешнем слое два спаренных s -электрона. В результате возбуждения один из s -электронов становится p -электроном — появляется два неспаренных электрона, один из которых s -электрон, а другой p -электрон.

При возникновении химической связи эти две различные орбитали преобразуются в две одинаковые гибридные орбитали (sp -орбитали), направленные под углом 180° друг к другу — две связи имеют противоположное направление (рис. 3.11). Экспериментальное определение структуры молекул BeX_2 , ZnX_2 , CdX_2 и HgX_2 (X — галоген) показало, что эти молекулы являются линейными и обе связи металла с атомами галогена имеют одинаковую длину.

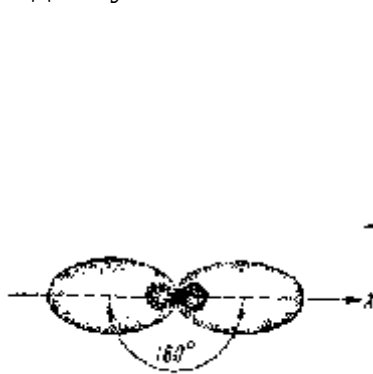


Рис. 3.11. Расположение электронных облаков при sp -гибридизации

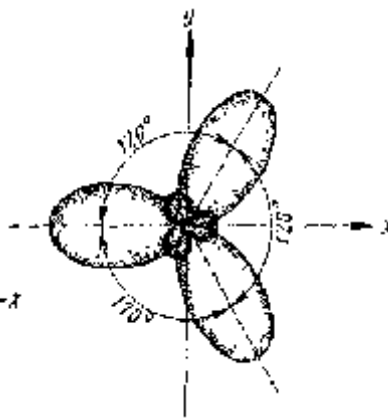
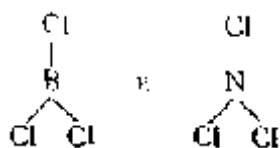


Рис. 3.12. Расположение электронных облаков при sp^2 -гибридизации

Гибридизация одной s - и двух p -орбиталей (sp^2 -гибридизация) имеет место при образовании соединений бора. Как уже указывалось, возбужденный атом бора обладает тремя неспаренными электронами — одним s -электроном и двумя p -электронами. Из этих орбиталей образуются три

эквивалентные sp^2 -гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 3.12). Действительно, как показывают экспериментальные исследования, молекулы таких соединений бора, как BX_3 (X — галоген), $B(CH_3)_3$ — триметилбор, $B(OH)_3$ — борная кислота, имеют плоское строение. При этом три связи бора в указанных молекулах одинаковой длины и расположены под углом 120° друг к другу.

Этот результат показывает преимущество квантово-механических представлений по сравнению со старой структурной теорией. С точки зрения этой теории между связями в соединениях нет какого-либо качественного отличия.



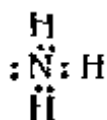
Однако первая молекула плоская, а вторая имеет форму пирамиды с атомом азота в вершине.

(Поэтому, в частности, они отличаются по полярности: $\mu_{BCl_3} = 0$, $\mu_{NCl_3} \neq 0$.) Как видно из вышеизложенного, современная теория химической связи дает четко сформулированное объяснение этому факту и позволяет предвидеть другие аналогичные закономерности. Таким образом, квантовая химия, кроме расчета свойств молекул, создает новую систему понятий — дает новый химический язык, который дополняет и развивает положения теории химического строения А. М. Бутлерова.

Гибридизация одной s - и трех p -орбиталей (sp^3 -гибридизация), как уже указывалось, объясняет валентности углеродного атома. Образование sp^3 -гибридных связей характерно также и для аналогов углерода — кремния и германия; валентности этих элементов также имеют тетраэдрическую направленность. Может возникнуть вопрос — если гибридные орбитали обеспечивают большую концентрацию электронного облака между ядрами и, следовательно, более прочную связь, то почему они не возникают в H_2O и NH_3 ? На данный вопрос следует ответить, что направленность связей в этих соединениях также можно объяснить sp^3 -гибридизацией. При образовании молекулы H_2O атом кислорода может приобретать конфигурацию наружного слоя $\psi_1^2\psi_2^2\psi_3\psi_4$, где ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 и ψ_4 — sp^3 -гибридные волновые функции; верхние индексы указывают количество электронов, занимающих данную орбиталь. Таким образом, две из четырех гибридных орбиталей атома кислорода заняты неспаренными электронами и могут образовать химические связи: угол между этими связями должен составлять $109,5^\circ$. Это значение ближе к экспериментальному ($104,5^\circ$), чем величина 90° . Однако если выше пришлось объяснять отклонение теоретической величины от экспериментальной для молекулы H_2O , то здесь нужно объяснить, почему углы между связями у аналогов воды H_2S , H_2Se и H_2Te заметно отличаются от $109,5^\circ$. Это объясняется действием ряда факторов.

В частности, в соединениях, содержащих большие атомы, связь более слабая и выигрыш энергии в результате образования связи гибридными орбиталями не компенсирует некоторое возрастание энергии s -электронов, обусловленное их переходом на sp^3 -гибридные орбитали. Это препятствует гибридизации. Кроме того, как показали недавно выполненные точные расчеты, при образовании связи Э — Н $2s$ -орбитали кислорода (и азота) сильнее перекрываются с $1s$ -орбиталями водорода, чем $2p$ -орбитали. Для аналогов кислорода, наоборот, сильнее перекрываются p -орбитали. Это обуславливает больший вклад s -состояний (гибридизацию) в молекуле H_2O , чем в ее аналогах. Поэтому валентные углы в H_2S , H_2Se и H_2Te близки к 90° .

Аналогично при помощи понятия об sp^3 -гибридизации объясняется структура молекулы NH_3 . Электронное строение этой молекулы может быть выражено схемой



Валентные электроны атома азота займут четыре sp^3 -гибридные орбитали. На трех из них расположится по одному электрону; эти орбитали образуют связи с атомами водорода. Четвертая орбиталь будет занята двумя электронами, не образующими химической связи. Как показывают исследования, дипольный момент аммиака обусловлен в основном этой *неподеленной* парой электронов.

Вклад неподеленной пары в дипольный момент молекулы можно показать сравнением величин μ для NH_3 и NP_3 . Структура этих молекул аналогична. Связь N—F более полярна, чем связь N—H.

Принимая это во внимание, можно было бы думать, что μ_{NF_3} будет больше μ_{NH_3} . Однако в действительности наблюдается обратное: $\mu_{NH_3} = 1,48D$, а $\mu_{NF_3} = 0,24D$. Данный факт объясняется тем, что направление дипольного момента связей N — H и N — F различное, в первом случае атом азота заряжен отрицательно, во втором — положительно. В молекуле NH_3 суммарный момент связей и момент неподеленной пары имеют одинаковое направление, они складываются; в NF_3 направление этих моментов противоположное и они вычитаются. Вследствие этого дипольный момент NF_3 имеет небольшую величину.

Согласно изложенным представлениям, валентные углы H — N — H в молекуле NH_3 должны быть равны $109,5^\circ$ что близко к экспериментальному значению $107,3^\circ$. Отклонение углов между связями от этой величины у аналогов аммиака PH_3 , AsH_3 , и SbH_3 обусловлено теми же причинами, что и для аналогов H_2O .

Гибридизация не исчерпывается рассмотренными случаями. Возможны и другие типы гибридизации, в частности гибридизация с участием d -орбиталей.

Одинарные, двойные и тройные связи. Обсуждение данного вопроса удобно начать с рассмотрения связей в молекуле N_2 .

Атом азота, обладающий конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^3$ имеет три орбитали, расположенные во взаимно перпендикулярных направлениях — по осям x , y и z . Предположим, что два атома азота приближаются друг к другу, двигаясь в направлении оси x . Тогда при достаточном сближении две $2p_x$ -орбитали перекроются, образуя общее электронное облако, расположенное вдоль оси, соединяющей ядра атомов. Связь, образованная электронным облаком, имеющим максимальную плотность на линии, соединяющей центры атомов, называется σ -связью.

Посмотрим, что будет происходить с другими неспаренными электронами атомов азота. На рис. 3.13 изображены поверхности волновых функций $2p_z$ -электронов атомов азота. Как видно волновые функции перекрываются, но это перекрывание имеет иной вид, чем то, которое происходит при образовании σ -связи. В данном случае образуются две области перекрывания, которые расположены по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов; при этом плоскость, проходящая через координаты z и x , является плоскостью симметрии областей перекрывания. Связь образованная электронами, орбитали которых дают наибольшее перекрывание по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов, называется π -связью.

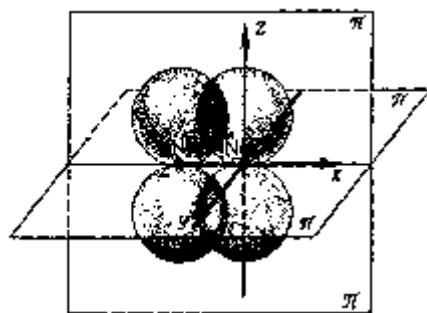


Рис. 3.13. Схема, показывающая образование химических связей в молекуле N_2

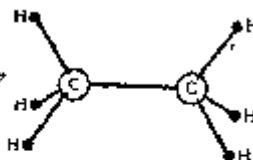


Рис.3.14. Строение молекуле C_2H_6

Очевидно, что два $2p_y$ -электрона атомов азота образуют вторую π -связь, которая расположена около плоскости проходящей через координаты y и x .

Таким образом, в молекуле азота имеются три химические связи, однако эти связи неодинаковы: одна из них σ -связь, а две другие — π -связи; три черточки, которыми старая структурная теория обозначала связи в молекуле N_2 , оказываются неравноценными.

Рассмотрим теперь химическую связь в некоторых соединениях углерода.

На рис. 3.14 изображено строение молекулы этана C_2H_6 . Четыре связи атомов углерода в этом соединении образованы гибридными sp^3 -орбиталями, которые расположены под углом $109,5^\circ$ друг к другу. Все связи в молекуле C_2H_6 одинарные, все они являются σ -связями.

Электронное облако σ -связи, расположенное вдоль оси, соединяющей центры атомов, имеет цилиндрическую симметрию относительно этой оси. Поворот одного из атомов вокруг данной оси не изменит распределения электронной плотности в σ -связи и, следовательно, его можно осуществить, не разрывая и не деформируя данную связь. Изложенное объясняет давно известный химикам факт возможности свободного вращения атомов вокруг связи $C - C$, обуславливающий отсутствие *цис*-, *транс*-изомерии у производных этана и других органических соединений с одинарной связью между атомами углерода.

Разберем теперь связь в молекуле этилена C_2H_4 . Рассмотрение различных возможных вариантов образования связей в данной молекуле показывает, что наибольшее перекрывание орбиталей, а следовательно, система с наименьшей потенциальной энергией возникает, когда одна s -орбиталь и две p -орбитали атомов углерода образуют три sp^2 -гибридные орбитали, а третья — p -орбиталь — остается «чистой» p -орбиталью. Схема образующихся в этом случае связей представлена на рис. 3.15.

Как мы уже знаем, при sp^2 -гибридизации электронные облака расположены в одной плоскости под углами 120° друг к другу. Эти гибридные орбитали образуют три σ -связи — одну связь $C - C$ и две связи $C - H$, которые лежат в одной плоскости под углами 120° друг к другу. Экспериментальное исследование показывает, что молекула C_2H_4 действительно имеет плоское строение. Очевидно, что оставшиеся негибридизованными p -орбитали атомов углерода образуют π -связь. Ввиду стремления электронов разных связей избегать друг друга π -связь расположится в плоскости, перпендикулярной плоскости, в которой лежат σ -связи (см. рис. 3.15).

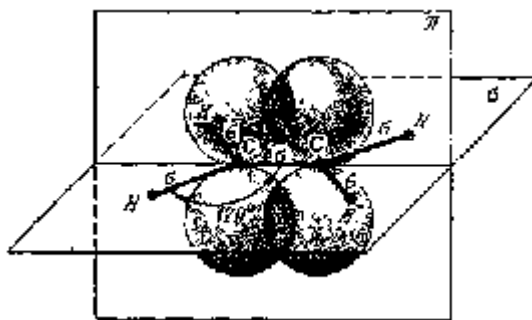
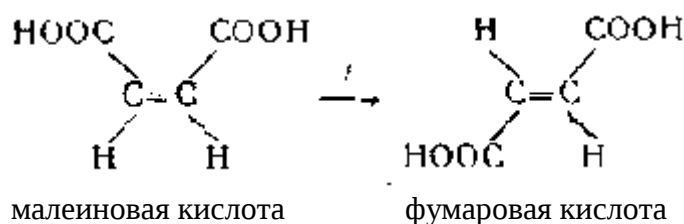


Рис. 3.15. Схема, показывающая образование химических связей в молекуле C_2H_4

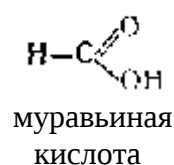
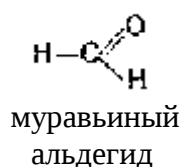
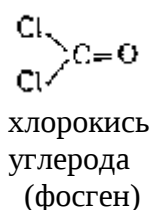
Такое расположение связей отвечает минимальной энергий молекулы, то есть устойчивому ее состоянию.

Таким образом, две связи между атомами углерода в молекуле этилена неодинаковы: одна из них σ -связь, а другая — π -связь. Это объясняет особенности двойной связи в органических соединениях. Перекрытие орбиталей в случае образования π -связи между атомами углерода меньше, и зоны с повышенной электронной плотностью лежат дальше от ядер, чем при образовании σ -связи. Поэтому π -связь менее прочна, чем σ -связь. Ввиду меньшей прочности π -связей между атомами углерода по сравнению с σ -связями энергия двойной связи $C = C$ меньше удвоенной энергии одинарной связи $C - C$ (см. табл. 2.2), поэтому образование из двойной связи двух одинарных σ -связей приводит к выигрышу энергии, что и объясняет ненасыщенный характер органических соединений с двойной связью.

π -связь в отличие от σ -связи не обладает цилиндрической симметрией относительно оси, соединяющей центры атомов. Поэтому поворот одного из атомов вокруг данной оси приведет к изменению конфигурации электронных облаков. Как видно из рис. 3.15, при повороте атома на 90° π -связь разорвется (σ -связь при этом останется без изменений). Поскольку разрыв π -связи требует значительной затраты энергии, свободное вращение вокруг связи $C - C$ в молекуле C_2H_4 невозможно, это, как известно, проявляется в существовании *цис-транс*-изомерии производных этилена. С другой стороны, при значительных энергетических воздействиях на молекулу (например, при нагревании вещества) возможен разрыв π -связи, поворот одного из атомов углерода вокруг σ -связи на 180° и вторичное образование π -связи. В результате этого происходит превращение *цис*-изомера в *транс*-изомер. Подобные факты хорошо известны. Например, *цис*-изомер — малеиновая кислота — при нагревании превращается в *транс*-изомер — фумаровую кислоту:



sp^2 -Гибридизация, которая определяет направленность химических связей в этилене, имеет место также и в других молекулах, где атом углерода связан с тремя другими атомами или группами; например, в соединениях

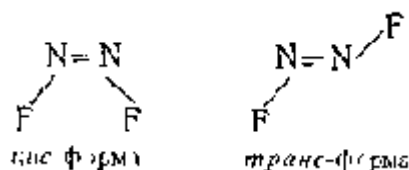


связи такого атома углерода расположены в одной плоскости и угол между ними близок к 120° .

На рис. 3.16 схематически изображено расположение связей в молекуле ацетилена $\text{HC} \equiv \text{CH}$. В данном случае только два электрона углеродного атома образуют гибридные орбитали - происходит sp -гибридизация. Две sp -гибридные орбитали располагаются под углом 180° друг к другу, эти орбитали образуют σ -связь между атомами углерода и связи $\text{C} - \text{H}$. Молекула C_2H_2 имеет линейную структуру. Две p -орбитали атома углерода, оставшиеся негибридизованными, располагаются под углом 90° друг к другу. Эти орбитали образуют две π -связи, электронные облака которых располагаются около двух взаимно перпендикулярных плоскостей.

Вследствие того, что валентности атомов углерода, не участвующие в образовании тройной связи, направлены под углом 180° друг к другу, для соединений углерода с тройной связью в отличие от соединений с двойной связью невозможна *цис*-, *транс*-изомерия.

Не следует, однако, думать, что для соединений общей формулы A_2B_2 *цис*-, *транс*-изомерия в принципе невозможна. Все зависит от природы химической связи. Так, дифтордiazин N_2F_2 существует в двух изомерных формах



В данном случае молекула нелинейна, а связь между атомами азота двойная, свободное вращение вокруг такой связи невозможно; эти факторы обуславливают существование *цис*-, *транс*-изомерии.

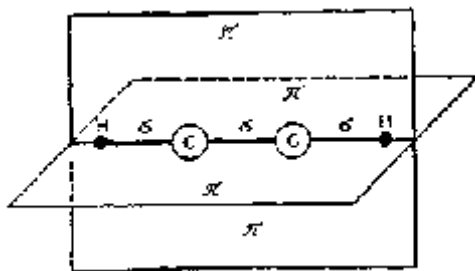


Рис. 3.16. Схема, показывающая образование химических связей в молекуле C_2H_2

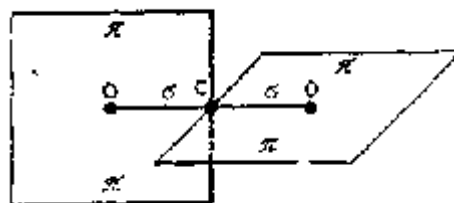
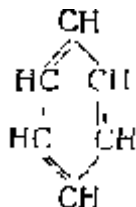


Рис. 3.17. Схема, показывающая образование химических связей в молекуле CO_2

Связи $\text{C} - \text{H}$ в ацетилене, образованные sp -гибридными орбиталями, сильно отличаются по своим свойствам от связей $\text{C} - \text{H}$ в насыщенных углеводородах, возникающих из sp^3 -орбиталей. Так, например, водород в ацетилене довольно легко замещается на металл, в частности, при пропускании C_2H_2 в растворы, содержащие Cu^+ , выпадает осадок ацетида меди Cu_2C_2 .

sp -гибридизация имеет место также в молекуле двуокиси углерода CO_2 (рис. 3.17). Две sp -гибридные орбитали углерода образуют две σ -связи с атомами кислорода, а оставшиеся негибридизованными p -орбитали углерода дают с двумя p -орбиталями атомов кислорода π -связи, которые располагаются перпендикулярно друг к другу. Изложенное объясняет линейное строение молекулы CO_2 .

Особый вид химической связи осуществляется в молекуле бензола



В данной молекуле каждый атом углерода соединен с тремя атомами — двумя атомами C и одним H . Как и при образовании этилена и других рассмотренных выше молекул, в которых атомы углерода имеют трех соседей, в данном случае происходит sp^2 -гибридизация. Три гибридные орбитали образуют три σ -связи — две с атомами C и одну с H , которые расположены в одной плоскости под углами 120° друг к другу. Этим объясняется плоское строение молекулы C_6H_6 , имеющей форму правильного шестиугольника. Орбитали негибридизованных p -электронов в C_6H_6 , так же как и в C_2H_4 , расположены перпендикулярно плоскости молекулы. На рис. 3.18 изображены поверхности волновых функций p -электронов атомов углерода в молекуле бензола. Как видно, каждая p -орбиталь перекрывается с другими p -орбиталями с двух сторон.

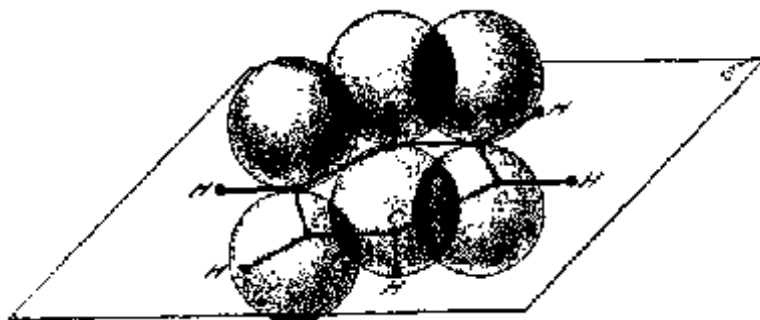


Рис. 3.18. Схема, показывающая образование химических связей в молекуле C_6H_6 (чтобы не загромождать чертеж, показаны только три p -орбитали)

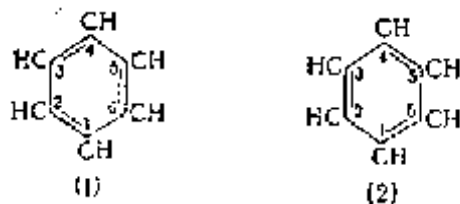
Мы знаем, что перекрывание орбиталей двух атомов дает возможность электронам бывать около обоих атомов. Поскольку в молекуле C_6H_6 все p -орбитали перекрываются друг с другом, каждый p -электрон в этой молекуле может бывать около любого из атомов углерода. π -связи в молекуле бензола одинаково связывают все углеродные атомы; при этом невозможно указать, каким атомам принадлежит каждая из трех пар электро-

нов, образующих π -связи в молекуле C_6H_6 , — в данной молекуле π -связи являются *нелокализованными*. π -электроны в молекуле C_6H_6 передвигаются вдоль кольца углеродных атомов, не встречая сопротивления, подобно тому, как это происходит в некоторых металлах при очень низкой температуре, когда возникает явление *сверхпроводимости*.

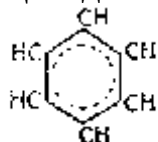
Возможность движения электронов в молекуле C_6H_6 около всех углеродных атомов приводит к уменьшению их кинетической энергии, следовательно, к увеличению прочности связи. Это объясняет химические свойства бензола, который значительно менее склонен к реакциям присоединения, чем этилен и другие непредельные углеводороды.

Делокализацией электронов объясняются также свойства производных бензола. При замене одного из атомов водорода в молекуле C_6H_6 на какую-либо группу последняя оказывает сильное влияние на вероятность попадания следующего заместителя в одно из возможных положений — *орто*-, *мета*- или *пара*-. Велико и взаимное воздействие нескольких функциональных групп в ароматических соединениях. Все это объясняется распространением возмущения электронного облака около одного из атомов углерода на все бензольное кольцо. Благодаря делокализации валентных электронов, свободные радикалы, подобные трифенилметилу, являются сравнительно устойчивыми.

Поскольку π -связи в молекуле C_6H_6 являются нелокализованными, очевидно, что используемые при элементарном изложении структурные формулы с двойными связями не отражают реального электронного строения этой молекулы. Истинное строение молекулы C_6H_6 является промежуточным между двумя вариантами, выражаемыми следующими структурными формулами:



Поскольку три пары π -электронов, которые в структурной формуле обозначаются черточками, показывающими двойную связь, распределены равномерно между всеми атомами углерода, то изображением молекулы C_6H_6 , более соответствующим действительности, является



Здесь пунктиром показаны нелокализованные π -связи. Интересно отметить, что к выводу о нелокализованности двойных связей в молекуле C_6H_6 и целесообразности выражения ее строения только что приведенной

формулой немецкий химик Тиле пришел еще в 1899 г. (то есть задолго до разработки квантовомеханической теории химической связи) на основании анализа поведения бензола в различных реакциях.

О том, что связи в молекуле C_6H_6 по своему характеру являются промежуточными между одинарными и двойными, свидетельствует тот факт, что, как видно из рис. 3.19, их длина, равная $1,40 \text{ \AA}$, лежит между длинами одинарной и двойной связей, составляющими соответственно $1,54 \pm 0,02 \text{ \AA}$ и $1,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Образование нелокализованных электронных пар характерно не только для молекулы бензола, но также и для многих других органических молекул, где в углеродной цепи расположено рядом несколько атомов углерода, каждый из которых имеет трех соседей.

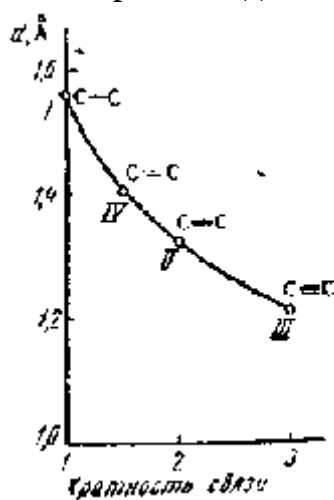
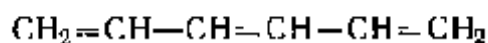
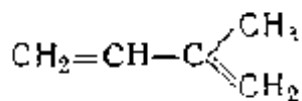
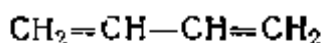


Рис. 3.19. Зависимость между длинами связей и их кратностью:
I – этан; II – этилен; III – ацетилен; IV – бензол

Примерами таких молекул являются

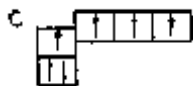


В этих структурах, которые приведены в традиционном написании, двойные связи чередуются с одинарными — имеется, как говорят, *система сопряженных двойных связей*. Так же, как и в молекуле C_6H_6 , облака негибридизованных p -электронов всех атомов углерода в такой системе связей перекрываются, и электроны могут свободно передвигаться вдоль цепи этих атомов.

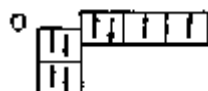
Как уже указывалось выше, движение π -электронов в системе сопряженных двойных связей сходно с движением частиц в одномерном потенциальном ящике. С помощью этой простой квантово-механической мо-

дели во многих случаях может быть достаточно точно рассчитан спектр соединений, содержащих сопряженные двойные связи.

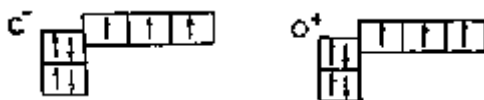
Донорно-акцепторная связь. Рассмотрим теперь химическую связь в молекуле окиси углерода CO. Распределение электронов по квантовым ячейкам в возбужденном атоме углерода



и в атоме кислорода

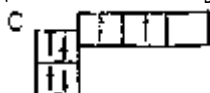


таково, что возможно образование двух химических связей — в атоме кислорода имеются два неспаренных электрона. Однако при переходе одного электрона от кислорода к углероду в образовавшихся ионах C^- и O^+ будет по три неспаренных электрона:



Эти ионы имеют такую же электронную конфигурацию, как атом азота; при соединении ионов C^- и O^+ возникнет тройная связь, аналогичная связи в молекуле N_2 . Очевидно, тройная связь более прочна, чем двойная; ее образование приведет к состоянию с более низкой потенциальной энергией. Поэтому можно ожидать, что в молекуле CO осуществляется именно эта связь. Действительно, физические свойства азота и окиси углерода весьма близки; это говорит в пользу высказанного предположения о характере связи в молекуле CO.

Возможен несколько иной ход рассуждений, приводящий к тому же результату. Невозбужденный атом углерода



имеет два неспаренных электрона, которые могут образовать две общие электронные пары с двумя неспаренными электронами атома кислорода. Однако имеющиеся в атоме кислорода два спаренных p -электрона могут образовать третью химическую связь, поскольку в атоме углерода имеется одна незаполненная квантовая ячейка, которая может принять эту пару электронов. Химическая связь, обусловленная парой электронов, принадлежащей до образования связи одному из атомов, называется донорно-акцепторной связью. Для обозначения этого типа связи используются также термины *семиполярная* или *координационная связь*. Атом, поставляющий электронную пару, называют *донором*, а атом, к которому эта пара перемещается, — *акцептором*. Смещение электронной пары делает связь

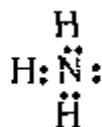
полярной; этим объясняется происхождение термина семиполярная («наполовину полярная»).

В формулах донорно-акцепторная связь обозначается знаками + и – у соответствующих атомов, которые показывают, что электронная пара сдвигается к одному из атомов, или стрелкой, которая также показывает сдвиг электронной пары:

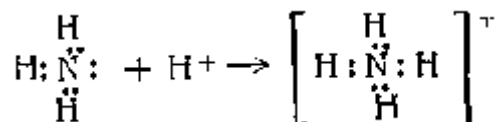


Нужно отметить, что приведенная схема химической связи в молекуле СО является лишь первым приближением. Переход одной электронной пары атома кислорода в совместное обладание с атомом углерода должен был бы сделать молекулу сильно полярной. Однако дипольный момент СО очень мал, он равен 0,12 D. В рамках приведенной схемы это можно объяснить некоторым сдвигом образующих связь электронных пар к атому кислорода. Рассмотрим еще несколько примеров молекул, содержащих донорно-акцепторную связь.

Молекула NH₃ имеет электронное строение



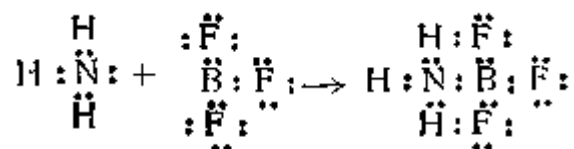
В ней три электронные пары образуют связи N—H, а четвертая пара внешних электронов принадлежит только атому азота. Она может дать связь с ионом водорода: в результате образуется ион аммония:



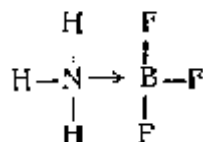
Таким образом, азот в ионе NH₄⁺ является четырехвалентным. Следует подчеркнуть, что в ионе аммония все четыре связи равноценны – электронная плотность равномерно распределена между ними.

Здесь уместно обратить внимание на то, что за счет свободной электронной пары дипольный момент аммиака больше вычисленного, если исходить только из смещения электронных пар полярных связей N—H (в еще большей степени это относится к молекуле H₂O, в которой у кислорода две неподеленные электронные пары). Игнорирование неподеленных пар может даже привести к неправильному нахождению направления вектора μ.

Молекула аммиака может присоединять также и другие частицы, способные принимать электронную пару, например

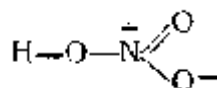


В соединении

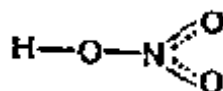


как азот, так и бор являются четырехвалентными.

Четырехвалентный азот также содержится в азотной кислоте, формула которой может быть записана так:

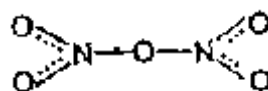


В результате перехода одного из электронов атома азота к атому кислорода в атоме азота появляются четыре неспаренных электрона, которые могут дать четыре химические связи. Так как атомы кислорода, связанные только с азотом, одинаковы, то и возможность перехода электронов к каждому из них также является одинаковой. Поэтому запись



показывающая, что четвертая связь разделена поровну между двумя атомами кислорода, более точно выражает строение HNO_3 , чем предыдущая формула. Молекула HNO_3 имеет структуру, изображенную на рис. 3.20. Как видно, строение молекулы находится в соответствии с приведенной выше формулой: связи $\text{N} \cdots \text{O}$ имеют одинаковую длину и короче, чем связь $\text{N}-\text{O}$.

Молекула азотного ангидрида N_2O_5 в изолированном состоянии (в парах) имеет строение



аналогичное строению HNO_3 .

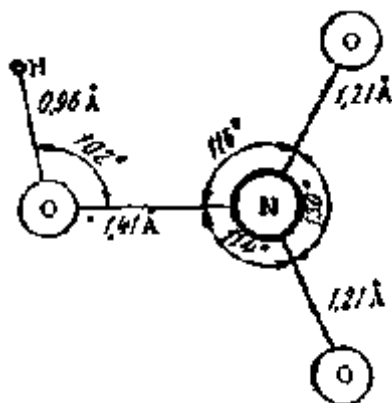
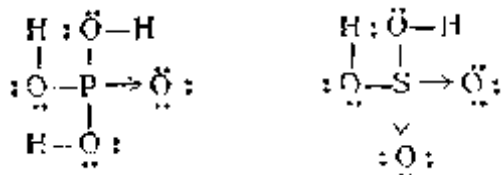
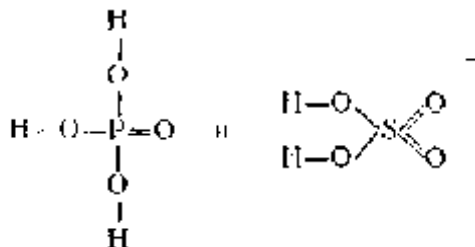


Рис. 3.20. Структура молекулы азотной кислоты

Донорно-акцепторная связь осуществляется также в H_2SO_4 и H_3PO_4 ; электронное строение этих молекул может быть записано так:



Однако атомы серы и фосфора в отличие от атома азота имеют во внешнем слое свободные d -орбитали, которые в известной мере заполняются неподеленными электронными парами атомов кислорода. Таким образом, связи серы и фосфора с кислородом средние между одинарными и двойными. В данном случае допустимо использование традиционных формул:



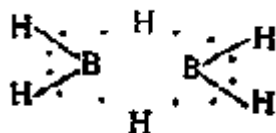
Однако они (так же как и любые структурные формулы) неточно передают строение молекул H_3PO_4 и H_2SO_4 . Сказанное относится и к другим кислородсодержащим кислотам элементов третьего и следующих за ним периодов.

Что касается азота, то он не может быть пентавалентным. Очевидно, невозможность проявлять ковалентность, равную номеру группы, характерна и для других следующих за азотом элементов — кислорода и фтора — в связи с отсутствием в их внешнем электронном слое d -ячеек.

Мы видим, что традиционное структурное изображение молекул, будучи очень полезным для представления пространственной последовательности соединения атомов, часто весьма неточно показывает электронное строение.

Во многих случаях его особенности вообще невозможно выразить при помощи валентных штрихов. Актуальной задачей являются поиски удобных и наглядных способов изображения химической связи, дающих больше информации об электронном строении, чем обычные структурные формулы.

Связь в электронодефицитных молекулах. Существуют молекулы, в которых меньше электронов, чем это необходимо для образования двухэлектронных связей. В качестве примера рассмотрим молекулу диборана B_2H_6 . Казалось бы, она должна иметь этаноподобную структуру. Однако, в отличие от молекулы C_2H_6 , в B_2H_6 лишь двенадцать валентных электронов. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в рассматриваемой молекуле атомы водорода неравноценны: четыре из них легко замещаются (например, на группы CH_3), а замещение остальных двух связано с распадом молекулы [например, на две молекулы $B(CH_3)_3$]. О неравноценности атомов водорода в B_2H_6 свидетельствуют и результаты изучения ее ядерного магнитного резонанса. Поэтому есть основания приписать диборану такую структуру:



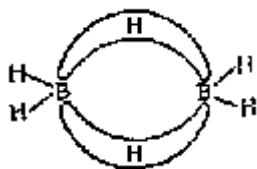
Здесь четыре двухэлектронные концевые ВН-связи, остальные четыре электрона объединяют радикалы BH_2 с помощью водородных мостиков, лежащих в плоскости перпендикулярной плоскости расположения атомов бора, на большем расстоянии по сравнению с другими атомами водорода. Таким образом, вокруг каждого атома бора, формируется искаженный тетраэдр (рис. 3.21).

Каждый мостиковый атом водорода образует с двумя атомами бора общую двухэлектронную трехцентровую связь $B-H-B$. Она энергетически выгоднее обычных двухцентровых $B-H$ -связей (на 14 ккал) и возникает в результате перекрывания двух sp^3 -орбиталей атомов бора и одной s -орбитали атома водорода:



Рис. 3.21. Формирование двухэлектронной трехцентральной связи $B-H-B$

Так формируются, так называемые, «банановые» связи:



Соединения с дефицитом электронов являются акцепторами электронов. Поэтому, например, при взаимодействии B_2H_6 с калием за счет электронов последнего происходит образование бората калия $K_2B_2H_6$, в результате чего все связи становятся двухэлектронными.

Примерами электронодефицитных молекул могут служить $Al_2(CH_3)_2$, $Be_2(CH_3)_4$ и др.

Метод валентных связей (ВС). Заключение. Мы рассмотрели главные положения метода валентных связей в приближении локализованных электронных пар.

В большинстве случаев модель химической связи, основанная на представлении об общей паре электронов как о единице связи, соответствует электронным конфигурациям атомов, образующих молекулы, пространственной структуре молекул и другим их свойствам.

Используя постулат о возбужденном состоянии атомов в процессе образования химической связи, метод ВС объясняет валентность элементов в типичных соединениях.

На основании постулата о σ - и π -связях в рамках метода ВС объясняются особенности в свойствах предельных и непредельных углеводородов и их производных.

Постулат о гибридизации валентных состояний позволяет объяснить и предсказать пространственные структуры молекул и атомных кристаллов. Метод ВС нагляден, дает возможность пользоваться привычными бутлеровскими формулами.

Понятие о степени окисления элементов, которое естественно вытекает из основного положения метода и полярности связей, позволяет систематизировать химические свойства элементов и широко применяется в современных курсах химии.

Однако не все фактические данные о составе и свойствах молекул «укладываются» в рамки метода ВС. Пользуясь этим методом, нельзя объяснить существование молекул с нечетным числом электронов: молекулярного иона водорода H_2^+ , оксида азота (II) NO и др. С другой стороны, метод ВС не может объяснить неустойчивость некоторых молекул, например молекулы Be_2 , в основном состоянии. Очень громоздок «довесок» к ТВС в виде теории резонанса для объяснения свойств ароматических и полиеновых углеводородов. Неубедителен метод ВС в объяснении металлической связи. Магнитные свойства некоторых молекул, например парамагнетизм молекулярного кислорода, не соответствуют прогнозам метода ВС.

С позиций ВС молекула кислорода O_2 описывается как совокупность атомов, связанных двумя парами электронов, за счет двух неспаренных электронов в каждом атоме кислорода, то есть с точки зрения этого метода в молекуле кислорода нет неспаренных электронов и молекула не должна быть парамагнитна. На самом деле молекула кислорода парамагнитна.

Описание молекул в рамках метода ВС с помощью бутлеровских формул, даже с обозначением в них связывающих и неподеленных электронных пар, не отражает возможных возбужденных состояний молекул, а значит, ее спектральных параметров, не содержит данных о полярности отдельных связей и др. Таким образом, модель химических связей в рамках приближения локализованных электронных пар оказывается слишком грубой для объяснения некоторых опытных данных. В таких случаях следует использовать модели, основанные на более точных решениях квантово-механической задачи описания молекулярных систем. Тем не менее рассмотренный метод ВС, как показано выше, дает возможность, основываясь на небольшом числе предположений, связать между собой в стройную систему важнейшие опытные наблюдения, и применение этого метода в химии во многих случаях вполне оправдано.

Раздел 4

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

4.1. Основные положения

В методе молекулярных орбиталей — методе МО — молекулы рассматриваются как единые системы, состоящие из ядер и электронов.

Для молекулы, так же как и для атома, можно составить волновое уравнение, исходя из количества и зарядов ядер, взаимного расположения ядер и количества электронов в молекуле. Состояние электронов в молекуле — набор возможных электронных облаков и их энергия — определяется соответственно значениями ψ_m и E_m , которые являются решением этого волнового уравнения. ψ_m -функция по аналогии с ψ -функцией для атома называется молекулярной орбиталью (МО) электрона. Молекулярной орбиталью называется часто и квадрат ψ_m -функции; y_m^2 , также электронное облако в молекуле (или его граничная поверхность). То есть, термин «молекулярная орбиталь» по отношению к молекуле аналогичен термину «атомная орбиталь» (квантовая ячейка, электронное облако) по отношению к атому.

Молекулы в методе МО описываются суммой заселенных электронами молекулярных орбиталей, подобно тому, как атомы описываются суммой заселенных электронами атомных орбиталей, причем используется аналогичный метод — метод одноэлектронного (одноорбитального) приближения. Однако задача нахождения молекулярных орбиталей гораздо сложнее, чем задача нахождения атомных орбиталей. Сложность этой задачи в том, что молекулы — разнообразные по ядерному составу системы. И если электронные структуры любых атомов находят последовательным заселением атомных орбиталей в простом атоме, то задача одноэлектронного приближения при нахождении молекулярных структур решается отдельно для каждого ряда однотипных по ядерному скелету молекул. Так, самостоятельной задачей является нахождение МО в ряду двухядерных гомонуклеарных (с одинаковыми ядрами) молекул A_2 . Отдельно решаются задачи для молекул типа АВ, для линейных молекул AB_2 , для нелинейных молекул AB_2 и др.

В развитии метода МО большую роль сыграли работы Малликена, Гунда и Хюккеля. Популярность этого метода возросла по мере совершенствования вычислительной техники. В настоящее время этот метод используется главным образом с целью установления молекулярных параметров — равновесных межъядерных расстояний, энергий диссоциации, частот колебания и пр.

4.2. Метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)

Как указывалось, уравнение Шредингера точно решается только для простейшей молекулы — молекулярного иона водорода H_2^+ . Для других молекул оно решается приближенно. Существует несколько приближенных методов расчета молекулярных орбиталей. Один из них, наиболее простой и поэтому самый популярный, называется методом линейной комбинации атомных орбиталей — ЛКАО. Метод ЛКАО основан на том, что электрон в молекуле, оказываясь вблизи от одного из ядер молекулы, проявляет себя подобно тому, как в изолированном атоме с этим ядром, находясь от ядра на том же расстоянии, что и в молекуле. Так как электрон в молекуле попеременно оказывается вблизи от каждого из ядер, молекулярную орбиталь МО рассматривают как линейную комбинацию соответствующих атомных орбиталей (АО) в изолированных атомах, ядра которых составляют данную молекулу. При выяснении, например, наиболее энергетически выгодной, самой близкой к ядру МО в двухъядерной молекуле рассматривают линейную комбинацию самых выгодных АО в каждом из атомов — линейную комбинацию $1s$ -атомных орбиталей.

С линейной комбинацией атомных орбиталей мы уже встречались, когда речь шла о гибридизации электронных состояний в пределах атома. При нахождении МО линейно комбинируются АО различных атомов. В рассматриваемом случае комбинируются $1s$ -орбитали от каждого из двух атомов a и b (что отмечают индексами: $1s_a$ и $1s_b$). В соответствии с правилом линейных комбинаций из двух АО получаются две МО. ψ_{ab} -функция одной МО получается при комбинации АО с одинаковыми знаками, ψ_{ab}^* -функция другой МО получается при комбинации АО, различающихся знаками (в отличие от первой она отмечена звездочкой):

$$\psi_{ab} = c_1\psi_{1s_a} + c_2\psi_{1s_b} ; \psi_{ab}^* = c_3\psi_{1s_a} - c_4\psi_{1s_b} . \quad (28)$$

где c_1 , c_2 , c_3 и c_4 — коэффициенты, которые показывают долю данной АО в данной МО. В трехъядерных молекулах рассчитывают МО, которые получаются линейной комбинацией соответствующих АО трех атомов и т. д. Число МО всегда равно числу комбинируемых атомных орбиталей.

При расчете МО с помощью линейной комбинации АО можно включать в комбинацию лишь АО, соответствующие по симметрии и близкие по энергиям. Если комбинируемые АО значительно различаются по энергии, энергия рассчитанных МО будет значительно более высокой, чем энергия одной из АО. Переход электрона с этой АО на МО в этом случае невозможен (электрон при сближении атомов останется в поле ядра своего атома), то есть, рассчитанная МО не будет описывать фактическое состояние электрона в молекуле.

4.2.1. Связывающие, разрыхляющие и несвязывающие МО

Форма электронного облака, как известно, определяется не ψ -, а ψ^2 -функцией. Из соотношений (28) видно, что

$$Y_{aB}^2 = c_1^2 Y_{1s_a}^2 + c_2^2 Y_{1s_B}^2 + 2c_1 c_2 Y_{1s_a} Y_{1s_B}; \quad (29)$$

$$Y_{aB}^{*2} = c_3^2 Y_{1s_a}^2 + c_4 Y_{1s_B}^4 - 2c_3 c_4 Y_{1s_a} Y_{1s_B}. \quad (30)$$

Выражение (29) показывает, что $\psi_{ав}$ -функция отвечает молекулярному электронному облаку, которое складывается из суммы частей атомных электронных облаков и некоторой дополнительной электронной плотности, соответствующей произведению $2c_1 c_2 Y_{1s_a} \cdot Y_{1s_B}$. Эту электронную плотность схематично показывают как область частичного перекрывания атомных электронных облаков (рис. 4.1). Размеры области перекрывания при данных АО определяются коэффициентами c_1 и c_2 .

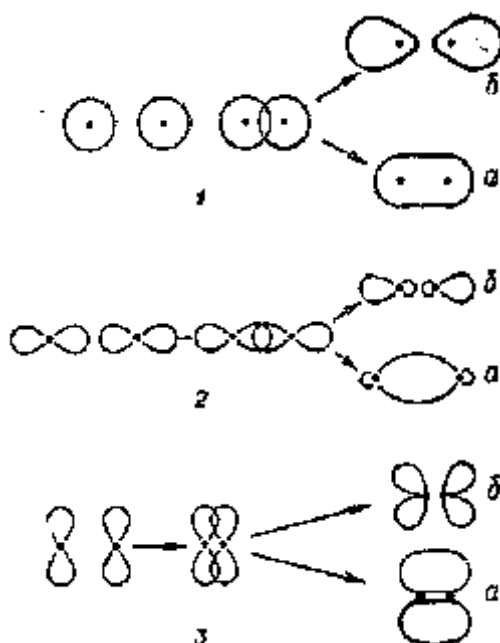


Рис. 4.1. Схема образования связывающих (а) и разрыхляющих (б) МО:

1 — образование σ_s -МО; 2 — образование S_{p_x} -МО;

3 — образование p_{p_x} -МО.

Из выражения (30) следует, что $Y_{ав}^*$ -функция описывает молекулярное облако, которое меньше, чем сумма частей атомных облаков, на область, соответствующую произведению $2c_3 c_4 Y_{1s_a} Y_{1s_B}$ (рис. 4.1). Таким образом, $\psi_{ав}$ -функция описывает молекулярное электронное облако, меж-

ядерная плотность в котором больше, а Y_{av}^* описывает облако, межъядерная плотность в котором меньше, чем в изолированных атомах на том же расстоянии от ядра. Расчеты показывают, что МО с повышенной межъядерной электронной плотностью отвечает состоянию электрона с меньшей энергией по сравнению с состоянием электрона на любой АО, из которых линейно комбинируются данные МО. Энергия МО с пониженной межъядерной электронной плотностью отвечает большей энергии электрона, чем его энергия на любой составляющей данную МО атомной орбитали.

Молекулярная орбиталь с более низкой энергией по сравнению с энергией любой атомной орбитали, из которых данная МО линейно комбинируется, называется, связывающей молекулярной орбиталью. Название «связывающая МО» подчеркивает, что если электрон находится на этой орбитали, то система из ядер и электронов в молекуле становится более выгодной, устойчивой, чем система из тех же ядер и электронов в изолированных атомах. Попадая на связывающую МО, электрон как бы связывает атомы в молекулу, двигаясь в основном между ядрами атомов.

Если оторвать от молекулы электрон, находящийся на связывающей МО, энергия молекулы повысится. Молекула станет менее устойчивой, и энергия диссоциации связей станет в ней меньшей.

Молекулярная орбиталь, энергия которой выше, чем энергия любой из атомных орбиталей, ее составляющих, называется разрыхляющей молекулярной орбиталью. Электрон, который попадает на разрыхляющую орбиталь, находится в основном за пределами межъядерной области, что приводит к уменьшению прочности связи между атомами, как бы разрыхляет молекулу. Если удалить из молекулы электрон с разрыхляющей МО, энергия молекулы понизится. Молекула станет более прочной, энергия диссоциации связей в ней повысится.

Возможны случаи, когда энергетическое состояние одного или нескольких электронов в молекуле очень близко к энергетическому состоянию их в соответствующих атомах. Появление таких электронов в молекуле почти не влияет на прочность связи между атомами. Молекулярная орбиталь, энергия которой приблизительно равна энергии соответствующей атомной орбитали в изолированном атоме, называется несвязывающей молекулярной орбиталью. Если удалить электрон с несвязывающей МО, прочность молекулы почти не изменится, энергии диссоциации связей в ней останутся прежними.

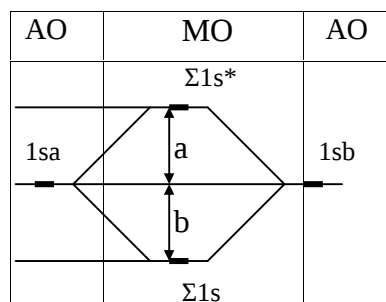
4.2.2. Двухъядерные гомонуклеарные молекулы

Молекулярные орбитали, образованные из атомных орбиталей первого электронного слоя. Рассмотрим ряд возможных молекулярных орбиталей в двухъядерной молекуле с одинаковыми ядрами, то есть в мо-

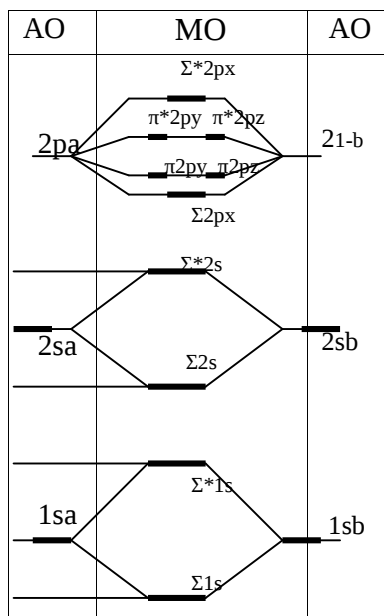
лекулах типа H_2 , O_2 и др. Ближайшие к ядру МО в такой молекуле рассчитывают как линейную комбинацию $1s$ -АО каждого из атомов.

Атомные s -облака, как известно, могут перекрываться только с образованием σ -связей. Молекулярные орбитали, полученные перекрыванием атомных облаков по σ -образцу, называются σ -орбиталями. ψ -функция, отвечающая σ -облаку, изображается со знаком $\sigma: \psi_\sigma$. Чтобы показать, что данная σ -орбиталь скомбинирована именно из s -атомных орбиталей, к ее знаку добавляют соответствующий s -индекс. ψ -Функции молекулярных орбиталей, о которых идет речь, принято обозначать: $Y_{s_{1s}}$ и $Y_{s_{1s}}^*$, или S_{1s} и S_{1s}^* . Из двух атомных орбиталей $1s$ образуются две молекулярные орбитали: S_{1s} и S_{1s}^* . Энергия МО S_{1s} ниже, чем энергия $1s$ -АО, — это связывающая МО, а энергия МО S_{1s}^* выше, чем энергия $1s$ -АО, — это разрыхляющая МО. Соотношение между энергиями рассмотренных атомных и молекулярных орбиталей отражено на диаграмме рис. 4.2, где каждая молекулярная или атомная орбиталь изображена горизонтальной чертой. Уровень расположения черты-орбитали по вертикали отвечает относительной энергии этой орбитали. Молекулярные орбитали расположены в средней части диаграммы, атомные орбитали — по краям.

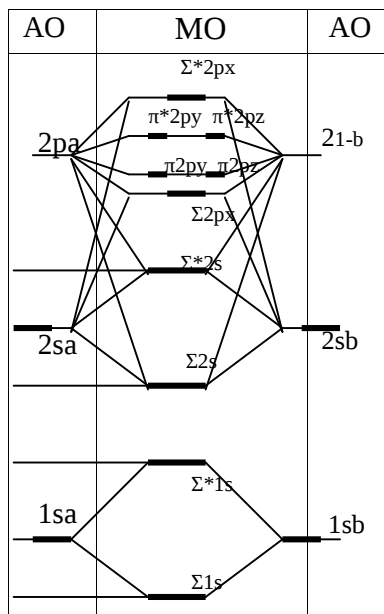
Из диаграммы видно, что комбинируются атомные орбитали одинаковых атомов: $1s$ -орбитали расположены на одинаковом уровне. Величина отрезка a показывает, насколько энергия разрыхляющей молекулярной орбитали S_{1s}^* больше, чем энергия атомной орбитали $1s$. Величина отрезка b показывает, насколько энергия связывающей молекулярной орбитали S_{1s} меньше, чем энергия атомной орбитали $1s$, (Фактически величина a несколько больше, чем величина b , то есть электрон, попадая на разрыхляющую орбиталь, повышает энергию молекулы несколько больше, чем понижает энергию электрон, попавший на аналогичную связывающую орбиталь).



a — первого слоя



б — первых двух слоев при большой разнице в энергии $2s$ - и $2p$ -АО



в — первых двух слоев при малой разнице в энергии $2s$ - и $2p$ -АО

Рис. 4.2. Диаграмма энергий АО и МО в молекуле типа A_2 .

Молекулярные орбитали, образованные из атомных орбиталей второго электронного слоя. Мы выяснили возможные молекулярные орбитали, которые образуются за счет перекрывания ближайших к ядру двух атомных орбиталей $1s$. Теперь найдем молекулярные орбитали, образующиеся в результате перекрывания атомных орбиталей второго слоя в каждом из атомов, то есть четырех атомных орбиталей: $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$.

При перекрывании $2s$ -орбиталей из двух одинаковых атомов образуются две σ_{2s} молекулярные орбитали, аналогичные рассмотренным выше

(рис. 4.2, б): связывающая σ_{2s} - и разрыхляющая σ_{2s}^* -орбиталь. Их волновые функции рассчитываются в соответствии с уравнениями:

$$\psi_{s_{2s}} = c_1\psi_{2s_A} + c_1\psi_{2s_B}; \quad \psi_{s_{2s}^*} = c_1\psi_{2s_A} - c_1\psi_{2s_B};$$

Перекрытие $2p_x$ - атомных орбиталей приводит к образованию двух молекулярных s_{2p_x} - орбиталей: связывающей s_{2p_x} и разрыхляющей $s_{2p_x}^*$ (рис, 4.2, б). Волновые функции s_{2p_x} - орбиталей рассчитываются так же, как и для рассмотренных выше σ_s -МО.

Благодаря взаимно перпендикулярному расположению p_x -, p_y - и p_z -электронных облаков в каждом атоме при перекрывании p_x -облаков в двух атомах одновременно перекрываются между собой и p_y -облака, и p_z -облака этих атомов. Причем p_y -облака и p_z -облака перекрываются, образуя π -связи. Перекрывающиеся по π -образцу атомные p -облака (p -орбитали) образуют молекулярные облака, которые называются π -облаками (π -орбиталями). При перекрывании двух $2p_y$ -атомных орбиталей

образуется две ρ_{2p_y} -молекулярные орбитали: связывающая ρ_{2p_y} -молекулярная орбиталь (с усиленной межъядерной электронной плотностью) и разрыхляющая $\rho_{2p_y}^*$ -молекулярная орбиталь (с разреженной межъядерной электронной плотностью). Аналогично p_y -атомным орбиталям перекрываются p_z -атомные орбитали, образуя связывающую ρ_{2p_z} -молекулярную орбиталь и разрыхляющую $\rho_{2p_z}^*$ -молекулярную орбиталь.

Итак, мы выяснили, что в некоторых молекулах, например в молекулах кислорода O_2 и фтора F_2 , за счет всех возможных перекрываний четырех орбиталей во втором слое каждого атома, то есть при перекрывании восьми атомных орбиталей, образуется восемь молекулярных орбиталей (четыре связывающих и четыре разрыхляющих), а именно: σ_{2s} , σ_{2s}^* , s_{2p_x} ,

$s_{2p_x}^*$, ρ_{2p_y} , $\rho_{2p_y}^*$, ρ_{2p_z} , $\rho_{2p_z}^*$. Ранее было показано, что за счет перекрывания двух $1s$ -атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали: σ_{1s} и σ_{1s}^* . За счет перекрывания всех десяти атомных орбиталей в первых двух слоях двух атомов (по пять орбиталей в каждом атоме) образуются десять молекулярных орбиталей в молекуле.

Каждая молекулярная орбиталь в данной молекуле, как известно, характеризуется определенной энергией. Расчет энергии МО показал, что в ряду гомонуклеарных молекул, образованных из атомов, в которых разни-

ца в энергиях 2s- и 2p-атомных орбиталей сравнительно велика (больше 12 эВ), например в молекулах C₂ и F₂, энергия молекулярных орбиталей E возрастает в следующей последовательности:

$$E_{s_{1s}} < E_{s_{1s}}^* < E_{s_{2s}} < E_{s_{2s}}^* < E_{d_{2p_x}} < E_{p_{2p_y}} = E_{p_{2p_z}} < E_{p_{2p_y}}^* = E_{p_{2p_z}}^* < E_{d_{2p_c}}^* \quad (31)$$

Из приведенного ряда видно, что энергия $\pi 2p_y$ и $\pi 2p_z$ МО одинакова, т. е. эти молекулярные орбитали энергетически вырождены. Вырождение $\pi 2p$ -орбиталей вытекает из вырожденности 2p-состояний в атомах и аналогии в перекрывании p_y-p_y - и p_z-p_z -облаков. По указанным причинам энергетически вырождены и разрыхляющие $p_{2p_M}^*$ и $p_{2p_z}^*$ -молекулярные орбитали.

Характер изменения энергии в ряду (31) показан в виде диаграммы на рис. 4.2, б. На диаграмме 4.2, б, так же как и на диаграмме 4.2, а, молекулярные и атомные орбитали обозначены черточками с соответствующими индексами. Уровень расположения черточек-орбиталей по вертикали отвечает энергии соответствующих орбиталей. Пунктирными линиями соединены молекулярные орбитали с теми атомными, из которых они линейно скомбинированы.

Для гомонуклеарных молекул, в атомах которых разница в энергиях 2s- и 2p-состояний невелика (меньше 12 эВ), предполагается, что

$$E_{d_{2p_x}} > E_{p_{2p_y}} = E_{p_{2p_z}}$$

Это объясняют тем, что из-за малой разницы в энергиях 2s- и 2p-состояний при перекрывании 2s-атомных орбиталей частично перекрываются и 2p-орбитали. Таким образом, σ_{2s} -молекулярная орбиталь фактически является линейной комбинацией четырех атомных орбиталей: двух 2s и двух 2p. И соответствующая волновая функция должна быть рассчитана по уравнению:

$$Y_{s_{2s}} = c_1 Y_{2s_A} + c_1 Y_{2s_B} + c_2 Y_{2p_A} + c_2 Y_{2p_B}; \quad (32)$$

Причем $C_2 < C_1$ так как доля 2p-облака в молекулярном σ_{2s} -облаке очень невелика (поэтому облако приписывают индекс 2s). Соответственно 2s-орбитали принимают некоторое участие в образовании S_{2p_x} -молекулярной орбитали.

$$Y_{s_{2p_x}} = c_1 Y_{2p_a} + c_1 Y_{2p_q} + c_2 Y_{2s_a} + c_2 Y_{2s_b} \quad (33)$$

Энергия молекулярных орбиталей в молекулах, состоящих из атомов с малой разностью $E_{2p} - E_{2s}$, изменяется согласно ряду:

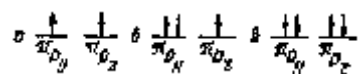
$$E_{s_{1s}} \langle E_{s_{1s}}^* \langle E_{s_{2s}} \langle E_{s_{2s}}^* \langle E_{p_{2py}} = E_{p_{2pz}} \langle E_{s_{2px}} \langle E_{p_{2py}}^* = E_{p_{2pz}}^* \langle E_{d_{2pz}}^*$$

Соответствующая диаграмма энергетических уровней приведена на рис. 4.2, в.

4.3. Электронные структуры и свойства молекул из атомов первого и второго периода

Мы выяснили в рамках приближенного метода ЛКАО все возможные молекулярные орбитали, образующиеся за счет перекрывания атомных орбиталей первых двух слоев в любой двухъядерной гомонуклеарной молекуле. Аналогичным образом находят молекулярные орбитали, исходя из атомных орбиталей третьего и любого другого слоя. Зная возможные молекулярные орбитали электрона в системе из двух одинаковых ядер, легко в рамках одноэлектронного приближения найти электронные структуры любой двухъядерной гомонуклеарной молекулы.

Прежде чем перейти к рассмотрению электронных структур конкретных молекул, отметим, что при заселении электронами МО необходимо соблюдать те же законы и правила, что и для атома, а именно: минимальность энергии молекулы, принцип Паули и правило Гунда, то есть заселять электронами МО нужно последовательно, в порядке возрастания их энергии — на диаграммах снизу вверх (рис. 4.2). Каждую МО можно заселить не более чем двумя электронами, причем электронами с различающимися спинами, и, наконец, энергетически вырожденные π_y - и π_z -МО заселяются так, чтобы при любом данном количестве электронов на этих МО суммарный спин молекулы был максимальным. Схемы последовательности заселения π_y - и π_z -МО приведены ниже, где на схеме а показано заселение π_y - и π_z -МО двумя электронами, на схемах б и в — соответственно тремя и четырьмя:



Начнем рассмотрение ряда двухъядерных гомонуклеарных молекул с простейшей молекулы: H_2^+ . Единственный электрон в молекуле H_2^+ в основном состоянии этой молекулы находится на самой выгодной молекулярной орбитали — на σ_{1s} -орбитали. Это передают с помощью электронной формулы: s_{1s}^1 . Верхний индекс показывает, что на σ -орбитали находится один электрон. На диаграмме энергий (в табл. 4.1) молекуле H_2^+ отведен первый вертикальный ряд. Состояние электрона в молекуле H_2^+ передано стрелочкой, помещенной на уровне энергии связывающей МО.

Так как электрон в H_2^+ занимает связывающую МО, то есть МО, отвечающую меньшей энергии, чем АО в изолированных атомах H, система H_2^+ должна быть устойчивее, чем система из двух изолированных атомов.

Действительно, молекула H_2^+ обнаружена, ее энергия связи $E_{\text{H}_2^+} = 2,65$ эВ, длина связи $r_{\text{H}_2^+} = 0,106$ нм.

В молекуле водорода H_2 — системе с двумя электронами — оба электрона занимают связывающую орбиталь — связывающие электроны (табл. 4.1, второй вертикальный ряд). За счет отталкивания электронов энергия связи в молекуле водорода E_{H_2} меньше, чем удвоенная энергия связи в молекулярном ионе водорода. $E_{\text{H}_2} = 4,48$ эВ, $r_{\text{H}_2} = 0,074$ нм. Электронная формула молекулы $\text{H}_2: s_{1s}^2$.

В молекуле He_2^+ три электрона, электронная формула этой молекулы: $s_{1s}^2 s_{1s}^*$. Эта частица обнаружена. Ее энергия $E_{\text{He}_2^+} = 3,1$ эВ, длина связи $r_{\text{He}_2^+} = 0,108$ нм.

Молекула гелия He_2 , содержащая четыре электрона, не может быть устойчивой в основном состоянии потому, что в ней действие двух связывающих электронов парализуется действием двух электронов на разрыхляющей орбитали — разрыхляющих электронов. Невозбужденная молекула He_2 не обнаружена.

Обзор ряда простейших двухъядерных молекул позволяет сделать вывод, что между ядрами осуществляется химическая связь, если на связывающих молекулярных орбиталях находится больше электронов, чем на разрыхляющих, причем в ряду однотипных молекул данная молекула тем устойчивее (энергия связи тем больше, а длина связи тем меньше), чем больше разность между количеством связывающих и разрыхляющих электронов. Эта разность — избыток связывающих электронов в молекуле из двух атомов — может служить мерой прочности химической связи между этими атомами.

В табл. 4.2 показана зависимость между избытком связывающих электронов и энергией связи, а также длиной связи в рассмотренном ряду молекул: H_2^+ , H_2 , He_2^+ . Максимум энергии связи и минимум длины связи отвечает молекуле H_2 с наибольшим избытком связывающих электронов.

Подобная рассмотренной зависимости между числом связывающих и разрыхляющих электронов и свойствами молекул подтверждается для любых однотипных молекул.

Таблица 4.1

**Строение электронных оболочек двухъядерных частиц
элементов I периода**

		H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
Число электронов		1	2	3	4
Избыток связывающих электронов		1	2	1	0
Состояние электронов	σ_{1s}^*	—	—	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$
	σ_{1s}	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Энергия связи, эВ		2,65	4,48	3,1	0
Длина связи, нм		0,106	0,074	0,108	∞
Магнитные свойства		Парамагнитная	Диамагнитная	Парамагнитная	—

Электронные структуры и свойства молекул, состоящих из атомов второго периода. Рассмотрим ряд молекул, состоящих из одинаковых атомов II периода периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева:



В каждой молекуле ряда (34) больше чем четыре электрона (в молекуле Li_2 — шесть электронов, а в каждой следующей на два электрона больше), поэтому первый электронный слой из двух σ_{1s} -МО в каждой молекуле этого ряда заполнен. Схемы электронных структур молекул и их важнейшие свойства приведены в табл. 4.2.

В молекуле лития Li_2 два электрона из шести оказываются на σ_{2s} -связывающей МО. Они и обеспечивают химическую связь в молекуле Li_2 .

Электронная формула Li_2 : $s_{1s}^2 s_{1s}^{*2} s_{2s}^2$.

В молекуле бериллия Be_2 два электрона должны были бы находиться на σ_{1s} -связывающей МО и два на σ_{1s}^* -разрыхляющей МО: s_{1s}^2 и s_{1s}^{*2} . Действие двух связывающих электронов компенсируется (даже с избытком) действием двух разрыхляющих электронов. Поэтому с точки зрения теории молекулярных орбиталей молекула Be_2 не может быть устойчивой. Невозбужденная молекула Be_2 действительно не обнаружена.

В молекуле бора B_2 связь осуществляется за счет двух электронов, которые по одному занимают две вырожденные π -орбитали: n_y и n_z (в соответствии с правилом Гунда). Остальные восемь электронов поровну распределяются между соответствующими связывающими и разрыхляющими орбиталями. Электронная формула B_2 :

$$s_{1s}^2 s_{1s}^{*2} s_{2s}^2 s_{2s}^{*2} p_{2p_y}^1 p_{2p_z}^1.$$

В молекуле углерода C_2 четыре избыточных связывающих электрона. Они располагаются на π_{2py} и π_{2pz} орбиталях. Действие остальных четырех пар электронов во втором молекулярном слое сводится к нулю. Электронная формула C_2 :

$$s_{1s}^2 s_{1s}^{*2} s_{2s}^2 s_{2s}^{*2} p_{2p_y}^2 p_{2p_z}^2$$

В молекуле азота N_2 избыточных связывающих электронов шесть. Это максимальная разность между числом связывающих и разрыхляющих электронов в молекулах ряда (34). Эти электроны в молекуле N_2 занимают две π_{2p} -орбитали и σ_{2px} -орбиталь. Электронная формула N_2 :

$$s_{1s}^2 s_{1s}^{*2} s_{2s}^2 s_{2s}^{*2} p_{2p_y}^2 p_{2p_z}^2 s_{2\sigma_c}^2.$$

Таблица 4.2

**Строение электронных оболочек двухъядерных частиц
элементов II периода**

	Li	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂	Состоя- ние элек- тронов в молеку- лах O ₂ , F ₂ , He ₂
Число электро- нов	6	8	10	12	14	16	18	20	
Избыток связывающих электронов	2	0	2	4	6	4	2	0	
Состояние электронов в молекулах: Li ₂ Be ₂ B ₂ C ₂ N ₂	σ1s σ1s* σ2s σ2s* π2pz* π2py* σ2px*								σ2px" π2py* π2pz* π2py π2pz σ2px σ2s* σ2s σ1s*
Энергия связи, эВ	1,08	0	3,0	6,51	9,75	5,14	1,57	0	
Длина связи, А	2,67	∞	1,59	1,31	1,1	1,21	1,42	∞	
Магнитные свойства	Диамагнитная	—	Парамагнит- ная	Диамагнитная	Диамагнитная	Парамагнит- ная	Диамагнитная		

В молекуле кислорода O₂ связь осуществляется за счет четырех электронов, занимающих σ_{2px}- и π_{2py}-МО. Электронная формула O₂:

$$s_{1s}^2 s_{1s}^{*2} s_{2s}^2 s_{2s}^{*2} s_{2p_z}^2 p_{2p_y}^2 p_{2p_z}^{*1} p_{2p_x}^{*1}.$$

В молекуле фтора F₂ атомы связываются двумя электронами, находящимися на σ_{2px}-МО. Электронная формула F₂:

$$s_{1s}^2 s_{1s}^{*2} s_{2s}^2 s_{2s}^{*2} s_{2p_z}^2 p_{2p_y}^2 p_{2p_z}^{*2} p_{2p_y}^{*2} p_{2p_z}^{*2}.$$

В молекуле неона Ne_2 должно было бы быть поровну электронов на связывающих и разрыхляющих МО, т. е. число избыточных связывающих электронов должно равняться нулю.

С точки зрения метода МО молекула Ne_2 не может быть устойчивой. Невозбужденная молекула Ne_2 действительно не обнаружена.

Анализ электронных структур молекул ряда (34) показывает, что количество избыточных связывающих электронов в этом ряду равно двум у Li_2 , нулю у Be_2 , а затем монотонно повышается до шести у N_2 и снова монотонно падает до нуля у Ne_2 (табл. 4.2). Естественно предположить, что значения энергии связи в приведенном ряду молекул будут меняться, проходя через максимум в молекуле азота, а значения длин связи в этом же ряду в молекуле азота пройдут минимум. Приведенные в таблице данные подтверждают прогнозы, вытекающие из метода МО. Интересно, что энергии и длины связи на участках ряда Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 и N_2 , O_2 , P_2 , Ne_2 находятся в линейной зависимости от числа избыточных связывающих электронов.

Предсказания метода МО в отношении магнитных свойств молекул ряда (34) также подтверждаются экспериментально. Диамагнитными являются молекулы, у которых согласно методу МО нет электронов с параллельными спинами, парамагнитными — молекулы, имеющие электроны с параллельными спинами; в частности, объясняется парамагнетизм молекулярного кислорода, необъяснимый с точки зрения метода ВС.

Значение электронных конфигураций молекул позволяет предсказать сравнительную устойчивость соответствующих положительных и отрицательных ионов. Так, можно предположить, что молекулярный ион O_2^+ будет более устойчивым, чем молекула O_2 , так как в ионе O_2^+ на один разрыхляющий электрон меньше, чем в молекуле O_2 (табл. 4.2). И действительно,

$$E_{\text{O}_2^+} = 0,66 \text{ эВ}, r_{\text{O}_2^+} = 0,112 \text{ нм},$$

тогда как

$$E_{\text{O}_2} = 5,12 \text{ эВ}, r_{\text{O}_2} = 0,120 \text{ нм}.$$

Из электронной структуры молекулы O_2 следует также, что ион O_2^- и тем более ион O_2^{2-} , у которых соответственно, на один и на два разрыхляющих электрона больше, чем в молекуле O_2 , будут менее устойчивы, чем эта молекула. Так и есть: $E_{\text{O}_2^-} = 4,08 \text{ эВ}$, $r_{\text{O}_2^-} = 0,126 \text{ нм}$, а у иона O_2^{2-} энергия связи еще меньше, а длина связи еще больше, чем у молекулы O_2 . Предсказания свойств оправдываются и в случае молекулярных ионов (N_2^+ , F_2^+ и др.).

4.4. Молекулы из атомов, содержащих несколько электронных слоев

Анализ электронных структур рассмотренного ряда молекул из атомов с двумя электронными слоями показывает, что электроны, обеспечивающие химическую связь, находятся во внешнем (втором) электронном слое молекулы, т. е. находятся на МО, которые образуются из валентных АО соответствующих атомов. Количества связывающих и разрыхляющих электронов в первом (не валентном) молекулярном слое в ряду рассмотренных молекул равны между собой. Легко убедиться в том, что в молекуле с любым числом электронных слоев избыточные связывающие электроны находятся исключительно во внешних слоях, которые отвечают валентным АО в соответствующих атомах. Поэтому в электронной формуле целесообразно указывать структуру лишь ее внешнего слоя, что значительно упрощает эту формулу.

Число МО во внешнем слое молекулы равно сумме валентных АО составляющих ее атомов, а значит, для двухатомной молекулы из *s*- или *p*-атомов число МО не превышает восьми (в каждом атоме *s*- или *p*-элемента, как известно, электроны валентного слоя занимают не более чем одну *s*- и три *p*-АО). Мы выяснили, каковы восемь МО, скомбинированных из 2*s*- и 2*p*-АО двух атомов (рис. 4.2, б, в). Аналогичны восемь первых МО любого внешнего слоя в двухъядерной молекуле из *s*- или *p*-элементов.

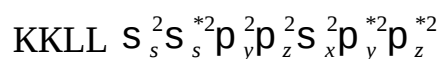
Восемь первых МО внешнего слоя будем называть валентными МО и изображать без обозначения номера слоя в индексе (номер внешнего слоя легко устанавливается из элементного состава молекулы). Валентную σ_{2s} -молекулярную орбиталь (так же как σ_{3s} или σ_{4s} и пр.) обозначим просто: σ_s . Валентную S_{2p_x} -молекулярную орбиталь, так же как S_{3p_x} или S_{4p_x} и пр., обозначим σ_x , то есть при обозначении S_{np_x} -орбиталей из индекса уберем не только номер слоя, но и букву *p*. Это целесообразно потому, что в первой восьмерке внешних молекулярных орбиталей всего два вида σ -орбиталей: σ_s и S_{np_x} и индекс *x* достаточен для обозначения орбиталей S_{np_x} . Аналогично P_{np_y} - и P_{np_z} -орбитали внешнего слоя обозначим просто: π_y и π_z . В принятом изображении валентные орбитали двухъядерной молекулы из *s*- или *p*-элементов таковы:

$$\sigma_s \sigma_s^* \pi_y \pi_z \sigma_x \pi_y^* \pi_z^* \sigma_x^* \quad (35)$$

В ряду (35) МО расположены в порядке возрастания их энергии для большинства молекул, которые этими МО описываются. Диаграмма энер-

гии валентных МО любой двухъядерной гомонуклеарной молекулы из *s*- или *p*-элементов приведена на рис. 4.3, а.

Пользуясь рис. 4.3, а или рядом (35), легко найти электронную структуру любой молекулы указанного типа. Для этого суммарное число валентных электронов в атомах, составляющих молекулу, нужно расположить последовательно в ряду (35), соблюдая принцип Паули и правило Гунда. Электронная структура, например, молекулы хлора Cl_2 , во внешнем слое которой 14 электронов (в каждом атоме Cl семь валентных электронов), определится при последовательном заселении семи МО в ряду (35) с учетом того, что атомы Cl трехслойны:



Из формулы видно, что в молекуле хлора 8 связывающих электронов и 6 разрыхляющих, то есть два электрона осуществляют химическую связь.

4.4.1. Двухъядерные гетеронуклеарные молекулы

Мы выяснили, как найти электронную формулу двухъядерной гомонуклеарной молекулы. Рассмотрим энергетическую диаграмму гетеронуклеарной молекулы, представленную на рис. 4.3.

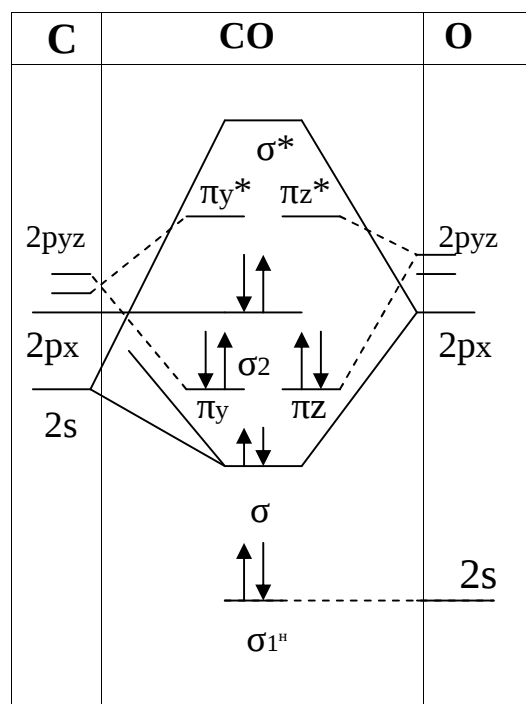
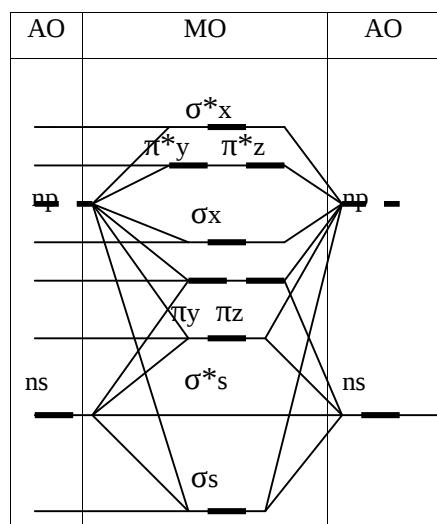
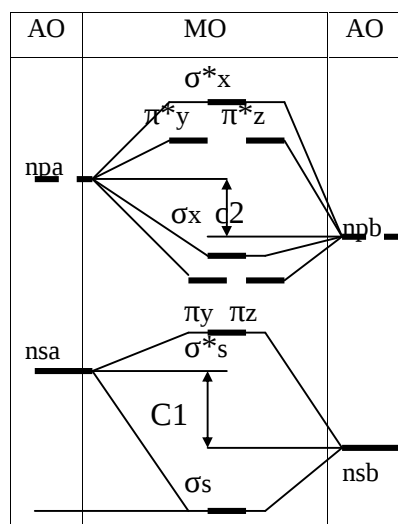


Рис. 4.3. Схематическая диаграмма уровней энергии МО в молекуле CO

В соответствии с электронными структурами атома С: ($1s^2 2s^2 2p^2$) и атома О: ($1s^2 2s^2 2p^4$) на диаграмме показаны их валентные АО: $2s$ и $2p$. Из диаграммы видно, что $2s$ -АО кислорода и $2s$ -АО углерода значительно различаются по энергии и поэтому их линейная комбинация не может соответствовать реальной МО в данной молекуле, как следует из упрощенной схемы на рис. 4.4, б.



а — гомонуклеарная молекула



б — гетеронуклеарная молекула

Рис. 4.4. Диаграмма энергий атомных и молекулярных орбиталей внешнего слоя двухъядерных молекул

$2s$ -АО кислорода ($2s_0$) остается в молекуле на том же энергетическом уровне, что и в атоме, то есть образует несвязывающую МО. Обозначена эта МО индексом: s_1^n . Буквой σ обозначаются обычно несвязывающие МО, перешедшие в молекулу из атомных s -орбиталей. Индексом n отме-

чают, что орбиталь несвязывающая, а единица показывает, что эта первая (самая низкая по энергии) из рассмотренных в диаграмме σ^H -орбиталей.

$2s$ -АО углерода ($2s_c$) при линейной комбинации с соответствующей по симметрии и энергии $2p$ -АО кислорода ($2p_{x_0}$) образует связывающую σ - и разрыхляющую σ^+ -молекулярные орбитали:

$$Y_s = c_1 Y_{2s_c} + c_2 Y_{2p_{x_0}} ;$$

$$Y^*_s = c_3 Y_{2s_c} - c_4 Y_{2p_{x_0}} ;$$

Аналогично при линейной комбинации $2p_{yz}$ -АО углерода и кислорода образуются молекулярные орбитали: π_y , π_y^* , π_z и π_z^* . $2p_x$ -АО углерода оказывается второй несвязывающей орбиталью в молекуле CO: S_2^{H1} . Десять валентных электронов в молекуле CO заполняют три связывающие МО и две несвязывающие. Шесть связывающих электронов обеспечивают очень большую прочность связи в CO ($E_0=1076,4$ кДж/моль, $r_e=0,113$ нм). Наличие несвязывающих электронов на внешнем слое объясняет донорные свойства молекулы CO. Электронная формула 10 внешних электронов молекулы CO такова:

$$(s_1^H)^2 s^2 p_{yz}^4 (s_2^H)^2 .$$

Энергия аналогичных АО разных атомов, как и энергия АО атомов C и O, образующих молекулу CO, всегда различна. АО более электроотрицательных атомов ближе по энергии к связывающим МО, чем к разрыхляющим; АО менее электроотрицательных атомов ближе по энергии к разрыхляющим МО, чем к связывающим (рис. 4.3; 4.4, б). Так как в устойчивой молекуле электронов на связывающих МО больше, чем на разрыхляющих, электронная плотность в молекуле в целом в большей степени концентрируется у атома с большей электроотрицательностью (в молекуле АВ у атома В, в молекуле CO у атома O), на которых за счет этого проявляется некоторый отрицательный заряд. На другом атоме в молекуле проявляется равный по величине некоторый положительный заряд. Сумма длин отрезков C_1 , C_2 и подобных (рис. 4.4, б) отражающих разность энергии АО связывающихся атомов пропорциональна величине эффективных зарядов на атомах. Чем больше $C_1 + C_2 + \dots$, тем больше величина зарядов и соответственно больше полярность связи А—В (рис. 4.4, б). В неполярных двухатомных молекулах указанная сумма равна нулю (рис. 4.4, а), а в ионных молекулах достигает предельной величины. Таким образом, описание молекулы в рамках метода МО позволяет судить о полярности связей в данной молекуле без привлечения дополнительных сведений о ней. Понятие ионной связи, естественно, вытекает из этой теории.

Далее рассмотрены энергетические диаграммы еще более полярных, чем CO, молекул: HF и LiH.

Единственная занятая электронами связывающая МО в молекуле HF - σ получается линейной комбинацией близких по энергии и соответствующих по симметрии $1s$ -АО водорода и $2p_x$ -АО фтора (рис. 4.5,а, б).

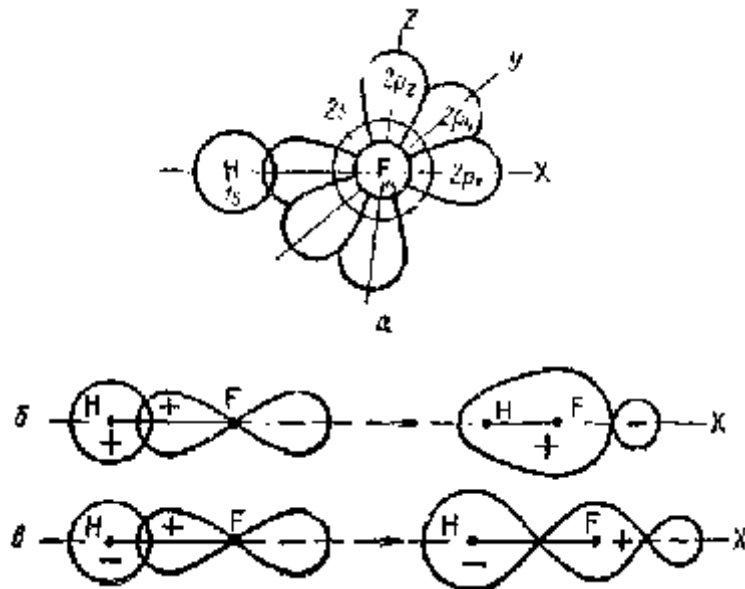


Рис. 4.5. Схема образования связывающей и разрыхляющей МО в молекуле HF:
 а — молекула HF; б — образование связывающей - σ МО;
 в — образование разрыхляющей σ^* МО

Ей отвечает разрыхляющая σ^* -МО (рис. 4.5,в). Из рис. 4.5 а, б, в видно, что связывающая σ -МО охватывает оба ядра молекулы, а в разрыхляющей σ^* -МО между ядрами атомов проходит узловая плоскость. Остальные, занятые электронами МО в HF — несвязывающие: $s_1^H, s_2^H, p_y^H, p_z^H$ (рис. 4.6). Они равны по энергии, соответственно $1s$ -, $2s$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -атомным орбиталям фтора, $2p_y$ и $2p_z$ -АО фтора не перекрываются с $1s$ -АО водорода из-за несоответствия в симметрии (рис. 4.5, а).

Молекула HF обладает значительным дипольным моментом ($\mu=1,9D$) с отрицательным полюсом у атома F. Это объясняется тем, что энергия связывающей МО ближе к энергии соответствующей АО фтора, чем к АО водорода, а также наличием несвязывающих МО в поле ядра атома F.

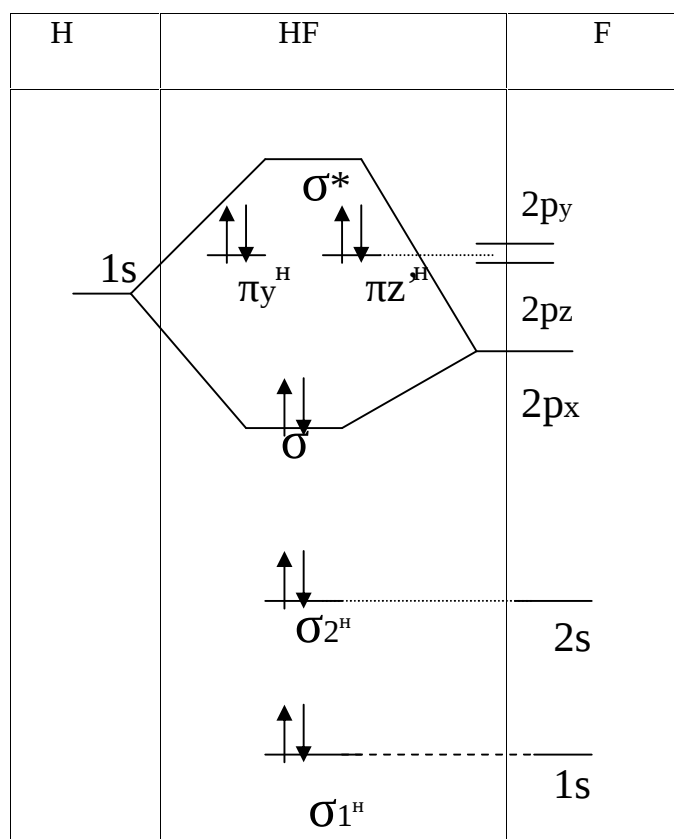


Рис. 4.6. Схематическая диаграмма уровней энергии МО в молекуле HF

Концентрация электронного заряда в поле ядра атома F хорошо видна из контурной диаграммы распределения электронной плотности в молекуле HF (рис. 4.7).

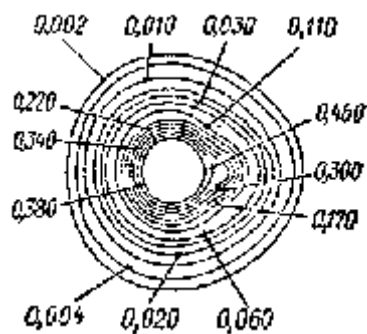


Рис. 4.7. Контурная диаграмма распределения электронной плотности в молекуле HF: ядро атома водорода слева

Связь в молекуле HF обеспечивается двумя электронами на σ -МО. Энергия диссоциации связи $E_0 = 437$ кДж/моль, длина связи $r_e = 0,0917$ нм. Электронная структура молекулы HF:

$$(s_1^H)^2 (s_2^H)^2 s_2^2 (p_y^H)^2 (p_z^H)^2.$$

Связь в молекуле LiH близка к ионной. Это видно из диаграммы на рисунке 4.8, а. На диаграмме показано, что энергия связывающей σ_s -МО, полученной комбинацией 2s-АО лития и 1s-АО водорода, значительно ближе к энергии 1s-АО водорода. Кроме связывающей σ -МО, в молекуле LiH занята электронами несвязывающая σ^H -МО, равная по энергии 1s-АО лития.

Электронная структура молекулы LiH $(\sigma^H)^2\sigma^2$.

Дипольный момент μ в молекуле LiH равен 5,88 Д.

Эффективные заряды на атомах $\delta = \pm 0,8$ ($\text{Li}^{+0,8}\text{H}^{-0,8}$),

Энергия диссоциации связи $E_0 = 218,5$ кДж/моль, длина связи $r_e = 0,154$ нм.

Близкая к ионной связь в гидриде лития подтверждается контурной диаграммой распределения электронной плотности в этой молекуле (рис. 4.8, б). Из диаграммы видно, что электронная плотность сосредоточена в поле каждого из ядер (между ядрами она незначительна), причем преобладающая часть электронного заряда находится в поле ядра атома водорода (справа).

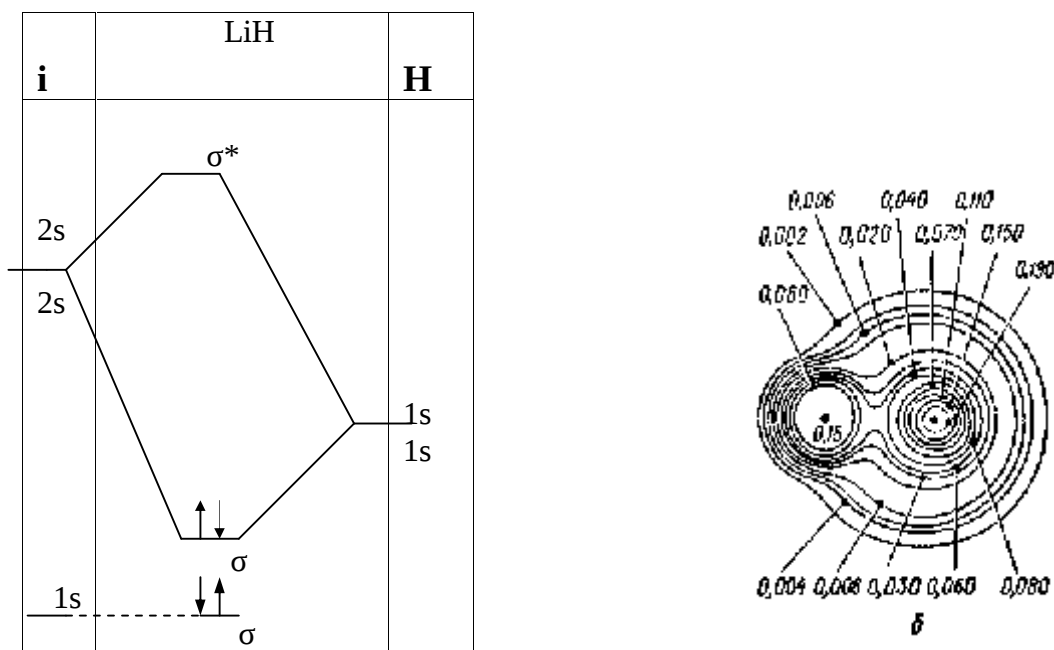


Рис. 4.8. Схематическая диаграмма уровней энергии (а) и распределение электронной плотности (б) в молекуле LiH: ядро атома водорода справа

4.5. Многоядерные молекулы

Мы выяснили электронные структуры трех двухъядерных гетеронуклеарных молекул методом ЛКАО. В рамках этого метода определены электронные структуры двухъядерных молекул, многих трех- и четырехъядерных молекул. Задача выяснения электронной структуры для каждой сложной молекулы решается индивидуально.

При выяснении МО в данной сложной молекуле нужно учитывать возможность одновременного перекрывания АО всех атомов, составляющих молекулу с точки зрения симметрии АО и структуры ядерного скелета молекулы. Количество АО, способных одновременно перекрываться, определяет симметрию и энергию МО в молекуле.

4.5.1. Молекулы BeH_2 , H_2O , CH_4

Локализованные молекулярные орбитали (ЛМО).

Рассмотрим принцип нахождения МО сложных молекул на примере трехатомной линейной молекулы гидроксида бериллия BeH_2 , угловой молекулы воды H_2O и тетраэдрической молекулы CH_4 .

В образовании молекулярных орбиталей внешнего слоя молекулы BeH_2 участвуют 6 валентных атомных орбиталей: две $1s$ -орбитали двух атомов водорода (обозначим их $1s_a$ и $1s_b$) и четыре валентные орбитали атома бериллия: $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$.

В ядерном скелете BeH_2 ядра всех атомов расположены на одной прямой, причем ядра атомов H расположены по обе стороны от ядра атома Be (рис. 4.9, а).

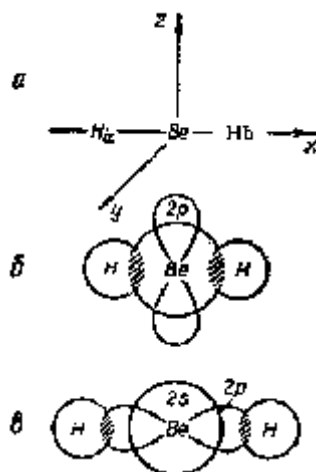


Рис. 4.9. Возможные способы перекрывания валентных АО атома Be и атомов H в молекуле BeH_2 :

- а - расположение ядер атома Be и атомов H в молекуле;
- б — схема перекрывания $2s$ -АО атома Be в $1s$ -АО атомов H;
- в—схема перекрывания $2p_x$ -АО атома Be и $1s$ -АО атомов H

При сближении атомов H и Be в соответствии с симметрией АО и строением ядерного скелета BeH_2 могут одновременно перекрываться либо $1s$ -орбитали атомов H с $2s$ -орбиталью атома Be (рис. 4.9, б), либо $1s$ -орбитали атомов H с одной из трех $2p$ -орбиталей атома Be (рис. 4.9, в). В обоих возможных вариантах перекрывания атомных орбиталей атомов H и атома Be образуются σ -МО.

При перекрывании двух 1s-АО атомов Н с 2s-АО атома Ве в зависимости от соотношения знаков ψ -функций АО возможно образование связывающей σ_1 -МО или разрыхляющей s_1^* -АО. Связывающая σ_1 -МО соответствует линейной комбинации АО с одинаковыми знаками:

$$Y_{s_1} = c_1 Y_{2s} + c_2 Y_{1s_a} + c_2 Y_{1s_b} \quad (36, a)$$

Коэффициенты при ψ -функциях одинаковых атомов равны между собой. Форма σ_1 -орбитали показана на рис. 4.10, 1a. Разрыхляющая s_1^* -МО получается линейной комбинацией тех же АО с различными знаками:

$$Y_{s_1^*} = c_3 Y_{2s} - c_4 Y_{1s_a} - c_4 Y_{1s_b} \quad (36, б)$$

Из рис. 4.10, 1б видно, что между ядрами атомов водорода Н и бериллия Ве в s_1^* -МО электронная плотность в определенных зонах понижается до нуля (узловые плоскости).

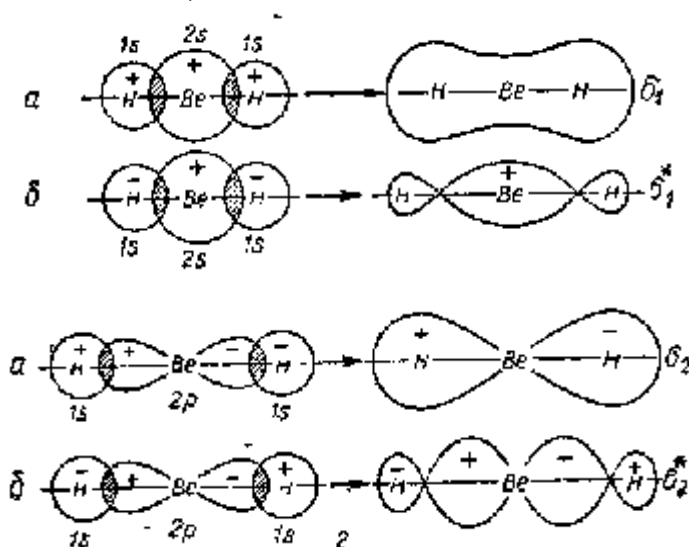


Рис. 4.10. Схема образования МО в молекуле BeH_2 :
1 — образование σ_1 -МО; 2 — образование σ_2 -МО;
a — образование связывающих; б — разрыхляющих МО.

При втором возможном варианте перекрывания валентных атомных орбиталей в атомах 2Н и Ве при перекрывании двух 1s-АО и $2p_x$ -АО образуются связывающая и разрыхляющая σ_2 -молекулярные орбитали.

Связывающая σ_2 -МО образуется при перекрывании частей АО с одинаковыми знаками (рис. 4.10, 2a). Разрыхляющая МО образуется, если знаки перекрывающихся частей 1s-АО и $2p$ -АО различаются (рис. 4.10, 2б). ψ -функции, соответствующие σ_2 - и s_2^* -МО, находят из уравнений:

$$\begin{aligned} Y_{s_2} &= c_5 Y_{2p} + c_6 Y_{1s_a} + c_6 Y_{1s_b} \\ Y_{s_2}^* &= c_7 Y_{2p} - c_8 Y_{1s_a} - c_8 Y_{1s_b} \end{aligned} \quad (37)$$

Мы рассмотрели, как перекрываются АО атомов Н с $2s$ - и $2p$ -валентными орбиталями атома Ве. Однако в атоме Ве есть еще две валентные орбитали: $2p_y$ и $2p_z$. Как известно, перекрывание p - и s -орбиталей с образованием π -МО запрещено правилами симметрии. Поэтому $2p_y$ - и $2p_z$ -АО Ве без изменения переходят в молекулу ВеН₂. Это p_y^H - и p_z^H -молекулярные орбитали.

Итак, в молекуле ВеН₂ предполагается наличие следующих первых шести МО:

$$s_1 s_2 p_z^H p_y^H s_1^* s_2^*.$$

Форма этих МО определяется квадратами соответствующих ψ -функций, найденных из уравнений (36) и (37). Расчет энергии МО в молекуле ВеН₂ показывает, что она растет последовательно в ряду:

$$E_{s_1} < E_{s_2} < E_{p_y^H} = E_{p_z^H} < E_{s_1^*} < E_{s_2^*}$$

Диаграмма энергий МО в молекуле ВеН₂ приведена на рис. 4.11.

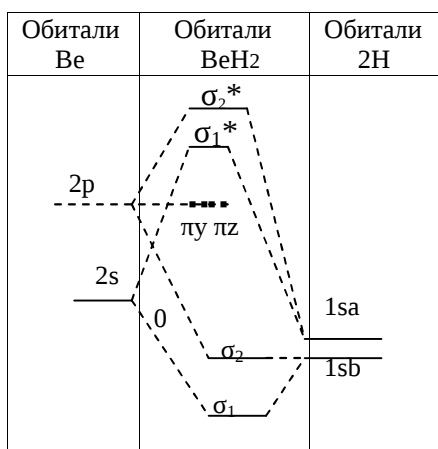


Рис. 4.11. Схематическая диаграмма уровней энергии МО в молекуле ВеН₂

Из диаграммы видно, что в ВеН₂ атомы Н более электроотрицательны, чем атомы Ве. Четыре валентных электрона в ВеН₂ опишутся электронной формулой $s_1^2 s_2^2$, т. е. в молекуле ВеН₂ четыре связывающих электрона в состоянии σ -МО: энергия связи $E_{\text{Ве-Н}} = 221,79$ кДж/моль, длина связи $r_{\text{Ве-Н}} = 0,134$ нм. Отсутствие электронов в состоянии связывающих π -МО говорит об отсутствии π -связей в молекуле.

Аналогично тому, как это показано на примере молекулы ВеН₂, находят электронные конфигурации других сложных молекул методом ЛКАО:

исходят из геометрической структуры молекулы, электронных конфигураций изолированных атомов и законов симметрии при комбинации АО в МО. Определив волновые функции МО, рассчитывают их энергии.

Геометрическая структура воды показана на рис. 4.12, а. Электронная формула валентных электронов атома О: $2s^2p^6$. Электронная формула атома Н: $1s^1$.

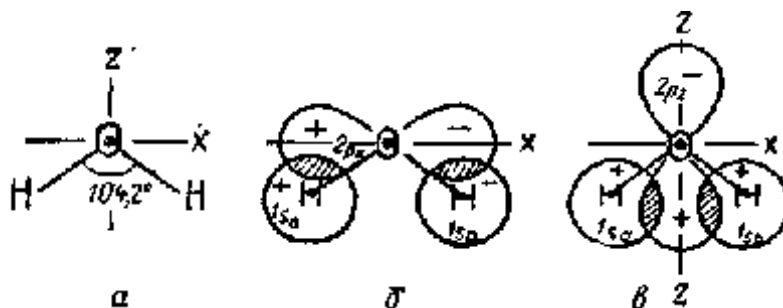


Рис. 4.12. Схема перекрывания АО кислорода и водорода в молекуле H_2O : а — расположение ядер атомов в молекуле H_2O ; б — перекрывание $2p_x$ -АО атома О и $1s$ -АО двух атомов Н (образование σ_x -МО в H_2O ; в — перекрывание $2p_z$ -атома О и $1s$ -АО двух атомов Н (образование σ_z -МО в H_2O)

Энергия $1s$ -АО водорода значительно выше, чем энергия $2s$ -АО кислорода. Эти АО почти не перекрываются, и поэтому можно считать, что в молекулу H_2O $2s$ -АО кислорода переходит как несвязывающая МО: σ^H (рис. 4.13). В результате перекрывания $2p_x$ -АО кислорода с $1s$ -АО двух атомов водорода (рис. 4.12, б) образуются две трехцентровые МО: связывающая σ_1 и разрыхляющая S_1^* :

$$\begin{aligned} S_1 &= p_x + (s_a - s_b) \\ S_1^* &= p_x - (s_a - s_b) \end{aligned} \quad (38)$$

Перекрывание $2p_z$ -АО кислорода с $1s$ -АО двух атомов водорода (рис. 4.12, в) приводит еще к двум МО:

$$\begin{aligned} S_2 &= p_z + (s_a - s_b) \\ S_2^* &= p_z - (s_a - s_b) \end{aligned} \quad (39)$$

$2p_y$ -АО кислорода не соответствует по симметрии $1s$ -АО водорода. Она образует в молекуле H_2O несвязывающую МО: π_H (рис. 4.13). Электронная формула основного состояния воды:

$$(s^H)^2 s_1^H s_2^2 (p^H)^2.$$

Эта формула подтверждается экспериментально установленными тремя значениями потенциала ионизации воды: 12,6 В, 13,7 В и 17,22 В - в соответствии с отрывом электрона с одной из высших МО: π^H , σ_2 и σ_1 . В

молекуле воды, как и в молекуле BeCl, нет электронов в состоянии связывающих π -МО, то есть нет π -связей. В ней на два связывающих электрона больше, чем в молекуле BeH₂. Это проявляется в большей прочности и меньшей длине связей O—H в молекуле воды по сравнению со связями Be—H в молекуле BeH₂: $E_{O-H}=462,84$ кДж/моль, $r_{O-H}=0,096$ нм.

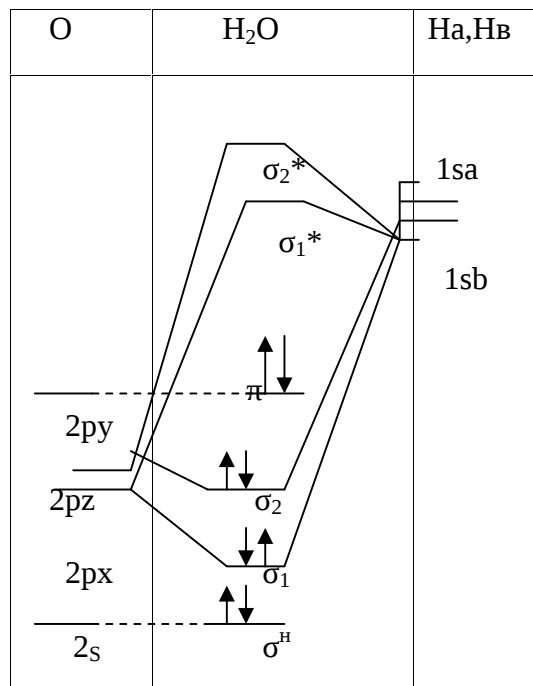


Рис. 4.13. Диаграмма уровней энергии МО в молекуле H₂O

В молекуле метана CH₄ в соответствии с его пространственной структурой (рис. 4.14, а), симметрией валентных АО в атоме С (2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) и АО четырех атомов H (1s_a, 1s_b, 1s_c, 1s_d), можно линейно скомбинировать восемь пятицентровых молекулярных орбиталей – четырехсвязывающие и четыреразрыхляющие (рис. 4.14, б, в):

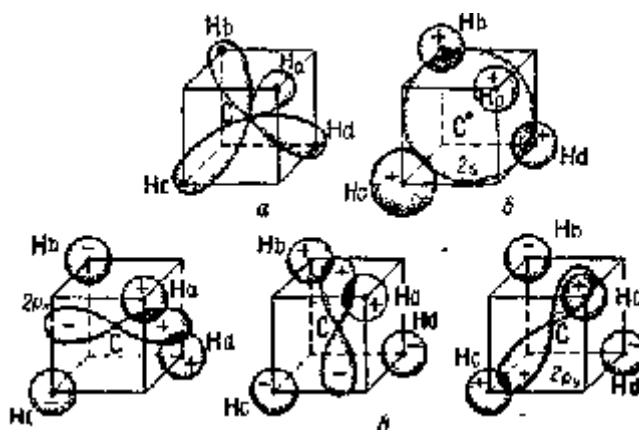


Рис. 4.14. Схема перекрывания АО углерода и водорода в молекуле CH₄:
а — расположение ядер атомов в молекуле CH₄; показано направление концентрации электронной плотности;
б — перекрывание 2s-АО атома С и 1s-АО атомов H;
в — возможные способы перекрывания 2p-АО атома С и 1s-АО атомов H

$$s, s^* = s \pm (s_a + s_b + s_c + s_d)$$

$$s_x, s_x^* = p_x \pm (s_a + s_c - s_b - s_d)$$

$$s_y, s_y^* = p_y \pm (s_a + s_b - s_c - s_d)$$

$$s_z, s_z^* = p_z \pm (s_a + s_b - s_c - s_d)$$

Знак « + » перед скобкой относится к связывающим, а знак «—» - к разрыхляющим МО. Из рис. 4.14, б видно, что σ_1 -МО в метане получаются перекрыванием 2s-АО углерода и четырех 1s-АО водорода. σ_x , σ_y и σ_z -МО получаются соответственно из $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ -АО атома С при перекрывании этих p -орбиталей с 1s-АО атомов водорода (рис. 4.14). Так как $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ -АО в атоме С вырождены, вырожденными оказываются и молекулярные орбитали: σ_x , σ_y и σ_z и соответствующие им σ_x^* , σ_y^* , σ_z^* , что отражено на энергетической диаграмме (рис. 4.15).

В молекуле восемь валентных электронов. Они располагаются на четырех связывающих орбиталях: $s_1^2, s_x^2, s_y^2, s_z^2$, что обеспечивает значительную прочность связей в молекуле. Средняя энергия связи СИ в метане $E_{C-H}=415,4$ кДж/моль, длина связи $r_{C-H} = 109$ нм. π -связей в метане нет.

Мы рассмотрели применение метода МО ЛКАО для описания трех многоядерных молекул различной геометрической структуры, показали, как распределяются электроны в этих молекулах по энергетическим уровням и как это сказывается на свойствах химической связи. Расчет распределения электронной плотности в этих молекулах показал, что в них и во многих других молекулах, в которых нет π -связей, распределение электронной плотности приблизительно такое, как если бы в каждой из молекул были не многоцентровые МО, охватывающие все ядра, а локализованные двухцентровые МО.

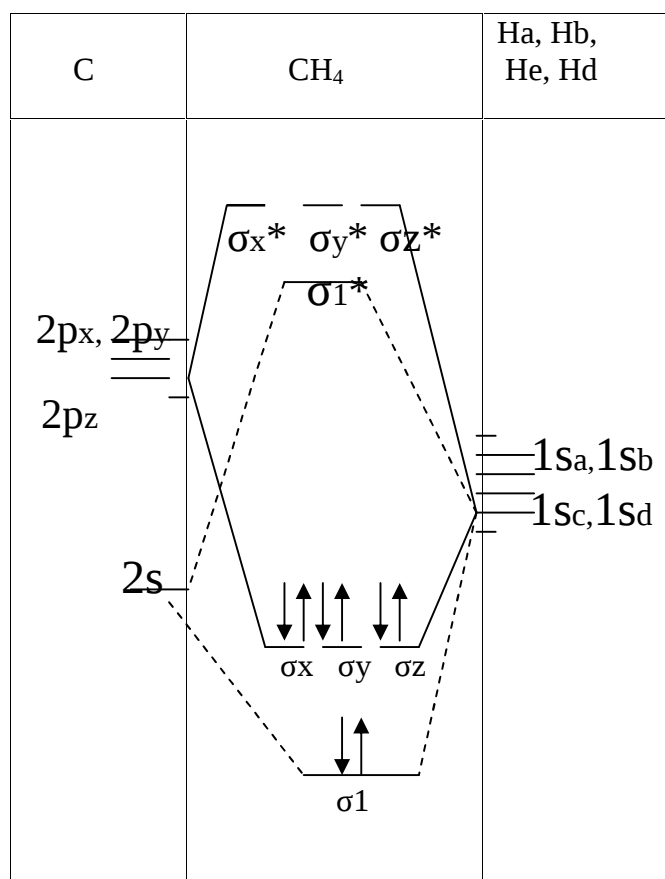


Рис. 4.15. Схематическая диаграмма уровней энергии МО в молекуле CH₄

В молекуле CH₄, например, электронный заряд концентрируется по четырем направлениям от атома С к вершинам тетраэдра, в которых расположены атомы Н (рис. 4.14, а), то есть электронный заряд в этой молекуле можно рассматривать как локализованный между атомом С и каждым из четырех атомов Н. Необходимо отметить, что если радикал молекулы с локализованным между парами атомов электронным зарядом входит в состав другой, более сложной молекулы, то в соответствующей части этой молекулы сохраняется такой же характер распределения электронной плотности, как и в исходной. Этим объясняется аддитивность свойств σ -связей между данными атомами в различных молекулах одного и того же гомологического ряда практически равные энергии связей, длины связей и др.



Рис. 4.16 Схема распределения электронной плотности в молекуле H₂O:
 а — при описании молекулы трехцентровыми МО;
 б — при описании молекулы двухцентровыми ЛМО

Волновые функции молекул с σ -связями (найденные методом МО в приближении ЛКАО) могут быть математически преобразованы так, чтобы они явно отражали концентрацию электронной плотности между парами связанных атомов. Например, волновые функции трехцентровых связывающих МО в молекуле воды: σ_1 и σ_2 (рис. 4.16 б, в):

$$s_1 = p_x + (s_a - s_b) \quad (40)$$

$$s_2 = p_z + (s_a + s_b) \quad (41)$$

могут быть преобразованы в две двухцентровые волновые функции ϕ_a и ϕ_b , каждая из которых соответствует электронной плотности, распределенной в поле двух ядер: О и одного из атомов Н (рис. 56, а, б). Приближенный расчет волновых функций двухцентровых молекулярных орбиталей ϕ_a и ϕ_b осуществляют с помощью определенной системы линейных комбинаций тех же АО, что участвуют в образовании трехцентровых молекулярных орбиталей: $2p_x$ - и $2p_z$ -АО атома кислорода и $1s_a$ - и $1s_b$ -АО двух атомов водорода (рис.52, формулы 40, 41). Сначала с помощью линейной комбинации находят две гибридные p^2 -функции атома кислорода:

$$p^2 = p_x \pm p_z^1$$

Одна из них (p_a^2) отвечает концентрации электронной плотности в направлении атома Н_а, другая (p_b^2) - в направлении атома Н_б. Затем линейно комбинируют каждую из p^2 -АО атома кислорода с $1s$ -АО соответствующего атома водорода:

$$\begin{aligned} y_a &= p_a^2 + s_a \\ y_b &= p_b^2 + s_b \end{aligned} \quad (42)$$

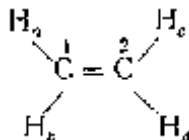
Функции ϕ_a и ϕ_b и есть искомые двухцентровые связывающие МО в молекуле Н₂О. Они математически эквивалентны функциям σ_1 и σ_2 ($\phi_a + \phi_b = \sigma_1 + \sigma_2$). Молекулярные орбитали, подобные ϕ_a и ϕ_b для воды, называются эквивалентными локализованными молекулярными орбиталями (ЛМО). С помощью ЛМО описывают распределение электронной плотности, отвечающее σ -МО в молекуле, т. е. ее σ -связи. Молекула СН₄, например, хорошо описывается четырьмя ЛМО: $\psi_a, \psi_b, \psi_c, \psi_d$, эквивалентными рассмотренным выше $\sigma_1, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ -МО (рис. 4.15). Эти ЛМО рассчитываются аналогично тому, как рассчитываются ЛМО для молекулы Н₂О. Линейно комбинируются 4 валентные АО атома С: s, p_x, p_y и p_z в 4 гибридных sp^3 -АО. Затем каждая из гибридных АО комбинируется с $1s$ -АО соответствующего атома Н в ЛМО:

$$\begin{aligned} y_a &= sp_a^3 + s_a; y_b = sp_b^3 + s_b; \\ y_c &= sp_c^3 + s_c; y_d = sp_d^3 + s_d \end{aligned} \quad (43)$$

Описание молекул с помощью ЛМО позволяет объяснить их свойства, зависящие от суммарного распределения электронной плотности (прочность и длину связей, пространственную структуру и пр.). Надо, однако, всегда иметь в виду, что ЛМО — это условные МО, лишь эквивалентные сумме многоцентровых, делокализованных МО. Свойства молекул, зависящие от состояния отдельных электронов в молекуле (потенциалы ионизации, магнитные свойства и пр.), могут быть объяснены лишь с позиций делокализованных МО. Только наличием делокализованных МО в молекулах H_2O и CH_4 , например, можно объяснить существование для них соответственно трех и двух значений первых потенциалов ионизации.

4.5.2. Молекулы с π -связями

Если в молекуле избыточные связывающие электроны, кроме σ -АО, занимают также π -МО, то есть если в молекуле есть π -связи, то в такой молекуле с помощью ЛМО удовлетворительно описывается суммарная электронная плотность лишь σ -МО. Электронная плотность π -МО, обеспечивающих π -связи, может быть описана только делокализованными МО. Рассмотрим с этих позиций электронные структуры этилена C_2H_4 , ацетилена C_2H_2 и бензола C_6H_6 — типичных представителей трех классов органических соединений.



В молекуле этилена связывающие σ -МО комбинируются три валентные АО от каждого из двух атомов С: $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и одна АО: $1s$ от каждого из атомов Н.

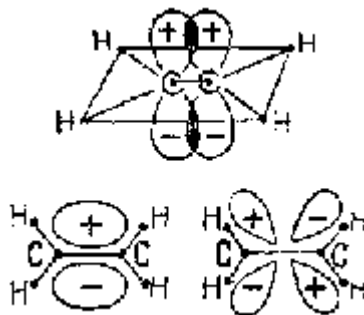


Рис. 4.17. Схема π -МО в молекуле C_2H_4 :
 а - структура молекулы C_2H_4 и расположении $2p_z$ -АО атомов С,
 б - связывающая (слева) и разрыхляющая (справа) π -М

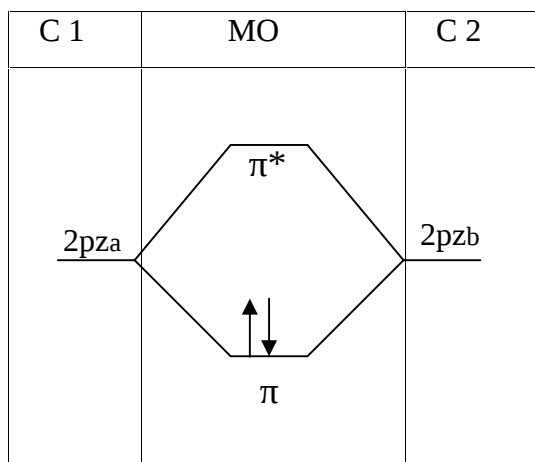


Рис. 4.18. Схематическая диаграмма уровней энергии π -МО в молекуле C_2H_4

Эти фактически делокализованные σ -МО заселены десятью электронами и обеспечивают σ -связи в молекуле. Они могут быть описаны пятью ЛМО, составленными из гибридных sp^2 -АО углерода и $1s$ -АО водорода:

$$sp_1^2 + s_a; sp_2^2 + s_b; sp_2^2 + s_c; sp_2^2 + s_d \text{ (ЛМО C – H)}$$

$$\text{и } sp_1^2 + sp_2^2 \text{ (ЛМО C – C)}$$

Индексы $a, b, \dots$ показывают, к какому из атомов водорода отнесена данная ЛМО, индексы 1 и 2 нумеруют гибридные АО атомов углерода.

$2p_z$ -АО двух атомов линейно комбинируются в две делокализованные π -МО (рис. 4.17, 4.18). Двумя электронами заселена только связывающая π -орбиталь (рис. 4.18), что и обеспечивает π -связь в молекуле - одну π -связь с позиций метода ВС (приведенная выше общепринятая формула этилена с двумя черточками между атомами С отражает ее структуру именно с позиций ВС):

$$E_{C=C} = 587 \text{ кДж/моль}, r_{C=C} = 0,134 \text{ нм}.$$

В молекуле $H_a - C \equiv C - H_b$ σ -связи описываются тремя ЛМО:

$$sp_1^2 + s_a, sp_2^2 + s_b \text{ (ЛМО C – H)} \text{ и } sp_1 - sp_2 \text{ (ЛМО C – C)}$$

Гибридная sp -АО атома С скомбинирована из его валентных $2s$ - и $2p_x$ -АО. Индексы 1 и 2 нумеруют атомы С, s_a - и s_b -АО соответственно атомов H_a и H_b . Линейная комбинация $2p_y$ -АО двух атомов С приводит к двум π_y -МО. Аналогично линейная комбинация двух $2p_z$ -АО атома С приводит к двум π_z -МО (рис. 4.19):

$$p_y = p_{y_1} + p_{y_2}; p_y^* = p_{y_1} - p_{y_2};$$

$$p_z = p_{z_1} + p_{z_2}; p_z^* = p_{z_1} - p_{z_2}$$

Так как p_z - и p_y -ОА углерода вырождены, в ацетилене образуются две пары вырожденных π -МО. Заселены четырьмя электронами две связывающие π -МО (рис. 4.19), что соответствует двум π -связям в молекуле с позиций метода ВС (с этих позиций изображена формула ацетилена).

Энергия связи С—С в ацетилене естественно больше, а длина связи меньше, чем в этилене.

$$E_{C\equiv C} = 822,20 \text{ кДж/моль}; r_{C\equiv C} = 0,121 \text{ нм.}$$

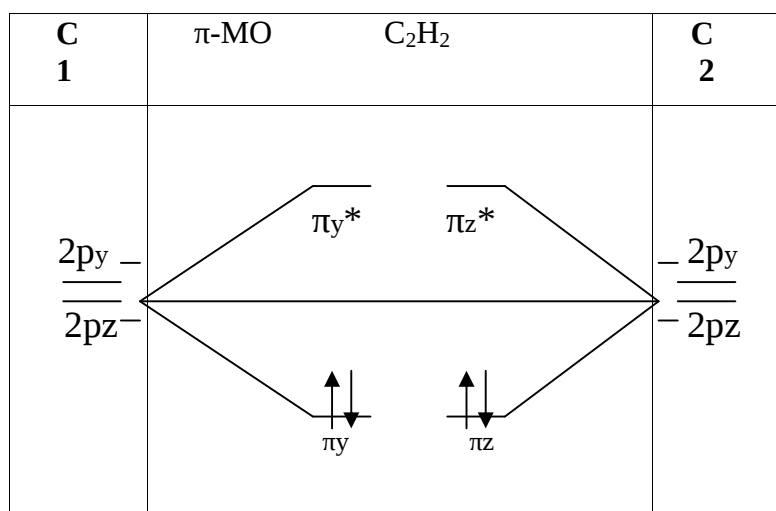


Рис. 4.19. Схематическая диаграмма уровней энергии π -МО в молекуле C_2H_2

В молекуле бензола C_6H_6 σ -связи описываются шестью ЛМО sp^2-s (шесть связей С—Н) и шестью ЛМО sp^2-sp^2 (шесть связей С—С). π -связи в молекуле описываются делокализованными π -МО, в которое комбинируются шесть p_z -АО шести атомов С (рис. 4.20), $2p_z$ -АО углерода (будем обозначать их $p_a, p_b, \dots, p_f$) комбинируются в шесть π -МО три связывающие и три разрыхляющие.



Рис. 4.20. Схема молекулы C_6H_6 . Показаны $2p_z$ -АО трех атомов С (p_a, p_b, p_c)

С помощью метода МО ЛКАО в приближении Хюккеля найдены значения волновых функций и энергия всех шести π -МО в бензоле. Мы приведем их с нормировочными коэффициентами:

$$p_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(p_a + p_b + p_c + p_d + p_e + p_f)$$

$$p_2 = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2p_a + p_b - 2p_c - p_d - p_e + p_f)$$

$$p_3 = \frac{1}{2}(p_a + p_b - p_d - p_e)$$

$$p_1^* = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2p_a - p_b - p_c + 2p_d - p_e - p_f)$$

$$p_2^* = \frac{1}{2}(p_a - p_b + p_d - p_e)$$

$$p_3^* = \frac{1}{\sqrt{6}}(p_a - p_b + p_c - p_d + p_e - p_f)$$

Изображение π -МО бензола и энергетическая диаграмма их приведены на рис. 4.21 и 4.22. Из рис. 4.21 видно, что связывающая π_1 -МО наиболее энергетически выгодна (нет узловых плоскостей). π_2 и π_3 - связывающие МО — вырождены. У них по одной узловой плоскости — их энергия выше, чем энергия π_1 -МО. У двух вырожденных разрыхляющих МО — p_1^* и p_2^* — по две узловые плоскости. Наибольшей энергии отвечает p_3^* -разрыхляющая МО — у нее три узловые плоскости.

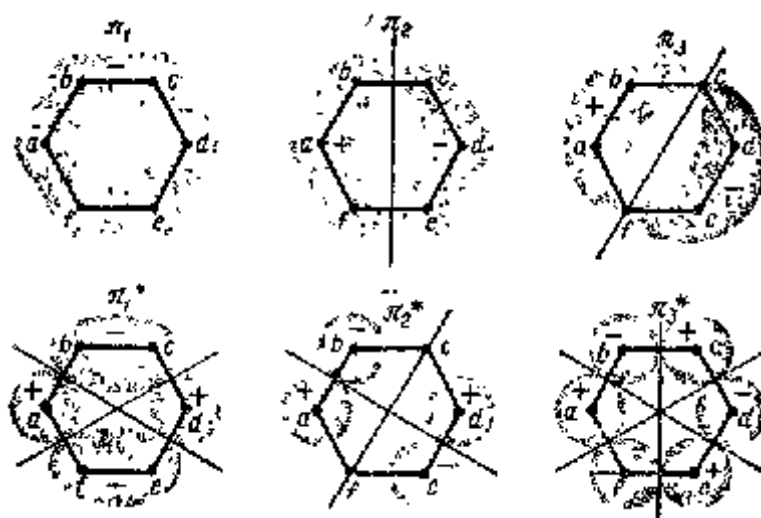


Рис. 4.21. Схема π -МО молекулы бензола

Все связывающие π -МО в невозбужденной молекуле бензола заняты полностью (рис. 4.22). Таким образом, π -связь между шестью атомами С в бензоле осуществляется шестью делокализованными электронами на трех связывающих π -МО. Это отвечает трем локализованным π -связям с позиции метода ВС (их часто обозначают черточками в структурной формуле бензола), что не имеет в данном случае физического смысла.

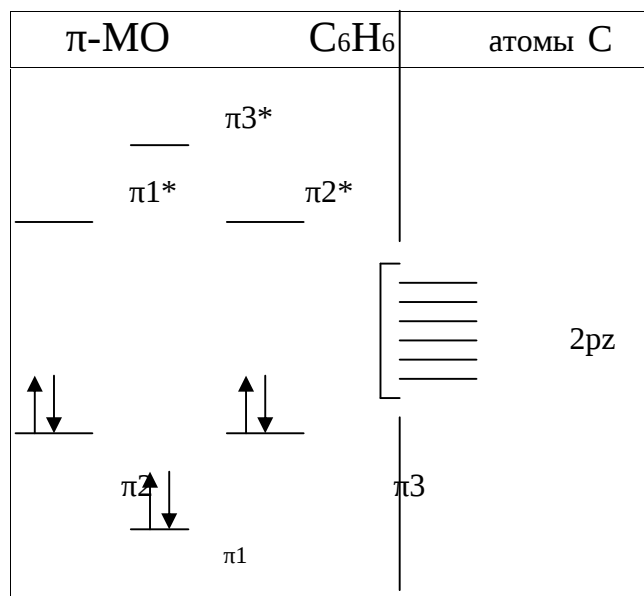


Рис. 4.22 Схематическая диаграмма уровней энергии π -МО в молекуле C_6H_6

Приведенная электронная структура молекулы бензола объясняет равноценность всех С—С связей в ней, а также величины энергии и длины этих связей, средние между соответствующими величинами в предельных и этиленовых углеводородах. Свободное движение шести электронов по шестичисленному кольцу объясняет экспериментально исследованные магнитные свойства бензола и других молекул с подобной бензолу электронной структурой.

4.6. Донорно-акцепторные связи. Молекулы координационных соединений

В методе МО, так же как в методе ВС, используется понятие о донорно-акцепторной связи как о связи, при образовании которой расходуются электроны только одной из взаимодействующих частиц.

С позиций метода МО донорно-акцепторная связь образуется между устойчивыми частицами при их взаимодействии в том случае, если в одной из частиц высшая заполненная электронами МО является несвязывающей МО, а в другой частице есть близкая по энергии и соответствующая по симметрии свободная связывающая МО. При взаимодействии таких частиц возможно перекрывание несвязывающей МО одной частицы со связывающей МО другой частицы.

вающей МО другой частицы с образованием двух новых МО, принадлежащих комплексной молекуле. Устойчивость такой комплексной молекулы обусловлена переходом пары электронов с несвязывающей МО одной из частиц (донор) на общую энергетически более выгодную связывающую МО в комплексе (рис. 4.23). Исходная частица с не заполненной связывающей МО называется акцептором. При образовании комплексных соединений донорами электронов часто являются молекулы NH_3 с несвязывающей парой электронов от атома N; молекулы воды с несвязывающей парой электронов на π^{H} -МО от атома O (рис. 4.13); молекулы CO с несвязывающей парой электронов на σ^{H} -МО от атома C (рис. 4.4) и др. В качестве акцепторов часто выступают ионы d-элементов - частицы со сравнительно низкими по энергии свободными связывающими МО.

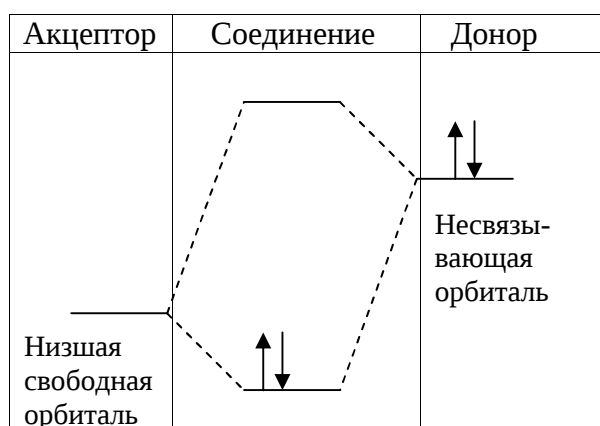
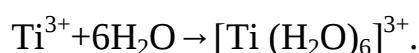


Рис. 4.23. Схема образования донорно-акцепторной связи

Рассмотрим электронную структуру типичного комплексного иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Этот ион можно рассматривать как соединение, образующееся в следующей реакции:



Электронная структура элементарного иона Ti^{3+} : $\text{Ar}3d^1$, т. е. в 3d-оболочке у этого иона занята одна АО, остальные 3d-АО, а также 4s- и 4p-АО свободны: $\text{Ar}3d^1 d_{xy} d_{xz} d_{yz} d_{x^2-y^2} d_{z^2} 4s 4p_x 4p_y 4p_z$.

В образовании донорно-акцепторной связи, как указывалось, принимают участие электроны высшей занятой несвязывающей МО донора и низшие свободные связывающие МО акцептора. В данном случае доноры — это 6 молекул H_2O , акцептор — ион Ti^{3+} . В молекулах H_2O в образовании связи принимают участие π^{H} -МО (рис. 4.13). В ионе Ti^{3+} в образовании связи принимают участие свободные орбитали валентного слоя: 3d, 4s, и 4p. Будем рассматривать линейную комбинацию лишь указанных орбиталей, обеспечивающих донорно-акцепторную связь между частицами. Для этого необходимо учесть пространственную структуру комплекса и сим-

метрию π^H -орбиталей воды и $3d$, $4s$, и $4p$ -орбиталей иона Ti^{3+} . Пространственная структура комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (как и других комплексов с координационным числом комплексообразователя, равным шести) октаэдрическая: ион (комплексообразователь) окружен молекулами воды (лигандами), расположенными в вершинах правильного октаэдра (рис. 4.24),

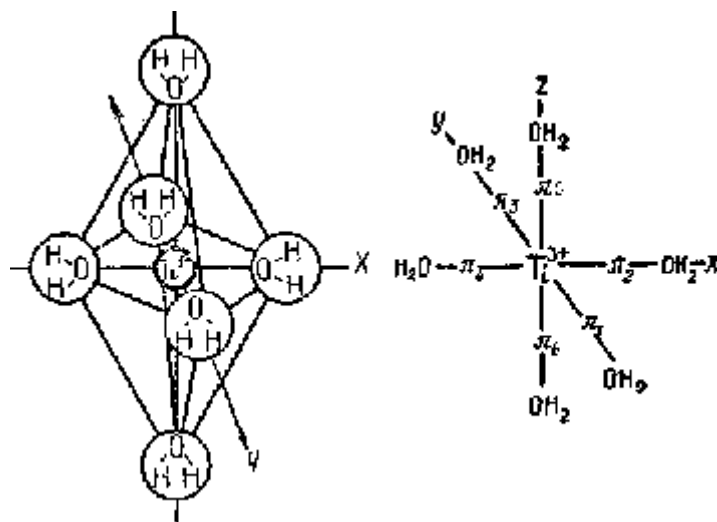


Рис. 4.24. Пространственная структура комплексного иона $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

Справа показано расположение лигандов H_2O по осям координат, обозначены π^H -МО H_2O

Перекрывание $4s$ -АО иона Ti^{3+} с π^H -орбиталями шести молекул H_2O , приводит к образованию σ_s - и S_s^* -МО комплекса (рис. 4.25,а). Индексы МО комплекса указывают на вид АО в Ti^{3+} , участвующих в их образовании:

$$S_s = s + (p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6)$$

$$S_s^* = s - (p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6)$$

$4p$ -АО иона Ti^{3+} может перекрываться одновременно лишь с π_2 - и π_4 -орбиталями H_2O (рис. 4.25,б):

$$S_x = p_x + (p_2 - p_4)$$

$$S_x^* = p_x - (p_2 - p_4)$$

Аналогично рассчитываются вырожденные относительно σ_x , связывающие σ_y - и σ_z -МО и вырожденные относительно S_x^* - разрыхляющие S_y^* - и S_z^* -МО:

$$S_y = p_y + (p_1 - p_3)$$

$$S_y^* = p_y - (p_1 - p_3)$$

$$s_z = p_z + (p_5 - p_6)$$

$$s_z^* = p_z - (p_5 - p_6)$$

Из $3d$ -атомных орбиталей иона Ti^{3+} в линейной комбинации участвуют лишь $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_z^2$ -АО. Это объясняется пространственной структурой комплекса и симметрией $3d$ -АО титана и π -МО воды (рис. 4.25, в, г):

$$s_{x^2-y^2} = d_{x^2-y^2} + (p_1 - p_2 + p_3 - p_4)$$

$$s_{x^2-y^2}^* = d_{x^2-y^2} - (p_1 - p_2 + p_3 - p_4)$$

$$s_{z^2} = d_{z^2} + (2p_5 + 2p_6 - p_1 - p_2 - p_3 - p_4)$$

$$s_{z^2}^* = d_{z^2} - (2p_5 + 2p_6 - p_1 - p_2 - p_3 - p_4)$$

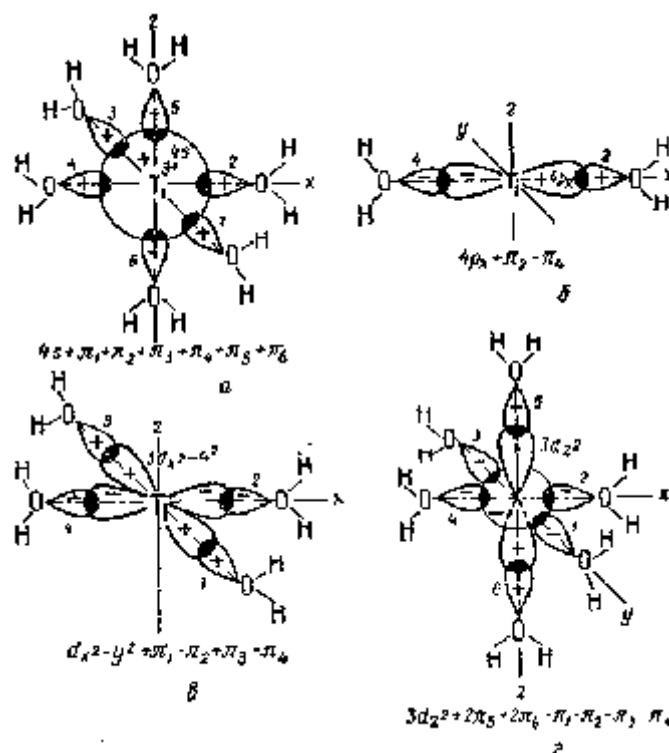


Рис. 4.25. Схема перекрывания валентных АО Ti^{3+} с π -МО воды при образовании комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Формулы показывают линейные комбинации указанных орбиталей: а — перекрывание $4s$ -АО Ti^{3+} с π -МО воды; б — перекрывание $4p_x$ -АО Ti^{3+} с π -МО воды; в — перекрывание x^2-y^2 -АО Ti^{3+} с π -МО воды, г — перекрывание $3d_z^2$ -АО Ti^{3+} с π -МО воды

Орбитали $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ с орбиталями воды не перекрываются. Эти АО орбитали переходят в комплекс как несвязывающие π -МО. Энергетическая диаграмма рассмотренных МО комплексного иона с распределенными 13 валентными электронами приведена на рис. 4.26.

В полном соответствии с описанной структурой комплекса при минимальном электронном возбуждении его, то есть при переходе электрона с π -несвязывающей МО (p_{xy}^h, p_{xz}^h или p_{yz}^h) на $s_{x^2-y^2}^*$ или $s_{z^2}^*$ -разрыхляющие МО (рис. 4.26), молекула поглощает квант энергии и в спектре обнаруживается соответствующая линия. Рассмотренный энергетический уровень xy -, xz - и yz -МО в спектроскопии обозначают как t_{2g} -уровень энергетический уровень x^2-y^2 - и z^2 -МО как e_g -уровень.

Величина Δ (разница в энергиях несвязывающих xy , xz , yz (t_{2g}) и разрыхляющих x^2-y^2 , z^2 (e_g) МО при данном координационном числе данного комплексообразователя зависит от природы лигандов. В поле, создаваемом лигандами CO, CN⁻ и некоторыми другими, Δ больше, чем в рассмотренном случае (сильное поле лигандов).

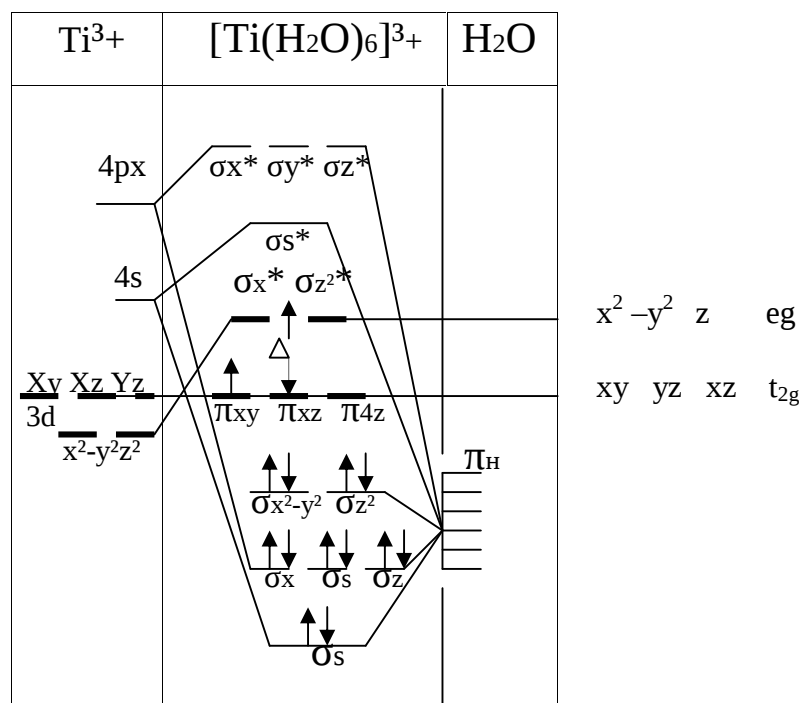


Рис.4.26. Схематическая диаграмма уровней энергии МО в комплексе $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Отдельно (справа) вынесены уровни x^2-y^2 и z^2 (t_{2g}) МО и xy , xz , yz (t_{2g}) МО
а — в слабом поле лигандов, б — в сильном поле лигандов

Молекулы воды и некоторые другие лиганды, например OH⁻, Cl⁻, создают слабое поле (значение Δ мало). На рис. 4.27 показана Δ в поле лигандов различной силы.

Если в комплексообразователе от одного до трех d -электронов (d_1 - d_3), электроны занимают последовательно t_{2g} -энергетический уровень согласно правилу Гунда независимо от силы поля лигандов.

От величины Δ зависит распределение электронов на t_{2g} - и e_g -уровнях в случае, когда в ионе-комплексообразователе от четырех до семи электро-

нов на валентных d -АО, например, в ионах $\text{Cr}^{2+}(\text{Ar}3d^4)$, $\text{Mn}^{2+}(\text{Ar}3d^5)$, $\text{Fe}^{2+}(\text{Ar}3d^6)$ и $\text{Co}^{2+}(\text{Ar}3d^7)$. Если в комплексообразователе 4 - 7 d -электронов ($d^4 - d^7$), их распределение на t_{2g} - и e_g -уровнях зависит от величины Δ — от силы поля лигандов. В случае слабого поля электроны занимают сначала по одному свободные орбитали e_g (Δ меньше, чем энергия отталкивания электронов при их спаривании; рис. 4.27). В случае сильного поля электроны сначала спариваются на t_{2g} -уровне (рис. 4.27).

Число d -электронов в комплексообразователе			3	4	5	6	7	8	9	10
Расстояние электронов между l_g и t_{2g} уровнями в комплексе	Слабое поле	l_g $\downarrow$ Δ t_{2g} $\uparrow$	—	$\uparrow$ —	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
	Сильное поле	l_g $\uparrow$ Δ t_{2g} $\downarrow$	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$

Рис. 4.27. Порядок заполнения энергетических t_{2g} и e_g уровней в слабом и сильном октаэдрическом поле лигандов в комплексах.

В результате в комплексах с $d^4 - d^7$ -электронами у комплексообразователя в слабом поле лигандов оказывается больше неспаренных электронов (высокоспиновые комплексы), чем в сильном поле лигандов (низкоспиновые комплексы). В пределах $d^8 - d^{10}$ -электронов «заселение» t_{2g} - и e_g -МО в комплексах не зависит от силы поля лигандов (рис. 4.27).

Число неспаренных электронов в молекуле влияет на ее магнитные свойства и легко обнаруживается экспериментально. Эксперимент подтверждает прогнозы метода МО относительно существования высокоспиновых комплексов в слабом октаэдрическом поле лигандов и низкоспиновых в сильном поле лигандов при 4—7 электронах в комплексообразователе.

С позиций метода МО в соответствии с экспериментом могут быть описаны комплексные соединения с различными координационными чис-

лами и различными лигандами. Очень популярная в свое время теория кристаллического поля описывает комплексные соединения, представляя лиганды в виде точечных зарядов. Эта теория с достаточно хорошим приближением согласуется с экспериментом, когда лиганды можно считать ионами. В таком случае теория кристаллического поля фактически является частным случаем примененного к комплексным соединениям метода МО ЛКАО, то есть вытекает из рассмотренных выше представлений.

4.7. Сравнение методов МО и ВС

Мы познакомились с современными теориями химической связи в приближении методов ВС (вариант локализованных электронных пар) и МО ЛКАО. Сопоставим эти методы.

Метод МО позволяет выяснить состояние каждого электрона в молекуле - распределение его электронной плотности и энергии, то есть позволяет описать электронную структуру молекулы, подобно тому, как описываются электронные структуры атомов. На этом основании в рамках метода МО можно объяснить и прогнозировать свойства молекул, зависящие от состояния в ней отдельных электронов. Прежде всего, можно объяснить и прогнозировать устойчивость и неустойчивость любой мысленной системы из данных ядер и электронов в масштабе отдельной молекулы. Устойчивость системы объясняется наличием в ней избыточных связывающих электронов, неустойчивость — их отсутствием. Так, устойчив молекулярный ион H_2^+ , содержащий один связывающий электрон и многие другие молекулы с нечетным числом электронов, содержащие избыточные связывающие электроны и, наоборот, неустойчивы некоторые системы с четным числом электронов (He_2 , Be_2 , Ne_2 и др.), так как не содержат избыточных связывающих электронов. С позиций метода ВС это необъяснимо. Возрастанием числа избыточных связывающих электронов объясняется повышение прочности связей в ряду молекул, однотипных по ядерному скелету, например B_2 , C_2 , N_2 .

В рамках метода МО объясняются и прогнозируются магнитные свойства молекул, в частности свойства молекулы O_2 , и некоторых комплексных ионов, необъяснимые с позиции метода ВС. Этот метод в противоположность методу ВС позволяет количественно оценивать полярности связей в молекуле, определять значения ее потенциалов ионизации.

Описание возбужденных состояний молекул, невозможное в рамках метода ВС, позволяет найти энергию, которую необходимо затратить для любой степени возбуждения молекулы — ее электронный спектр, и отсюда определить важнейшие молекулярные параметры — энергию диссоциации связей и равновесные межъядерные расстояния, а также судить о реакционной способности молекулы в данной системе.

Таким образом, метод МО обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с методом ВС. Он эффективно используется для нахождения параметров различных двухъядерных и некоторых более сложных молекул. Однако расчет молекул методом МО — трудная математическая задача, для решения которой, даже в приближении ЛКАО, необходимо производить сотни тысяч математических операций, что возможно только с применением совершенных ЭВМ. Толкование результатов этих расчетов также весьма сложно. Математические трудности ограничивают распространение теории МО и полную перестройку химической науки на основе МО. Очевидно, положение вещей в этом отношении существенно не изменится в ближайшие десятилетия, тем более что для очень большого числа молекул, в которых электронная плотность практически локализована между соседними атомами, при оценке важнейших свойств молекул выводы методов МО и ВС совпадают. В таких случаях применение более наглядного метода ВС вполне оправдано, а при изложении основ химической науки даже предпочтительно.

При описании многих свойств молекул язык метода МО легко переводится на язык метода ВС, и наоборот. Наличие σ - и π -связей в молекуле с позиций ВС на языке МО обозначает существование в ней избыточных связывающих электронов соответственно на σ - и π -МО. Каждая пара избыточных связывающих электронов, приходящаяся на два атома в молекуле, на языке ВС считается единицей химической связи между ними, а число таких пар обозначает число связей между атомами и соответственно валентность элементов. Так, на языке МО связь в молекулах H_2 и F_2 описывается двумя избыточными связывающими электронами, в молекуле C_2 — четырьмя, в молекулах N_2 — шестью, а на языке ВС в тех же молекулах связь описывается соответственно одной, двумя и тремя единицами связи, что определяет валентность связанных атомов, равную соответственно единице, двум и трем. В многоатомных молекулах для описания химической связи на языке ВС в переводе с языка МО число пар избыточных связывающих электронов в молекуле делится на число пар связанных атомов (число ЛМО, если в молекуле нет π -связей). Так, в молекуле H_2O , в которой согласно описанию методом МО две пары избыточных связывающих электронов и электронный заряд локализуется между двумя парами атомов: $O-H_a$ и $O-H_b$ (две ЛМО), с позиций метода ВС связи одинарные и атомы H и O соответственно одно- и двухвалентны. Аналогично в молекуле CH_4 , в которой четыре пары избыточных связывающих электронов приходятся на четыре пары атомов $C-H$ (четыре ЛМО), связи одинарные и валентности атомов H и C соответственно равны 1 и 4.

Часто при описании молекул используют одновременно и метод ВС, и метод МО. Так, широко используется описание молекулы бензола C_6H_6 как молекулы, в которой согласно ВС у атома C две гибридные sp^2 -орбитали

из трех (линейно скомбинированных из его $2s$ -, $2p_x$ и $2p_y$ -АО), взаимно парно перекрываясь, образуют кольцо из атомов С, связанных σ -связями $sp^2 - sp^2$, а третья sp^2 -АО каждого атома С, перекрываясь с $1s$ -АО атома Н, образует σ -связь $sp^2 - s$ (связь С—Н). Все σ -связи в соответствии с направлением трех sp^2 -АО атома С расположены под углом 120° .

Состояние в молекуле шести $2p_z$ -электронов от атомов С описывается в соответствии с методом МО тремя делокализованными связывающими π -МО. Приведенное описание молекулы бензола не противоречит фактической равноценности С—С связей в молекуле, объясняет пространственную структуру бензола и другие свойства молекулы.

Со «смешанных» позиций удовлетворительно описываются молекулы непредельных углеводородов. В них, как и в ароматических, σ -связи описываются с позиций ВС, а π -связи — с позиций МО. Более последовательным описанием молекул с π -связями, однако, является их описание с единых позиций МО, в частности с использованием ЛМО.

В заключение рассмотрения теории химической связи еще раз подчеркнем, что методы МО и ВС, которые используют результаты гораздо более точного решения уравнения Шредингера для молекул, чем в рассмотренном приближении ЛКАО, приводят все-таки к приближенному описанию молекулярных орбиталей, которое лишь более или менее эквивалентно реальному распределению электронной плотности в молекулах.

Раздел 5

ИОННАЯ, ВОДОРОДНАЯ И МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗИ

До сих пор мы рассматривали образование ковалентных связей в малых молекулах, обычно, в газовой фазе. Однако многие вещества при комнатной температуре представляют собой кристаллические твердые тела. В конечном счете, может быть и удастся описать все молекулы с помощью одной всеобъемлющей теории химической связи, но в настоящее время большинство химиков считают удобным классифицировать связи по типам:

- ковалентная;
- ионная;
- молекулярная;
- металлическая.

В некоторых твердых телах все связи относятся к одному типу, например, ковалентная в алмазе, ионная в хлориде натрия. В других веществах существуют более одного типа связи, например, в ромбической сере обнаружены кольца S_8 , в которых связи S - S по существу ковалентные, а сами кольца удерживаются в правильной трехмерной структуре молекулярными ван-дер-ваальсовыми связями. Большие молекулы типа протеинов могут иметь структуру, в которой имеются ковалентные, ионные, молекулярные и водородные связи. В табл. 5.1 приведены классификация кристаллических структур и краткая характеристика свойств структуры каждого типа.

5.1. Ионные связи

Теории Косселя, Льюиса и Ленгмюра объяснили электровалентность и образование электровалентных (то есть ионных) связей с помощью электростатического притяжения между ионами противоположных знаков. При этом ионы образуются благодаря полному переносу электроном между атомами. Таким образом, способность к образованию ионных связей зависит от легкости, с которой из нейтральных атомов могут быть образованы ионы, и от способа, в соответствии с которым ионы упаковываются в кристаллические структуры.

Образование положительных ионов из нейтральных атомов уже обсуждалось ранее с привлечением понятия энергии ионизации. Щелочные металлы являются элементами, которые наиболее легко теряют один электрон и становятся стабильными катионами. Но даже в этих случаях необходимая для отрыва электрона энергия достаточно велика: примерно 500 кДж/моль.

Таблица 5.1

Классификация кристаллических структур

Тип	Структурная единица	Тип связи	Характеристики	Примеры
Ионная	Катионы и анионы	Электростатическая, ненаправленная	Прочные, твердые кристаллы с высокой точкой плавления. Среднего качества изоляторы. Расплавы содержат ионы и являются проводниками. Некоторые растворимы в жидкостях с высокой диэлектрической проницаемостью. Оптические и магнитные свойства в основном совпадают со свойствами входящих в кристаллы ионов.	Галогениды щелочных металлов
Ковалентная	Атомы	Ковалентная: ограниченное число направленных двухэлектронных связей	Прочные, твердые кристаллы с высокой точкой плавления. Изоляторы.	Алмаз
Молекулярная	Молекулы	В основном ковалентная между атомами в молекулах. Ван-дер-Ваальсова (или водородная) между молекулами	Пластичные кристаллы с низкой точкой плавления и большим коэффициентом расширения. Изоляторы.	Иод; лед; органические кристаллические соединения
Металлическая	Ионы металлов	“Металлическая” делокализованные орбитали валентных электронов. Ненаправленная.	Монокристаллы пластичны; прочность зависит от структурных дефектов и зерен; хорошие проводники; переменная точка плавления.	Железо

Образование отрицательно заряженных ионов обычно обсуждается с привлечением понятия «сродства к электрону», то есть энергии, выделяющейся, когда нейтральный атом приобретает электрон и становится стабильным анионом.

Сродство к электрону может также рассматриваться как энергия ионизации отрицательного иона, то есть энергия, необходимая для удаления одного электрона из однократно заряженного иона:



Сродство к электрону нелегко измерить экспериментально. Некоторые значения этой величины для галогенов, кислорода, (O $\rightarrow$ O $^-$) и серы приведены ниже:

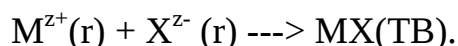
Атом.....	F	Cl	Br	I	O	S
Сродство к электрону, кДж/моль	333±8	357±6	337±4	308±4	141±40	208±12

Наблюдается уменьшение сродства к электрону при увеличении ионного радиуса в ряду галогенид-ионов, однако, до сих пор нет удовлетворительного объяснения аномально низкого значения этой величины для фтора. Когда атомы галогенов образуют ионы, присоединяя единичный отрицательный заряд, выделяется энергия. Но однократно заряженный ион O $^-$ для достижения этой устойчивой конфигурации должен присоединить второй электрон. Однако при образовании устойчивого иона O $^{2-}$ для преодоления отталкивания между вторым электроном и ионом O $^-$ затрачивается больше энергии, чем выделяется в ходе превращения O $\rightarrow$ O $^-$. Таким образом, для превращения атома кислорода и ион O $^{2-}$ необходима затрата энергии (702 кДж/моль). Нетрудно заметить, что значения сродства к электрону, вообще говоря, меньше значений потенциалов ионизации. Поэтому выделяющейся при образовании отрицательного иона энергии не хватит для отрыва электрона от другого атома и образования положительного иона. При образовании электронновалентных соединений A $^+$ B $^-$ из двух атомов A и B только часть энергии ионизации A берется за счет сродства к электрону, а основная энергия поставляется за счет электростатического притяжения между находящимися вблизи друг от друга ионами. Это электростатическое притяжение в ионных кристаллах, которые состоят из упорядоченно расположенных в кристаллической решетке положительных и отрицательных ионов, может быть очень велико. (Кристаллы построены из малых ячеек, соприкасающихся гранями, а вершины углов этих ячеек образуют в пространстве кристаллическую решетку).

5.2. Энергия кристаллической решетки

М. Борн с сотрудниками разрабатывал теорию ионных кристаллов, начиная с 1918 г., и приложения этой работы оказались очень полезны для химии вообще и неорганической химии в частности.

Энергией кристаллической решетки называется энергия, высвобождающаяся при переносе из бесконечности в свои равновесные положения в кристаллической решетке при 0 К одного моля находящихся в газообразном состоянии катионов и одного моля находящихся в газообразном состоянии анионов. Фактически это изменение внутренней энергии ΔU для реакции



Для структур, состоящих из сферических ионов, энергию решетки можно рассчитать. Энергия взаимодействия двух ионов с зарядами z^+e и z^-e , находящихся на расстоянии R друг от друга, в соответствии с законом Кулона равна $-z^+z^-e^2/R$ [в единицах СГС; $-z^+z^-e^2/(4\pi\epsilon R)$ или в единицах СИ].

На рис. 5.1 показана кристаллическая структура хлорида натрия.

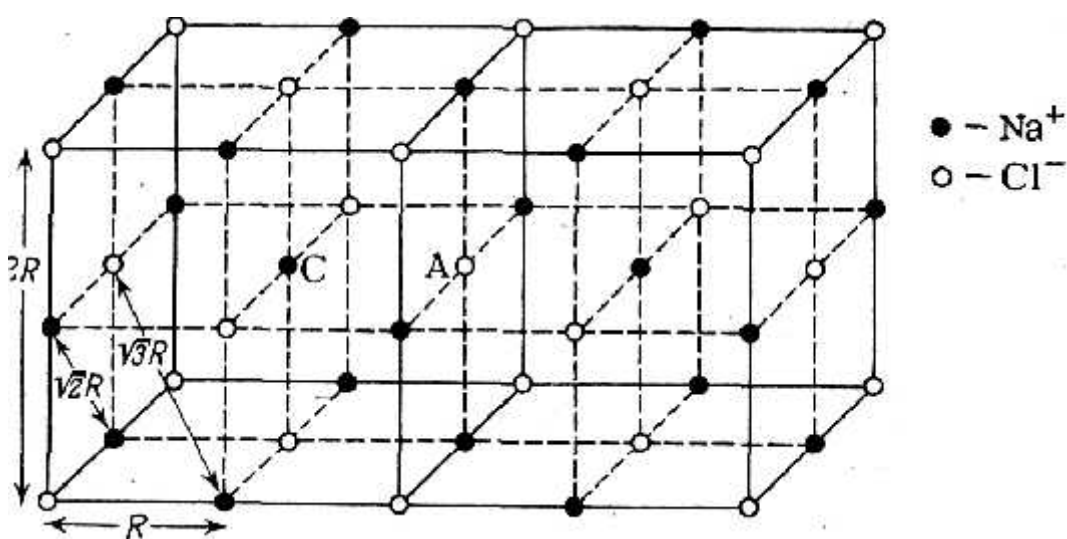


Рис. 5.1. Кристаллическая структура NaCl

Рассмотрим энергию взаимодействия между отдельным катионом С и всеми ионами в одном моле кристалла NaCl.

В этой структуре С имеет

6 ближайших (в первой координационной сфере) соседей (Cl⁻) на расстоянии R ;

12 соседей во второй координационной сфере (Na⁺) на расстоянии $\sqrt{2}R$;

8 соседей в третьей координационной сфере (Cl⁻) на расстоянии $\sqrt{3}R$;

6 соседей в четвертой координационной сфере (Na^+) на расстоянии $\sqrt{4}R$ и т. д. Поэтому энергия кулоновского взаимодействия для С принимает вид

$$-(6z^+ z^- e^2 / R) + [12 (z^+)^2 e^2 \sqrt{2} R] - (8z^+ z^- e^2 / \sqrt{3} R) + [6 (z^+)^2 e^2 \sqrt{4} R] \dots$$

или

$$-z^+ z^- e^2 / R [6 - (12 z^+ \sqrt{2} z^-) + (8\sqrt{3}) - (6z^+ / 2z^-) + \dots]$$

Отношение зарядов ионов постоянно для данной структуры (например, $z^+ / z^- = 1$ для NaCl и 2 для TiO_2). Поэтому кулоновская энергия может быть записана как $U_c = -z^+ z^- e^2 A / R$ (A – постоянная Маделунга, равная сумме членов ряда, заключенного в квадратные скобки).

Теперь можно повторить этот вывод и найти энергию кулоновского взаимодействия для отдельного аниона А. Она также будет равна $-z^+ z^- e^2 A / R$, поскольку катионы и анионы в структуре хлорида натрия имеют одинаковое окружение. Тогда полная кулоновская энергия для решетки из N катионов и N анионов, где N – число Авогадро, определяется выражением

$$U = \frac{1}{2} (U_c + U_A) = -z^+ z^- e^2 AN / R.$$

Множитель $\frac{1}{2}$ необходим, потому что $U_c + U_A$ взаимодействие в каждой паре ионов учтено дважды.

Постоянные Маделунга вычислены для большого числа структур (не без трудностей), и некоторые из них приведены в табл. 5.2.

Постоянная Маделунга является мерой добавочной энергии взаимодействия, связанной с существованием трехмерной решетки из ионов. Ее можно сравнить с суммой энергий взаимодействия в изолированных парах ионов: при переходе от ионных пар (Na^+) (Cl^-) к кристаллическому NaCl кулоновская энергия увеличивается на 75 %. Ионы в кристалле находятся в равновесных положениях, поэтому силы кулоновского притяжения между ними должны компенсироваться силами отталкивания.

Таблица 5.2

Постоянная Маделунга для некоторых кристаллических структур

Хлорид цезия	1,763	Вюрцит	1,641
Хлорид натрия	1,748	Рутил	2,408
Цинковая обманка	1,638	Флюорит	2,519

Отталкивание возникает из-за перекрывания электронных облаков и является следствием принципа запрета Паули; для его описания было предложено большое число выражений. Борн и Ланде первые предложили формулу BN/R^n , с использованием которой энергия решетки принимает вид

$$U = -z^+ z^- e^2 AN / R + BN / R^n.$$

Постоянную B можно определить, если предположить, что при $R = R_e$ (равновесном расстоянии между ионами в кристалле) $\delta U / \delta R = 0$. Тогда получаем

$$B = \frac{Z^+ Z^- e^2 A}{n} R_e^{\frac{n-1}{e}}.$$

Следовательно

$$U = \frac{-z^+ z^- e^2 AN}{R_e} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \text{ (в единицах СГС),}$$

$$U = \frac{-z^+ z^- e^2 AN}{4\pi e R_e} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \text{ (в единицах СИ).}$$

Целое число n , которое зависит от природы ионов, может быть оценено из измерений сжимаемости. Для структур галогенидов щелочных металлов получено значение $n = 9$. Позднее, когда в результате разработки квантовой механики было показано, что волновые функции электрона экспоненциально убывают с увеличением расстояния от ядра, Борн и Майер использовали для энергии отталкивания выражение $B' \text{Nexp}(-R/p)$. Постоянная B' вновь может быть определена из условия $(\delta U / \delta R)_{R=R_e} = 0$; выражение для энергии решетки теперь принимает вид

$$U = \frac{-z^+ z^- e^2 AN}{R_e} (1 - r : R_e).$$

Постоянная p для ионов, имеющих электронную конфигурацию инертного газа, равна примерно $0,35 \cdot 10^{-10}$ м. Типичное значение R_e равно примерно $3 \cdot 10^{-10}$ м, так что член, соответствующий отталкиванию, составляет около 12 % кулоновского взаимодействия.

При очень точных вычислениях энергии решетки следует принять во внимание дополнительные взаимодействия. Должна быть учтена поляризация одного иона его соседями, приводящая к индуцированному диполь-дипольному притяжению NC/R^6 (где C – эмпирическая постоянная), и остаточная (нулевая) энергия – колебательная энергия, сохраняемая решеткой при 0 К. Однако эти члены малы (от 4 до 40 кДж/моль) по сравнению с полной энергией решетки, которая может составлять несколько сот кДж на моль.

К сожалению, трудность вычислению постоянной Маделунга возрастает с увеличением сложности структуры, и в последнее время часто используют полуэмпирическое выражение для энергии решетки, полученное Капустинским:

$$U = -287,2 \frac{nz^2 \cdot z^-}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{0,345}{r_+ + r_-} \right).$$

где v - число ионов в формуле рассматриваемого вещества; например, $v = 2$ для NaCl, 3 для CaF₂ и т. д.; r_+ и r_- - ионные радиусы.

Значения энергий решетки многих кристаллов приведены в табл. 5.3 наряду со значениями, полученными косвенным путем из термохимических данных с использованием цикла Борна – Габеры.

Таблица 5.3

Энергии решетки (кДж/моль)

Соединение	Расчетное значение	Значение по Борну-Габеру	Соединение	Расчетное значение	Значение по Борну-Габеру
LiCl	-825	-817	MgF ₂	-2915	-2908
NaCl	-764	-764	CaF ₂	-2584	2611
KI	-617	-606	CaO	-3485	-3464
CdI ₂	-1996	-2410	Al ₂ O ₃	-15514	-15326

Примечание Очень высокие значения для CaO и Al₂O₃ получаются из-за больших ионных зарядов; в выражении для энергии решетки произведение z^+z^- равно четырем в случае CaO и шести в случае Al₂O₃.

5.3. Цикл Борна–Габеры

Прямого экспериментального метода измерения энергии решетки не существует. Однако эту величину можно получить косвенным путем, используя метод, разработанный Борном и Габером. Обсудим применение этого метода на примере хлорида натрия.

Энтальпия образования одного моля кристаллического хлорида натрия NaCl(ТВ) может быть измерена экспериментально: Na(ТВ) + ½Cl(г) ----> NaCl(ТВ); ΔH = 410 кДж/моль (298 К). Этот процесс может быть разбит на несколько стадий:

1. Na(ТВ) ----> Na(г); ΔH₁ = 180 кДж/моль (298 К) (энтальпия сублимации натрия);

2. ½Cl₂(г) ----> Cl(г); ΔH₂ = 121 кДж/моль (298 К) ΔH₂ = ½ [энтальпия диссоциации Cl₂(г)];

3. Na (г) ----> Na⁺(г); ΔH₃ = 489 кДж/моль (298 К) (энергия ионизации натрия);

4. Cl(г) ----> Cl⁻(г); ΔH₄ = -365 кДж/моль (298 К) (сродство к электрону хлора, экзотермический процесс);

5. Na⁺ (г) + Cl⁻(г) ----> NaCl(ТВ).

ΔH_5 для этой реакции при 298 К теперь можно получить с помощью закона Гесса, так как изменение энтальпии для всего процесса, ΔH , не зависит от пути образования NaCl(тв) из Na(тв) и Cl(г) .

Вероятно, наилучший способ применить закон Гесса – это отложить энтальпии на вертикальной шкале диаграммы, приведенной на рис. 5.2

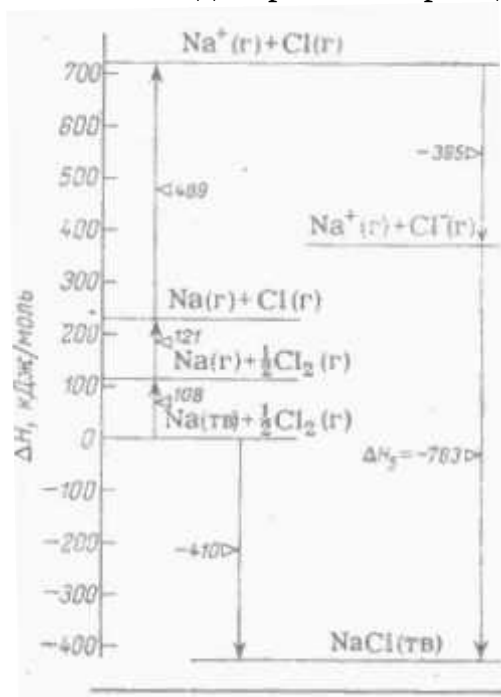


Рис. 5.2. Диаграмма Борна-Габер для NaCl

На диаграмме стрелки, направленные вверх, указывают увеличение энтальпии (ΔH положительно) на отдельных стадиях. Вертикальное расстояние на диаграмме [от NaCl(тв) до $\text{Na}^+(\text{г}) + \text{Cl}^-(\text{г})$] должно быть численно равно $410 + 108 + 121 + 489 = (365 + \Delta H_5)$; следовательно $\Delta H_5 = -763$ кДж/моль при 298 К. Это изменение энтальпии часто называется энергией решетки по Борну-Габеру. Однако истинная энергия решетки, которая равна ΔU при 0 К для процесса $\text{Na}^+(\text{г}) + \text{Cl}^-(\text{г}) \rightarrow \text{NaCl(тв)}$, будет иной, с поправкой. Поправка ($\Delta H = \Delta U - 2RT$) равна примерно 8 – 12 кДж/моль для простых соединений и обычно ею можно пренебречь.

В табл. 5.3 приведены энергии решетки, полученные с помощью цикла Борна-Габер и рассчитанные в предположении, что кристалл является, по существу, ионной структурой. Видно, что существует очень хорошее совпадение для галогенидов щелочных металлов и несколько худшее для галогенидов типа MgF_2 и CaF_2 . Для CdI_2 результаты не совпадают, так как ясно, что предположение о том, что эта структура является ионной, несправедливо.

5.4. Ионный радиус

Размер ионов определяется силой притяжения, действующей на внешние электроны со стороны эффективного ядерного (положительного) заряда то есть истинного заряда ядра, уменьшенного за счет влияния внутренних, или экранирующих, электронов. Так, следует ожидать, что при превращении нейтрального атома в положительный ион его размер уменьшится, так как произойдет увеличение эффективного ядерного заряда, и, наоборот, отрицательный ион будет больше атома, из которого он образовался.

Расстояние между соседними положительными и отрицательными ионами в кристаллах может быть измерено с помощью рентгеновских дифракционных методов, которые мы здесь не рассматриваем. Значения межионных расстояний в некоторых галогенидах щелочных металлов приведены в табл. 5.4.

Если радиус одного иона уже известен, можно использовать экспериментально определенные значения межионных расстояний для получения радиусов всех остальных ионов.

Таблица 5.4

Межионные расстояния в галогенидах щелочных металлов

Галогенид	Межионное расстояни, пм	$\Delta(\text{KF-NaF}$ и т. д.)	Галогенид	Межионное расстояни, пм	$\Delta(\text{KF-NaF}$ и т. д.)
KF	266	35	KBr	329	31
NaF	231		NaBr	298	
KCl	314	33	KI	353	30
NaCl	281		NaI	323	

Как видно из рис. 5.3, если R и r_+ известны, r_- - определяется как

$$r_- = R - r_+$$

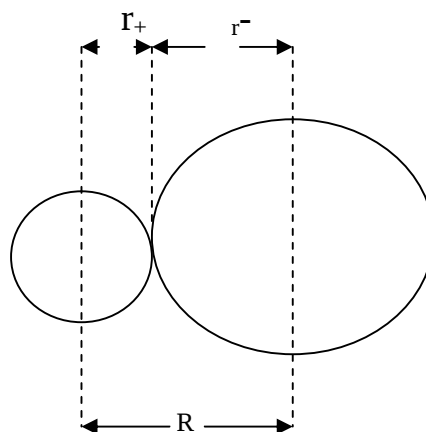


Рис. 5.3. Межионное расстояние и ионные радиусы

Теперь становится возможным построение таблиц ионных радиусов. В течение многих лет кристаллохимии и геохимии пользовались таблицами, составленными В. Гольдшмидтом. Он исходил из значений ионных радиусов, вычисленных Дж. А. Васаштерна из зависимости поляризуемости иона от его объема. Сам Гольдшмидт измерил межионные расстояния для большого числа кристаллов с помощью рентгеновских дифракционных методов. Он несколько уточнил значения Васаштерна, чтобы получить наилучшее совпадение наблюдаемых межионных расстояний с суммой радиусов. Теоретические основы приближения Васаштерна сейчас не являются общепринятыми. Обычно пользуются таблицами, составленными Лайнусом Полингом. Полинг исходил из того, что радиусы должны быть функциями координационного числа, отношения радиусов и заряда ионов. Он рассмотрел изоэлектронные соединения типа K^+Cl^- и разделил межионное расстояние обратно пропорционально эффективным ядерным зарядам этих ионов. Получились значения $r_+(K^+) = 133$ пм и $r_-(Cl^-) = 181$ пм. На основании их он составил таблицу значений одновалентных радиусов, а в последствии и таблицу многовалентных ионов в структурах с октаэдрической координацией. При этом значения опять уточнялись, чтобы получить наилучшее совпадение между наблюдаемыми межионными расстояниями и суммой радиусов.

В последние годы очень точные рентгенодифракционные методы позволили экспериментально измерить электронные плотности в кристаллах типа хлорида натрия. В двухмерном сечении контуры изоэлектронной плотности представляют собой концентрические окружности, центры которых совпадают с упорядоченно расположенными ядрами натрия и хлора. Электронная плотность имеет минимум на линии, соединяющей ядро натрия с ближайшим соседним ядром хлора. Положение этого минимума должно указать точку, в которой соприкасаются сферические катион и анион. К сожалению, радиусы, полученные таким способом В. Витте и другими, очень сильно отличаются от значений Полинга и Гольдшмидта. На основании этих рентгенодифракционных результатов Б. С. Гоурэри и Ф. Дж. Адриан предложил новый набор ионных радиусов (табл. 5.5).

Нетрудно заметить, что дифракционные измерения дают большие значения радиусов для катионов и меньшие для анионов. В табл. 5.5 указаны также атомные радиусы, которые не имеют отношения к ионным структурам и даны для сравнения. Атомные радиусы относятся к нейтральным атомам. Большинство значений их получены из расчета положения максимума плотности заряда $[4\pi r^2 R^2(r)]$ во внешней оболочке атома.

Таблица 5.5

Ионные и атомные радиусы

Ион	Радиус, пм			
	по Гольдшмидту	по Полингу	Дифракционные измерения	Атомный
Li^+	78	60	94	145
Na^+	98	95	117	180
K^+	133	133	149	220
Rb^+	149	148	163	235
Cs^+	165	169	186	260
Mg^{2+}	78	65	-	150
Ca^{2+}	106	99	-	180
Sr^{2+}	127	113	-	200
Ba^{2+}	143	135	-	215
F^-	133	136	116	50
Cl^-	181	181	164	100
Br^-	196	195	180	115
I^-	220	216	205	140
O^{2-}	132	140	-	60
S^{2-}	174	184	-	100

Как видно, ионные радиусы больше. Надо отметить, что на заре структурного анализа В.Л. Брэгг вычислил и использовал набор радиусов, в котором большие радиусы были у ионов металлов, а малые – у анионов. Позднее в духе теории ионной поляризации стали считать, что катионы должны быть малы, а анионы – велики. В настоящее время в результате изучения электронной плотности прецизионными рентгенодифракционными методами найдено, что все же большие радиусы – у катионов, а малые – у анионов, хотя числовые значения радиусов не совпадают с принятыми Брэггом. соответствующих атомных.

Тем не менее, сейчас еще преждевременно заменять значения Полинга и Гольдшмидта на радиусы, полученные на основании дифракционных измерений, так как, во-первых, пока прецизионными методами выполнено очень малое число измерений электронной плотности, а, во-вторых, используемый для расчета радиусов Фурье-метод имеет серьезные ограничения, когда применяется к тяжелым атомам.

Помимо этого, следует учитывать, что положение минимума электронной плотности чувствительно к природе и расположению окружающих ионов. Например, минимум электронной плотности на линии кальций – фтор в структуре CaF_2 (флюорит) соответствует радиусу Ca^{2+} , равному 96 пм, и радиусу F^- – 140 пм, что плохо согласуется с радиусом F^- (116 пм), полученным на основании измерения электронной плотности в соединениях фтора со щелочными металлами типа KF.

Традиционные значения радиусов Гольдшмидта и Полинга оказали большую помощь в исследовании очень сложных структур. Важно то, что

любой совместимый набор радиусов, выбранных так, чтобы сумма радиусов и межионное расстояние совпадали наилучшим образом, полезен при обсуждении структуры твердых тел. Опасность состоит в некритическом и «количественном» использовании тех же радиусов для других ситуаций, например, при обсуждении гидратации ионов.

Изменение химических свойств в Периодической таблице элементов часто можно связать с изменением ионных радиусов. Например, при движении по группе 1А вниз от лития до рубидия ионный радиус увеличивается, так как влияние увеличения заряда ядра более чем нейтрализуется увеличением главного квантового числа внешних электронов и увеличением экранирующего действия внутренних электронов. Размер отрицательных ионов в ряду F^- , Cl^- , Br^- и I^- также увеличивается. Нужно отметить, что отрицательные ионы больше, чем изоэлектронные положительные (сравним F^- с Na^+ , Cl^- с K^+), так как увеличенный эффективный заряд в положительных ионах притягивает электроны ближе к ядру. Аналогично, если сравнить радиусы Na^+ и Mg^{2+} , увидим, что последний значительно меньше: увеличение положительного заряда заставляет электроны находиться ближе к ядру.

5.5. Ионные структуры

Так как ионы, имеющие электронную структуру благородных газов, сферически симметричны, они притягиваются к ионам противоположного знака в одинаковой степени в любом направлении. Простое электростатическое рассмотрение показывает, что ионная структура, содержащая сферические ионы A^+ и B^- , будет наиболее устойчива, если ионы касаются друг друга и расположены симметричным образом. Строение ионных соединений определяется двумя факторами: относительными размерами ионов и требованием электрической нейтральности структуры как целого. Размер ионов в основном определяет геометрию структуры; ее можно обсуждать, используя понятие координационных чисел. Наиболее устойчивой конфигурацией для координационного числа 2 является линейная В-А-В, так как для нее отталкивание между отрицательно заряженными ионами B^- минимально; устойчивыми конфигурациями чисел 3, 4, 6 и 8 являются соответственно копланарная, тетраэдрическая, октаэдрическая и кубическая. В то же время большой положительный ион может находиться в контакте с большим числом отрицательных ионов, а вокруг малого и в контакте с ним может разместиться только малое число больших отрицательных ионов. Рассмотрим пример, когда координационное число A^+ равно шести (рис. 5.4 а, б, в).

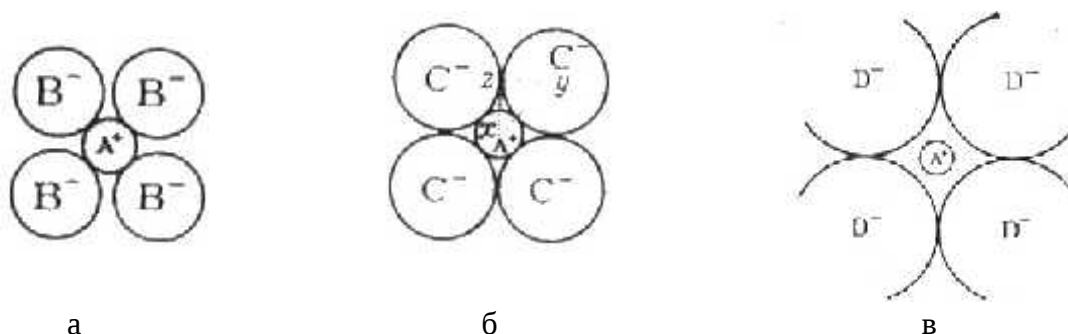


Рис. 5.4. Ионная координация и предельное отношение радиусов

На рис. 5.4а показано непосредственное окружение иона A^+ в кристаллической структуре; ион A^+ находится в контакте с четырьмя копланарными ионами B^- . Кроме того, существуют еще два иона B^- , соприкасающиеся с A^+ , один выше и один ниже плоскости рисунка – для простоты рисунка они не показаны. На рис. 5.4б показано соответствующее окружение A^+ в другом соединении AC , где радиус иона C^- больше, чем B^- ; в этом случае отрицательные ионы находятся в контакте как друг с другом, так и с ионом A^+ . Рассматривая эту структуру, можно получить предельное условие существования октаэдрической координации.

С веществом AD , содержащим еще больший отрицательный ион D^- , получить устойчивую структуру с координационным числом шесть уже невозможно; при таком расположении отрицательные ионы находятся в контакте друг с другом, но не с положительным ионом (рис. 5.4 в). В этом случае более устойчивая структура (с соприкасающимися положительными и отрицательными ионами) получится при координационном числе четыре. Предельное условие, иллюстрацией которого является рис. 5.4б, определяется относительными размерами ионов. Существует предельное значение отношения радиусов r_+/r_- , которое может быть легко получено из геометрических соображений (рис. 5.6):

$$zy = xy \cos 45^\circ$$

то есть

$$r_- = (r_+ + r_-)/\sqrt{2}$$

и, следовательно

$$r_+ / r_- = \sqrt{2} - 1 = 0,414.$$

Отношение радиусов для соединения AD строения, показанного на рис. 5.4 в, будет меньше 0,414, так как ион D^- больше C^- . Итак, октаэдрическая координация возможна, если отношение радиусов больше предельного значения. Легко можно рассчитать предельные значения отношений радиусов для других координационных чисел; они приведены в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Предельные значения отношения радиусов

Координационное число	Структура	Предельное значение r_+/r_-
8	кубическая	0,732
6	октаэдрическая	0,414
4	Плоская квадратная	0,414
4	тетраэдрическая	0,225
3	Плоская тригональная	0,155

На рис. 5.5 приведено трехмерное изображение анионов, находящихся в контакте друг с другом, но не соприкасающихся с катионом (а), и анионов, соприкасающихся с катионом (б).

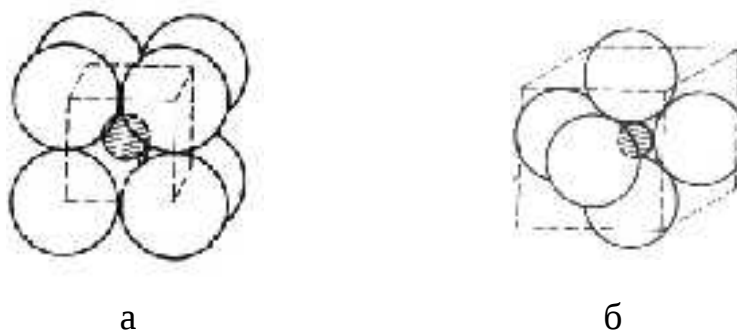


Рис. 5.5. Схемы структур из анионов, соприкасающихся друг с другом и не соприкасающихся с катионом (а), и из анионов, соприкасающихся с катионом (структура каменной соли) (б)

Знание ионных радиусов позволяет определять строение ионных кристаллов. Так, отношение радиусов, большее 0,732, означает, что с геометрической точки зрения возможна кубическая координация, тогда как отношение между 0,732 и 0,414 требует уменьшения координационного числа до шести (октаэдрическая координация). К сожалению, отношение радиусов позволяет делать только ориентировочные выводы. Фторид натрия имеет отношение радиусов 0,74, а фторид калия – 1,0, но оба эти соединения кристаллизуются в структуру каменной соли с координационным числом шесть.

Хотя вокруг положительного иона калия могут расположиться двенадцать ионов фтора, по геометрическим соображениям расположение двенадцати ионов калия вокруг каждого иона фтора осуществиться не может. Однако геометрия допускает кубическую координацию, в результате чего образуется структура хлорида цезия. Вероятно, в этих случаях решающее значение для определения координационного числа имеют силы «второго порядка», такие как силы Ван-дер-Ваальса, поскольку различие в кристаллической энергии между структурами хлоридов цезия и натрия очень мало.

Координационные числа положительного и отрицательного ионов не обязательно должны совпадать. Они будут одинаковы в случае структур с общей формулой АВ, где требование электрической нейтральности означает, что в структуре должно быть одинаковое число ионов A^{+} и B^{-} . Но в структурах с формулой AB_2 , содержащей ионы A^{2+} и B^{-} , для сохранения общей нейтральности отрицательных ионов должно быть вдвое больше, чем положительных. Следовательно, координационное число положительных ионов должно вдвое превышать координационное число отрицательных.

В табл.5.7 приведены данные об основных структурных свойствах некоторых простых неорганических веществ

Таблица 5.7

Ионные структуры

Тип кристаллической структуры	Примеры	Отношение радиусов	Координационное число положительного иона (окружение)	Координационное число отрицательного иона (окружение)
Хлорид цезия	CsCl, CsBr, CsI	$>0,732$	8 (кубическое)	8 (кубическое)
Каменная соль	NaCl, NaBr, NaI MgO, CaO, MnO	$<0,732$ $>0,414$	6 (октаэдрическое)	6 (октаэдрическое)
флюорит	CaF ₂ , SrF ₂ , ThO ₂	$>0,732$	8 (кубическое)	4 (тетраэдрическое)
Рутил	TiO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂	$>0,414$	6 (октаэдрическое)	3 (тригональное)

. Единичная ячейка структуры хлорида цезия и способ соединения ячеек при построении кристалла показаны на рис. 5.6. Ионы цезия образуют простую кубическую решетку, вложенную в аналогичную решетку из ионов хлора. Каменная соль имеет структуру, в которой ионы натрия образуют кубическую гранецентрированную решетку (см. рис. 5.1). Ионы хлора образуют вложенную в нее кубическую гранецентрированную решетку.

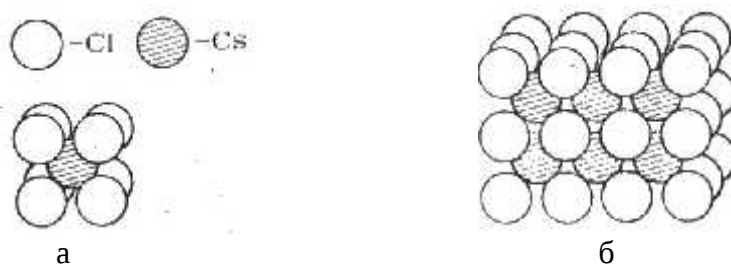


Рис. 5.6. Хлорид цезия: элементарная ячейка кристалла (а) и решетка (б)

5.6. Водородная связь

Ковалентные и ионные связи, обычно, очень прочны; их энергия находится в интервале 100 – 500 кДж/моль. Рассмотрим значительно более слабые, так называемые водородные связи, которые имеют энергию в интервале 10 – 40 кДж/моль.

Водородная связь между атомами А и В обозначается как А-Н...В, то есть тремя точками (атом водорода присоединен к атому А ковалентной связью). Водородная связь имеет место, только когда электроотрицательности атомов А и В велики, например у азота, кислорода и фтора. В табл. 5.8 приведены длины некоторых типичных водородных связей в соединениях этих элементов.

Таблица 5.8

Длины водородных связей

А	В	Примеры	$R_{A-H...B}$, пм
F	F	HF ₂ в KHF ₂	226
O	O	HCO ₃ в KHCO ₃	261
		H ₂ BO ₃	270 – 273
		Лед (кубический)	276
N	O	Белки	267 – 307

5.6.1. Водородная связь и структура кристаллов

Структуры многих кристаллических веществ определяются водородными связями. Эти структуры удобно рассматривать как структуры, в которых существуют

- а) отдельные комплексные ионы, содержащие водородные связи;
- б) ионы, связанные водородными связями в бесконечные цепи;
- в) ионы, связанные водородными связями в бесконечные двумерные слои;
- г) трехмерные макромолекулы.

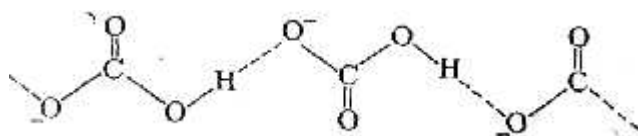
Отдельные ионы

Детальное исследование KHF₂ с помощью дифракции электронов показало, что это – ионный кристалл, содержащий катионы K⁺ и анионы HF₂⁻. Анион линейен, причем два атома фтора связаны с атомом водорода, расположенным посередине между ними, то есть имеет вид F...H...F.

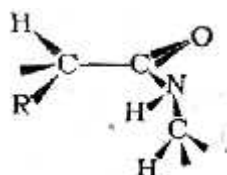
Цепные структуры

Плоские карбонатные ионы в KHCO₃ связаны водородными связями в бесконечные цепи (1). Водородная связь является характерной особенно-

стью и протемновых структур, где молекулы выстроены благодаря соединению пептидных (амидных) ячеек (2) и образуют длинные цепи:



(1)

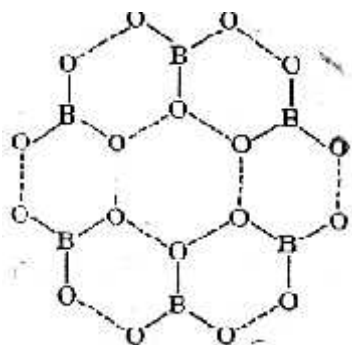


(2)

Существуют доказательства того, что во многих кристаллических протеинах эти полипептидные цепи свиты в спиральную структуру: α -спираль, удерживаемую водородными связями, соединяющими карбонильный атом кислорода, одного пептидного остатка с атомом азота в каждой третьей ячейке вдоль цепи.

Бесконечные слои

В борной кислоте плоские группы атомов BO_3^{3-} с помощью водородных связей соединяются в плоскую сеть. В структуре (3) пунктирные линии указывают положение водородных связей.



(3)

Трехмерные макромолекулы

Лед может существовать во многих кристаллических формах. Так, при температуре -80°C может быть получена кубическая структура (алмаза), в то время как при 0°C лед имеет гексагональную структуру. В кубической форме каждый атом кислорода окружен четырьмя другими тетраэдрически расположенными атомами кислорода, находящимися от него на рас-

стоянии 276 пм. Получается очень открытая структура, стабильность которой обеспечивается водородными связями. Атомы водорода располагаются между атомами кислорода таким образом, что в любой момент к атому кислорода присоединено два атома водорода на расстояниях, соответствующих длине ковалентной О-Н – связи (99 пм), и два атома водорода, удерживаемых водородной связью, на значительно больших расстояниях (177 пм) (рис. 5.7).

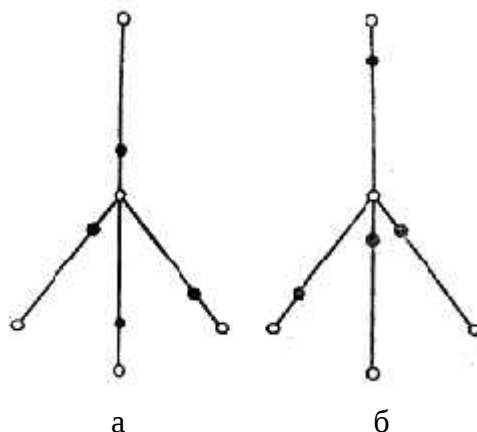


Рис. 5.7. Структура льда (а и б соответствуют альтернативным расположениям атомов водорода, обозначенных черными кружками)

Атомы водорода могут иметь и конфигурацию, указанную на рис. 5.7б. Таким образом, в кристалле льда атом водорода не имеет определенного положения между атомами кислорода – он колеблется между двумя экстремальными положениями.

5.7. Теория водородной связи

Атом водорода, имеющий конфигурацию $1s^1$, может образовывать только одну ковалентную связь, так как $2s$ и $2p$ -орбитали имеют слишком высокие энергии, чтобы участвовать в образовании добавочных связей. Таким образом, следует отыскать другой механизм, с помощью которого водород может соединять два атома в связи $A - H \cdots B$.

Электростатическое приближение

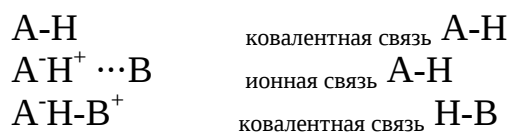
Тот факт, что образование водородной связи происходит только между очень электроотрицательными атомами, наводит на мысль, что для ее описания достаточно учесть электростатическое взаимодействие между полярными группами.

Рассмотрим ковалентную связь между водородом и некоторым очень электроотрицательным атомом А. Облако электронного заряда будет сильно смещено в сторону атома А, в результате чего возникает большой дипольный момент. Второй электроотрицательный атом В, присоединенный

к другому атому или молекуле также будет отрицательным концом диполя. Если два диполя сближаются вдоль линии $A - H \cdots B$, то электростатическое притяжение между положительным концом диполя $A-H$ и отрицательным зарядом на атоме B будет больше, чем отталкивающая сила, действующая на одинаковые заряды; чем меньше расстояние между B и H , тем сильнее будет электростатическая связь между ними. Силу этого электростатического притяжения можно приближенно рассчитать, если принять модель, в которой орбитали представляются точечными зарядами, расположенными в центре тяжести. При определении прочности и направления водородных связей важную роль играют неподеленные пары электронов. Проведенные Шнейдером расчеты молекулы воды показывают, что наиболее прочная связь образуется в том случае, когда ось $O-H$ одной молекулы находится на одной прямой с осью неподеленной пары атома кислорода соседней молекулы воды. В результате таких расчетов обычно получают разумные значения энергии водородной связи (~ 25 кДж/моль). Однако электростатическая теория вызывает и некоторые возражения; во многих случаях водородная связь, по-видимому, носит ковалентный характер.

Метод валентных связей

Коулсон и Даниельсон попытались определить ковалентный вклад в водородную связь, рассматривая структуры типа



Позднее Цубумура рассмотрел также структуру $A^+ H^- \cdots B$.

Эти расчеты, естественно, являются приближенными и включают значительное число предположений; они показывают, что ковалентный вклад может иметь заметную величину, особенно в «коротких» водородных связях (порядка 250 пм).

Метод молекулярных орбиталей

Пиментел рассмотрел образование водородной связи в ионе HF_2 , используя теорию молекулярных орбиталей. Он взял линейную комбинацию $1s$ -орбитали атома водорода с направленными вдоль оси p -орбиталями фтора. Если p -орбитали двух атомов фтора обозначить p_A и p_B , симметричная связь $F - H \cdots F$ может быть описана следующими волновыми функциями:

$$\Psi_1 (\text{связывающая}) = p_A + p_B + a_1 s$$

$$\Psi_2 (\text{несвязывающая}) = p_A + p_B$$

$$\Psi_3 (\text{разрыхляющая}) = p_A + p_B - a_3 s$$

где a_1 и a_3 - коэффициенты.

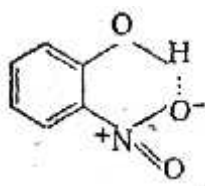
Два электрона, участвующие в образовании связи, располагаются на молекулярной орбитали (Ψ_1), которая простирается вдоль оси по обе стороны атома водорода; при этом образуются две одинаковые слабые связи. Существует также два электрона, находящиеся в основном на атомах фтора, на несвязывающей орбитали Ψ_2 .

5.7.1. Распространенность водородной связи

Сравнительно малые значения водородной связи приводят к некоторым важным следствиям. Так, химические реакции, в ходе которых происходит разрыв этих слабых связей, легко идут при комнатной температуре; это особенно характерно для многих биохимических систем.

Образованием водородных связей объясняются свойства некоторых жидкостей, например, высокая диэлектрическая проницаемость, высокая точка кипения и низкое давление паров таких растворителей, как вода и спирты (в них происходит образование межмолекулярных комплексов с помощью водородных связей).

Существуют внутримолекулярные (или внутренние) водородные связи, например, в *о*-нитрофеноле, где водород фенольной группы и атом кислорода нитрогруппы расположены достаточно близко друг к другу, чтобы между ними возникло заметное электростатическое взаимодействие и образовалась система в виде шестичленного кольца (4):



(4)

Этим объясняется, почему *орто*-изомер является более летучим, чем *мета*- и *пара*-нитрофенолы; последние образуют межмолекулярные комплексы и имеют низкое давление паров, тогда как *о*-изомер комплексов не образует, потому что имеет внутреннюю водородную связь; его молекулы легко могут быть отделены друг от друга.

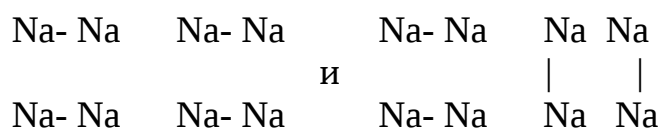
5.8. Металлические связи

Металлические структуры обладают некоторыми очень характерными свойствами. Каждый атом в кристаллической структуре металла имеет высокое координационное число (часто двенадцать и иногда восемь), и структура характеризуется высокой электро- и теплопроводностями. Ато-

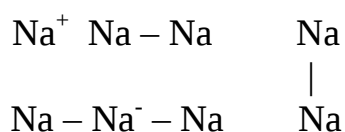
мы в металле располагаются близко один к другому; это означает, что наблюдается значительное перекрывание орбиталей внешних электронов и что валентные электроны фактически связаны не с отдельным ядром, а делокализованы по всем атомам металла. Таким образом, металл можно рассматривать как ансамбль положительных ионов, которые, вообще говоря, представляют собой сферы одинакового радиуса (марганец и уран являются исключениями), как можно более плотно упакованные в пространстве. Существует два способа «плотной упаковки» одинаковых сфер: один из них приводит к гексагональной, а другой – к кубической симметрии, но в каждом случае координационное число равно двенадцати. Объемноцентрированная кубическая структура щелочных металлов менее плотно упакована: для нее координационное число равно восьми и каждый ион имеет восемь ближайших соседей в углах окружающего его куба.

5.8.1. Применение теории валентных связей к металлам

Связи между одним атомом в металле и его ближайшими соседями не могут быть образованы с помощью электронных пар, так как необходимого для этого числа электронов нет. Например, атом щелочного металла имеет только один электрон, который нужно разделить с восемью соседями. Однако можно записать большое число структур вида



и смешать их, чтобы получить структуру, являющуюся резонансным гибридом этих форм. Однако связи будут слабыми, так как одна электронная пара должна соединять восемь атомов. Можно получить значительно более прочную связь, если как предложил Полинг, рассмотреть структуры вида



в которых имеются отрицательные ионы, образующие две ковалентные связи с помощью гибридных *sp*-орбиталей. Эти структуры вносят заметный вклад, только если существуют пригодные для гибридизации незанятые орбитали с подходящей энергией. Если эти орбитали существуют, возникает большое число таких структур, и связи становятся соответственно прочнее. Например, в натрии энергия обычно не занятых в изолированных атомах *3p*-орбиталей незначительно превышает энергию *3s*-орбитали, на которой находится валентный электрон. Когда атомы сближаются на такое же расстояние, как в металле, могут образовываться гибридные орбитали.

В то же время С не является металлом, так как в структуре алмаза 4 тетраэдрически расположенные sp^3 -орбитали двукратно заняты, а энергии 3s- и 3p-орбиталей слишком велики, чтобы они годились для образования новых гибридных орбиталей.

Прочность связи в структурах металлов зависит от числа валентных электронов, которые может отдавать каждый атом. Так, если рассматривать элементы вдоль первого длинного периода Периодической системы элементов, то атомы К, Са, Sc, Ti, V и Cr будут отдавать соответственно 1, 2, 3, 4, 5 и 6 электронов. Увеличение прочности связи при переходе от К к Cr очевидно, так как при этом повышаются точки плавления и твердость и уменьшаются межатомные расстояния. Эти физические свойства остаются примерно постоянными от Mn до Ni, на основании чего Полинг приписал этим элементам «металлическую» валентность 6. Приведенные им значения «металлической» валентности меди и цинка (5,5 и 4,5 соответственно) вычислены им на основании магнитных свойств этих элементов. Дробные значения соответствуют ситуации, при которой в данный момент некоторые атомы находятся в одном валентном состоянии (например, 6), а некоторые в другом (например, 3 или 4). Однако эти значения подвергались критике.

5.8.2. Гибридные орбитали в металлических структурах

Алтманн, Коулсон и Юм-Розери описывали структуры металлов с помощью направленных гибридных орбиталей. Аналогично тому, как структуру алмаза описывают с помощью тетраэдрических гибридных sp^3 -орбиталей, так и структуру металла можно описать с помощью гибридных орбиталей. Однако в металле орбитали только частично заполнены. Это означает, что можно записать большое число возможных структур, в которых отдельные орбитали могут быть заняты электронами, тогда как в других структурах те же орбитали будут свободны. В этом случае линейная комбинация волновых функций, соответствующих этим структурам, описывает состояние, в котором гибридные орбитали частично заняты.

Детали рассуждений этих авторов здесь рассматривать не будем, приведем только краткие выводы. Авторы считают, что объемноцентрированные структуры металлов определяются геометрией гибридных sd^3 -орбиталей, кубические плотноупакованные структуры - гибридными p^3d^3 -орбиталями и гексагональные плотноупакованные структуры - гибридными sd^2 -, pd^5 -и spd^4 -орбиталями. Эти гибридные орбитали имеют различный d -«характер» или «вес», и, например, структура переходного металла определяется числом d -электронов, которые он может отдать на эти гибридные орбитали.

5.8.3. Применение теории молекулярных орбиталей к металлам

Использование делокализованных по всем атомам структуры металла орбиталей свободных электронов, по существу, соответствует приближению молекулярных орбиталей в описании металлической связи. При образовании двухатомной молекулы благодаря перекрыванию атомных орбиталей соединяющихся атомов возникают две молекулярные орбитали. Когда в двухатомной молекуле присоединяется третий атом, получаются три молекулярные орбитали, и, вообще говоря, когда в твердом теле перекрываются орбитали N атомов, получаются N молекулярных орбиталей. Каждой орбитали соответствует определенное значение энергии. На рис. 5.8 показано различие между уровнями энергии двух орбиталей изолированного атома и большим числом близко расположенных друг от друга, что образуют энергетическую «полосу».

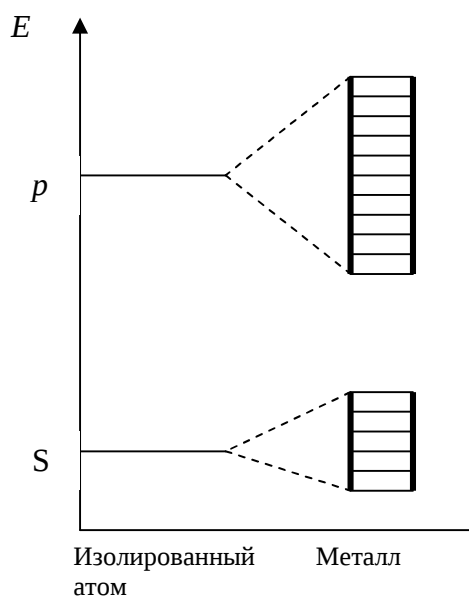


Рис. 5.8. Уровни энергии в изолированных атомах и энергетические полосы в металле

Эти полосы могут отделяться одна от другой, как показано на рис 5.8, или перекрываться. На каждом уровне может находиться два электрона, так что если существует N свободных электронов, нижние $N/2$ состояний будут дважды заняты.

Электропроводность определяется движением электронов через структуру под влиянием приложенного напряжения. Это движение может происходить, только если электроны способны получать энергию и переходить на более высокие незанятые уровни. Таким образом, металлы являются структурами, в которых доступны незанятые уровни, тогда как в неметаллических веществах, которые обычно являются изоляторами, все доступные уровни уже заняты. Так называемые полупроводники являются

веществами, в которых имеется незанятая энергетическая зона, расположенная не слишком далеко от полностью занятой. При низких температурах энергия электронов в занятой зоне недостаточна для перехода в незанятую, или зону проводимости, но при высоких температурах они могут приобрести достаточную для этого перехода энергию; этим объясняется характерное для полупроводников увеличение проводимости при повышении температуры.

5.9. Молекулярные или Ван-Дер-Ваальсовы связи

Ван-дер-Ваальс связал «неидеальное» поведение газов при сжатии с существованием между атомами или молекулами в газовой фазе слабых сил притяжения. Эти силы присутствуют также в жидком и твердом состояниях. Так, кристаллы благородных газов имеют структуры, в которых одноатомные молекулы удерживаются в плотноупакованном расположении благодаря существованию сил Ван-дер-Ваальса. Те же самые силы вызывают появление «молекулярных связей», соединяющих, например, отдельные двухатомные молекулы в твердых структурах галогенидов. Многие органические кристаллы, например, нафталин имеют структуры, в которых отдельные молекулы соединены молекулярными связями. Низкая точка плавления таких кристаллов указывает на то, что эта связь является очень слабой по сравнению с ковалентной или электровалентной связями (~ 42 кДж/моль).

Раздел 6

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Трудно дать формальное определение термина «комплексное соединение». Обычно его применяют к соединениям, в которых число связей, образованных одним из атомов больше ожидаемого по его валентности. Например, трехвалентный кобальт в комплексном катионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ образует шесть связей с молекулами аммиака, а двухвалентный никель образует в комплексном анионе $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ четыре связи с атомами хлора. Конечно, существуют соединения типа $[\text{C}(\text{diars})_2]\text{Br}_4$, в котором число ковалентных или координационных связей совпадает с валентностью атома углерода, но которое мы инстинктивно считаем комплексом. В указанном необычном катионе каждый из четырех атомов мышьяка отдает электронную пару углероду, имеющему формальный заряд +4, что приводит к образованию четырех донорно-акцепторных, или координационных связей. Молекулы со связями подобного типа обычно считают координационными соединениями. Мы будем использовать более общий термин «комплексное соединение», так как он охватывает значительно более широкий класс соединений и не обязательно подразумевает определенный тип связи.

Комплексные соединения могут содержать комплексные катионы, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, или анионы, например $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, или могут быть просто нейтральными аддуктами типа $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$, или $\text{Fe}(\text{acac})_3$, где py – молекула пиридина, acac – молекула ацетилацетона без одного атома водорода, то есть $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$. Здесь введены сокращенные обозначения групп, присоединенных к центральному атому. Сокращения проведены по методике, принятой Химическим обществом и Американским химическим обществом и основанной на рекомендациях Международного союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК). Однако эти соглашения время от времени изменяются. Так ацетилацетон более правильно называть пентан-2-4-дионом, однако комплексы с ним обычно называют комплексами ацетилацетона, а саму молекулу сокращенно обозначают acacH .

Атомы, группы атомов или ионы, связанные с центральным атомом, называются лигандами; лиганлы можно классифицировать по числу донорных центров. Так, лиганды, образующие связь благодаря только одному атому (например, N в NH_3 и C в CN^-) называются монодентатными (буквально, однозначными). Этилендиамин ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) и диэтилен-триамин ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), которые имеют соответственно два и три донорных атома азота, называются бидентатными и тридентатными лигандами. Когда оба донорных атома бидентатного лиганда связаны с одним и тем же центральным атомом металла и образуют кольцевую систему, соединение называется хелатным. Это название происходит от греческого слова *chela*, которое означает клешню рака или краба. Название

хелатный не применяется, если бидентатный лиганд образует мостиковую систему, то есть два его донорных атома связаны с различными акцепторными центрами. Ниже мы увидим, что большинство лигандов отдает акцепторному иону металла неподеленную пару электронов, но существуют и лиганды (например, C_2H_4 и C_6H_6), отдающие π -электронные пары; такие лиганды называются π -донорами. Классификация лигандов приведена в табл. 6.1.

Таблица 6.1

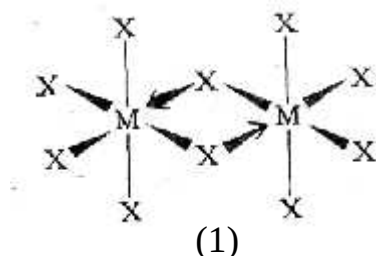
Типы лигандов

Тип	Пример
Монодентатный σ -связывающий	$M^{n+} \leftarrow NH_3$
Бидентатный хелатный σ -связывающий	$ \begin{array}{c} H_2N - CH_2 \\ \\ M^{n+} \\ \\ H_2N - CH_2 \end{array} $
Бидентатный мостиковый σ -связывающий	
Тридентатный σ -связывающий	
Монодентатный π -связывающий	$ \begin{array}{c} CH_2 \\ M^{n+} \leftarrow \\ CH_2 \end{array} $

Вообще говоря, ион металла, если он имеет подходящие орбитали для приема электронов от лигандов и при этом не возникает стерических препятствий, стремится достичь возможно более высокого координационного числа. Например, ионы металлов первого переходного периода довольно малы, и максимальное координационное число у них обычно равно шести. У элементов, расположенных ближе к концу периода, оно часто меньше шести. Ниже мы увидим, что это объясняется электронным или стерическими факторами. У больших по размеру ионов второго или третьего переходных периодов координационное число увеличивается до восьми: так, титан имеет максимальное координационное число шесть, а цирконий часто образует связи даже с восемью донорными атомами.

Следует отметить, что координационные числа можно приписывать центральным атомам только в комплексах, строение которых точно известно, поскольку стехиометрия соединения не определяет однозначно его структуру. Так, во фторидах CuF_2 и MnF_3 координационные числа меди и марганца не равны двум и трем соответственно. Эти соединения в твердом состоянии образуют полимеры; при этом оба металла окружены шестью атомами фтора, образующими искаженную тетраэдрическую конфигурацию. Еще большую осторожность следует проявлять, приписывая комплексу нечетное координационное число, так как очень часто соединения с формально нечетным координационным числом образуют полимерные и

ионные структуры. Например, в Cs_3CoCl_5 координационное число кобальта не равно пяти, потому, что это соединение содержит частицы Cs^+ , $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ и ионы Cl^- , а не ионы $[\text{CoCl}_5]^{3-}$. В пентагалогенидах Nb, Ta, Mo в твердом состоянии координационное число атомов металла не равно пяти, так как все эти соединения образуют димеры с мостиковыми атомами галогенов (1):



Таким образом, определять координационное число при отсутствии полной структурной информации, полученной, например, при рентгеноструктурном анализе монокристаллов нельзя.

6.1. Образование связей в комплексных соединениях

В комплексных соединениях существуют разнообразные типы связей: от простого включения молекулы в решетку кристалла-хозяина (клатратные соединения) до обычных ковалентных или координационных связей. Так, в простых гидратах или аммиакатах солей типа BaCl_2 связи слабые, и молекулы воды или аммиака легко могут быть удалены путем нагревания. Связи между ионами металлов и молекулами воды или аммиака в качестве лигандов называются тон-дипольными связями, поскольку возникают из-за электростатического притяжения иона к полярным молекулам лигандов. При этом имеют значение не только постоянные дипольные моменты молекул аммиака и воды, но и добавочные моменты, индуцированные ионом металла. Таким образом, ион-дипольные связи образуются благодаря электростатическому притяжению между ионом металла и поляризованными молекулами. Ввиду того, что это притяжение существует между ионом и диполем, а не между двумя ионами, ион-дипольная связь довольно слабая и, по сравнению с обычной ионной связью, легко разрывается.

Если ион металла имеет подходящие низкоэнергетические орбитали, на которые могут переходить электроны молекул воды или аммиака, связь будет значительно прочнее. Так, в случае аммиакатов BaCl_2 , мы считаем, что ион Ba^{2+} настолько поляризует электронное облако молекул аммиака (в частности, неподеленные пары электронов атомов азота), что в результате некоторая часть этих электронов оказывается на ионе металла. Эффект будет значительно более полным в случае, скажем, иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, так как ион кобальта имеет вакантные $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -орбитали, которые мо-

гут принимать неподеленные пары электронов атомов азота. Нужно еще раз подчеркнуть, что образованные таким образом, координационные связи являются по существу ковалентными, поскольку они возникают благодаря обобществлению двумя атомами двух электронов; термин «координационные» просто означает, что эти два электрона первоначально принадлежали одному из атомов.

Образование координационных связей часто считается свойством переходных металлов, однако этот тип связи никоим образом не ограничен этими элементами. Такие элементы главных групп, как бор, алюминий, кремний и олово, образуют много координационных соединений.

Приближение, в котором считается, что связи возникают вследствие электронных пар от лигандов на вакантные орбитали акцепторного атома металла, удобно при использовании метода валентных связей. Акцепторный атом имеет вакантные гибридные орбитали, благодаря которым образуются сильно направленные связи, что и определяет стереохимию комплекса. Например, использование гибридных d^2sp^3 -орбиталей приводит к образованию октаэдрического комплекса, а использование sp^3 -орбиталей – к образованию тетраэдрического комплекса. В табл. 6.2 приведена наиболее вероятная стереохимия соединений для различных типов гибридных орбиталей, участвующих в образовании связей.

Таблица 6.2

**Гибридизация орбиталей и пространственное
расположение связей**

Координационное число	Используемые орбитали	Пространственное расположение связей
2	sp или dp	Линейное
3	sp^2 или sd^2	Плоское тригональное
4	sp^3 или sd^3	Тетраэдрическое
	dsp^2	Плоское квадратное
5	dsp^3	Тригональное бипирамидальное или квадратное пирамидальное
6	d^2sp^3	Октаэдрическое

Прежде чем углубиться в изучение сложных форм молекул, рассмотрим более подробно образование связей в октаэдрических комплексах. Кроме двух методов описания образования связей, которые рассматривались ранее применительно к ковалентным многоатомным молекулам, а именно методов валентных связей и молекулярных орбиталей, рассмотрим третий метод – теорию кристаллического поля (и усовершенствованный вариант – теорию поля лигандов), ее которая особенно полезна при рассмотрении электронных спектров и термодинамических свойств комплексов переходных металлов.

Все три метода имеют свои ограничения.

6.2. Метод молекулярных орбиталей

В приближении валентных связей атомные $3d$ -, $4s$ -, $4p$ -орбитали гибридизованы для получения шести эквивалентных d^2sp^3 -орбиталей, каждая из которых участвует в образовании локализованной двухэлектронной связи только одним лигандом. В методе молекулярных орбиталей не существует локализованных связей металл – лиганд. В этом приближении каждая из орбиталей металла (то есть $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$ и $4p_z$) взаимодействует с σ -орбиталями любого из окружающих металл лигандов. Используем технику ЛКАО для составления двенадцати молекулярных орбиталей (шести связывающих и шести разрыхляющих) из шести атомных орбиталей металла и шести σ -орбиталей лигандов; двенадцать электронов из шести лигандов размещаются на шести связывающих молекулярных орбиталях. Линейные комбинации для шести связывающих молекулярных орбиталей имеют вид:

$$j_1 = ad_{z^2} + \left(\frac{1-a^2}{12}\right)^{1/2} [2s_z + 2s_{\bar{z}} - s_x - s_{\bar{x}} - s_y - s_{\bar{y}}]$$

$$j_2 = ad_{x^2-y^2} + \left(\frac{1-a^2}{4}\right)^{1/2} [s_x - s_{\bar{x}} - s_y - s_{\bar{y}}].$$

$$j_3 = a_s + \left(\frac{1-a^2}{6}\right)^{1/2} [s_z + s_{\bar{z}} + s_x + s_{\bar{x}} + s_y + s_{\bar{y}}]$$

$$j_4 = ap_x + \left(\frac{1-a^2}{2}\right)^{1/2} [s_x - s_{\bar{x}}]$$

$$j_5 = ap_y + \left(\frac{1-a^2}{2}\right)^{1/2} [s_y - s_{\bar{y}}]$$

$$j_6 = ap_z + \left(\frac{1-a^2}{2}\right)^{1/2} [s_z + s_{\bar{z}}].$$

где d_{z^2} – волновая функция $\phi(d_{z^2})$; s_x и $s_{\bar{x}}$ – волновые функции, описывающие σ -орбитали лигандов, расположенные на полуосях x и $-x$ соответственно; a – числовой коэффициент.

Если $a^2 = 0$, орбитали металла не вносят вклад в волновую функцию, связь является ионной и электроны остаются только на лигандах. Если $a^2 = 1$, отсутствует вклад орбиталей лигандов, и электроны находятся на орбиталях металла. Путем подбора числового коэффициента можно получить молекулярные волновые функции, которые позволят учесть такие факторы, как относительные электроотрицательности металла и лигандов. Изучение этих линейных комбинаций показывает, что d_{z^2} – орбиталь взаимодействует со всеми шестью орбиталями лигандов; орбитали лигандов,

направленных вдоль оси z , вносят больший вклад в волновую функцию, чем орбитали других лигандов. Они более эффективно перекрываются с лепестками d -орбитали, которые вытянуты вдоль оси z . Орбиталь $d_{x^2-y^2}$ взаимодействует только с орбиталями лигандов, направленными вдоль осей x и y ; знаки перед волновыми функциями лигандов должны быть такими, чтобы обеспечить сочетание с $d_{x^2-y^2}$ -орбиталью (рис. 6.3, а).

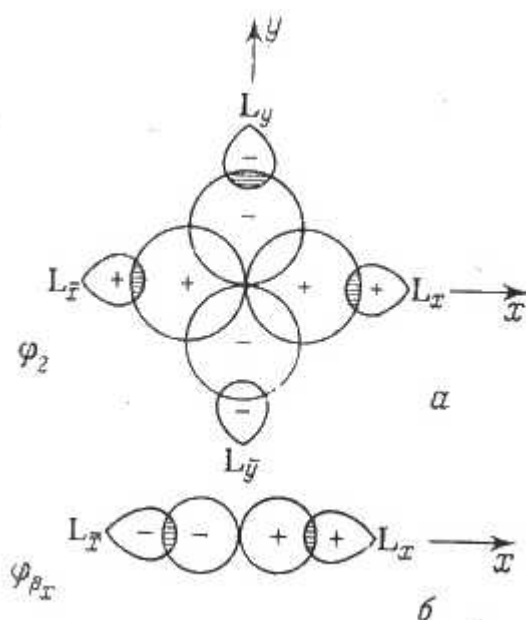


Рис. 6.3. Перекрывание орбитали (а) и p_x -орбитали (б) металла с σ -орбиталями лигандов

Так как s -орбиталь одинаково простирается во всех направлениях и имеет положительный знак, она одинаково взаимодействует со всеми σ -орбиталями лигандов. Каждая из p -орбиталей металла может перекрываться только с σ -орбиталями двух лигандов, направленных вдоль определенной оси; знаки функций должны обеспечить сочетание орбиталей (рис. 6.3, б).

На рис. 6.4 приведена диаграмма энергий молекулярных орбиталей, которая показывает соотношение между энергией различных орбиталей металла и лигандов, а также энергией полученных молекулярных орбиталей.

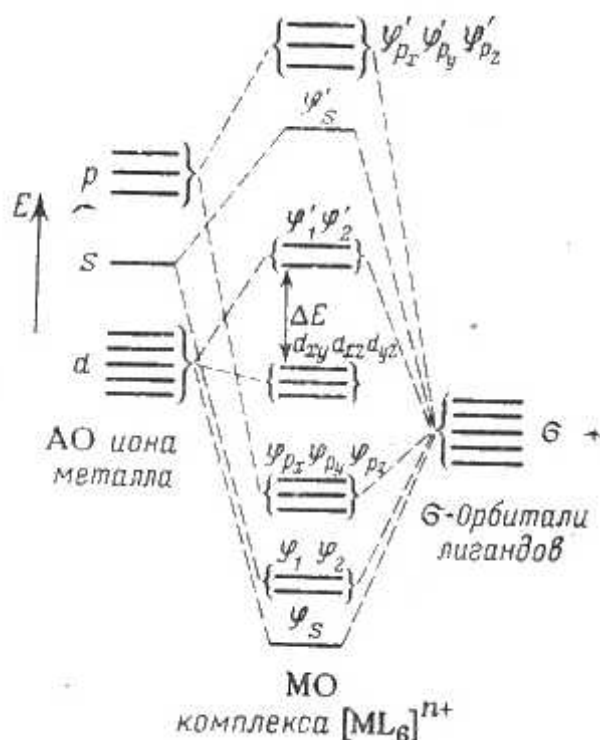


Рис. 6.4. Энергетические уровни молекулярных орбиталей

Как и в методе валентных связей, образование π -связей можно описать, рассматривая взаимодействие d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -орбиталей металла с соответствующими p_{π} - или d_{π} -орбиталями лигандов. Но π -связи не будут локализованы на металле и одном из лигандов. Можно по очереди рассматривать взаимодействие каждой d_{π} -орбитали металла с π -орбиталями всех подходящих лигандов.

При этом образуются делокализованные связывающая (π) и разрыхляющая (π^*) молекулярные орбитали. Например, орбиталь d_{xy} может взаимодействовать с орбиталями лигандов, направленными вдоль осей x и y . Это показано на рис. 6.5 (для простоты считается, что π -орбитали лигандов являются p_{π} -орбиталями).

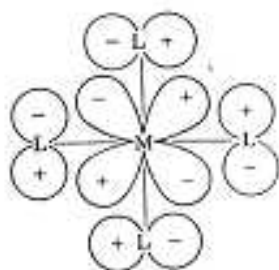


Рис. 6.5. Перекрывание d_{xy} -орбитали металла с p_{π} -орбиталями каждого из четырех лигандов, расположенных в плоскости xy

Функция, описывающая такую связывающую молекулярную орбиталь, имеет вид:

$$\varphi_{\pi 1} = \beta d_{xy} + [(1 - \beta^2)/4]^{1/2} [\pi_x - \pi_x + \pi_y - \pi_y]$$

(где β – числовой коэффициент). Когда $\beta^2 = 1$, орбитали лигандов не вносят вклад в волновую функцию и $3d$ -орбитали описываются как несвязывающие.

С помощью метода молекулярных орбиталей можно сделать качественные оценки спектров и магнитных свойств комплексных соединений.

6.3. Спектры поглощения

Соединения переходных элементов с неспаренными d -электронами окрашены, то есть их спектры поглощения имеют пики в видимой и ближней ИК-областях спектра ($25\,000 - 8\,000\text{ см}^{-1}$; $4000 - 12\,500\text{ Å}$). Это пики малой интенсивности (коэффициенты экстинкции имеют значения от 1 до 50). Многие комплексы имеют дополнительные пики в УФ-области ($50\,000 - 25\,000\text{ см}^{-1}$), интенсивность которых значительно выше (коэффициенты экстинкции изменяются от 1000 до $10\,000\text{ см}^{-1}$). В комплексах, образованных элементами первого переходного периода, это разделение на слабые пики в видимой области и значительно более интенсивные пики в УФ-области выявляется удивительно четко.

Слабые пики возникают благодаря переходу электронов с одного d -уровня на другой, то есть относятся к $d-d$ -переходам. Теоретически такие переходы должны иметь нулевую интенсивность, потому что переходы между двумя уровнями с одним и тем же значением квантового числа l запрещены, так как они не вызывают изменения дипольного момента. Наблюдение, несмотря на запрет, таких пиков, объясняется тем, что волновые функции основного или возбужденного состояний, не являются чисто d -функциями, а имеют небольшую примесь p -функций. Это имеет место, когда у комплекса нет центра симметрии из-за того, что не все лиганды одинаковы, или из-за искажений длин связей или углов. Тетраэдрические комплексы, у которых отсутствует центр симметрии, имеют в спектре значительно более интенсивные пики, чем октаэдрические комплексы.

Качественно положение $d-d$ -пиков, обнаруженных в спектрах октаэдрических комплексов ионов d^1 и d^9 , можно объяснить довольно просто – переходом электрона между отдельными d -орбиталями. Это нельзя сделать в случаях, когда число d -электронов в комплексе лежит в интервале от 2 до 8. Осложнения возникают вследствие взаимодействия различных электронов, которое существует в каждой конфигурации d^n и приводит к возникновению нескольких «термов». Рассмотрим спектры октаэдрических комплексов $\text{Ti}^{3+}(d^1)$ и $\text{Cu}^{2+}(d^9)$ обсудим значения Δ , которые можно вычислить из экспериментально наблюдаемых спектров любого комплекса.

Рассмотрим спектр комплекса трехвалентного титана $[\text{TiCl}_6]^{3-}$, который будем считать состоящим из иона Ti^{3+} , окруженного шестью ионами

Cl^- . Спектр (рис. 8), в котором имеется широкий пик при $12\,750\text{ см}^{-1}$, типичен для $d-d$ -перехода.

Для объяснения спектра аниона, представляющего собой октаэдрический комплекс, который содержит ион $d^1\text{Ti}^{3+}$, можно использовать энергетические диаграммы, рассчитанные в приближении молекулярных орбиталей или в приближении кристаллического поля.

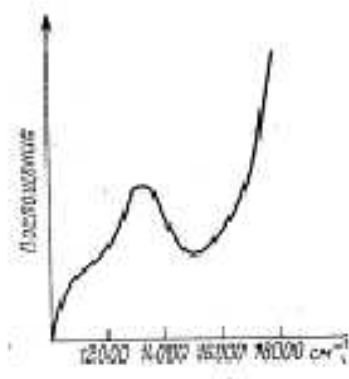


Рис. 6.8. Спектр $[\text{TiCl}_6]^{3-}$

Последнее приближение несколько проще. Используя его, можно сказать, что в основном состоянии электрон находится на t_{2g} -орбитали, а при возбуждении переходит на e_g -орбиталь. Тогда переход будет обозначаться $e_g - t_{2g}$ и параметр расщепления Δ равен $12\,750\text{ см}^{-1}$.

В приближении молекулярных орбиталей ΔE эквивалентно Δ , а пик образуется благодаря переходу электрона с одной из несвязывающих d -орбиталей на одну из нижних разрыхляющих орбиталей (или ϕ_1 , или ϕ_2).

Поскольку пик несимметричен и имеет четко различимое плечо, по-видимому, существуют два возбужденных уровня, на которые может быть промотирован электрон. Это объясняют расщеплением e_g -орбиталей на два отдельных уровня из-за отклонения формы комплекса от идеально октаэдрической.

Изменим окружение иона Ti^{3+} и рассмотрим комплексный катион $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; в его спектре есть пик при $20\,300\text{ см}^{-1}$. Таким образом, шесть молекул воды создают значительно более сильное поле лиганда, чем шесть хлорид-ионов. В принципе можно приготовить целый ряд комплексов трехвалентного титана $[\text{TiL}_6]^{3+}$ и из их спектров определить значение Δ . Таким способом можно построить спектрохимический ряд. Однако на практике приготовить набор комплексов Ti^{3+} , в которых ион окружен шестью одинаковыми октаэдрически расположенными лигандами, нелегко. Поэтому в большинстве экспериментов используют комплексы типа $\text{TiX}_3 \cdot 3\text{L}$ (где $\text{X} - \text{Cl}, \text{Br}$ или I). При этом предполагается, что поле лигандов создается равными вкладами лигандов X и L . В этом состоит известное правило среднего окружения Иоргенсена. В последние годы получено большое число комплексов трехвалентного титана и найдены значения пара-

метра расщепления в поле лигандов для многих догормных лигандов, содержащих азот и кислород.

Другой вид комплексов, спектры которых легко объяснить по теории поля лигандов – это комплексы ионов d^9 (например, Cu^{2+}). Основное состояние иона имеет вид $(t_{2g})^6 (e_g)^3$. В электронных спектрах октаэдрических комплексов двухвалентной меди, таких как $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, имеется одиночный пик, который возникает благодаря переходу одного из t_{2g} -электронов на орбиталь e_g , которая заполнена на половину. Нужно заметить, что так как заряд иона Cu^{2+} равен только +2, он притягивает окружающие лиганды значительно менее сильно, чем Ti^{3+} . Соответственно лиганды меньше влияют на облака заряда d -электронов и меньше расщепление d -уровней. Например, пик $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ находится при 12750 см^{-1} , тогда как пик $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; – при $20\,300 \text{ см}^{-1}$. Как указывалось ранее, значения Δ для ионов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$, М – элемент первого переходного периода, находятся между $15\,000$ и $20\,000 \text{ см}^{-1}$ для ионов с положительным зарядом три и близки к $10\,000 \text{ см}^{-1}$ для ионов с положительным зарядом два.

Мы ограничили наше обсуждение спектрами комплексов, образованных ионами металлов с конфигурацией d^1 или d^9 , из-за того, что они просты для понимания и их спектральные пики можно сопоставить с промотированием электрона между обычными d -орбиталями. В других ионах d^n ($n = 2 - 8$) положение гораздо сложнее, так как необходимо учитывать взаимодействие электронов, и для каждой конфигурации возникают различные «термы».

До сих пор обсуждались в основном $d-d$ -пики, но спектры большинства комплексов переходных металлов содержат, кроме того, в УФ-областях значительно более интенсивные полосы «переноса заряда». Типичным примером является спектр $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ (рис. 6.9), в котором кроме $d-d$ -пика при $16\,000 \text{ см}^{-1}$ имеется эта полоса переноса заряда связана с переходом электрона с несвязывающей d -орбитали титана на разрыхляющую π^* -орбиталь пиридина.

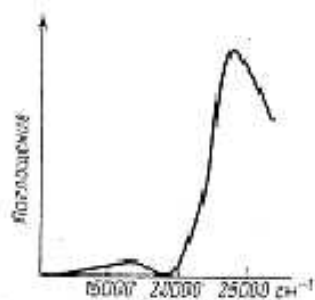


Рис. 6.9. Спектр $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{py}$

Использовать для обсуждения таких спектров простую диаграмму (рис. 6.7) нельзя; необходима полная диаграмма молекулярных орбиталей.

Она похожа на показанную на рис. 6.4, но включает также π - и π^* -орбитали лигандов.

Мы обсуждали только спектры комплексов, образованных элементами первого переходного периода, поскольку здесь мы обычно наблюдаем четкое различие между $d-d$ -полосами и полосами переноса заряда. У комплексов более тяжелых элементов второго и третьего переходных периодов Δ (ΔE) увеличивается по крайней мере на 30 %. Поэтому $d-d$ -пики сдвигаются к более коротким длинам волн и часто маскируются полосами переноса заряда.

6.4. Устойчивость комплексных соединений

Устойчивость комплексных соединений тесно связана с их электронной конфигурацией и зависит от типа связей в них. Следует ожидать, что наиболее прочные связи ион-дипольного типа будут образованы самыми малыми по размеру ионами, так как последние создают электростатическое поле наибольшей напряженности. Если рассматривать гидратированные двухвалентные ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} и откладывать стандартные энтальпии гидратации в зависимости от обратного радиуса, получим монотонно убывающую кривую (рис. 6.10), которая показывает уменьшение прочности ион-дипольных связей при увеличении радиуса иона металла. Следует ожидать, что стандартные энтальпии гидратации двухвалентных ионов элементов первого переходного периода будут ложиться на аналогичную кривую, так как ионный радиус уменьшается в ряду Ca^{2+} (99 пм) до Zn^{2+} (72 пм).

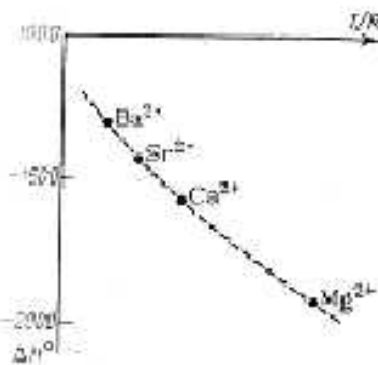


Рис. 6.10. Зависимость энтальпии гидратации ΔH двухвалентных ионов группы IIА от обратного радиуса этих ионов

Однако, согласно экспериментальным данным (рис. 6.11) зависимость энтальпии гидратации от ионного радиуса является не монотонной, а имеет вид кривой с двумя горбами. Видно, что гидратированные ионы, отличные от Mn^{2+} , более устойчивы, чем следовало ожидать только из рассмотрения значений их ионных радиусов; эта дополнительная стабилизация

может быть объяснена на основе понятия энергии стабилизации кристаллическим полем.

Есть шесть молекул воды октаэдрически располагаются вокруг иона металла, образуется комплекс $[M(H_2O)_6]^{2+}$, d -уровни которого расщеплены на триплет t_{2g} и дублет e_g . Эти гидраты являются комплексами слабого поля, поэтому в то время как первые три электрона занимают t_{2g} -уровни и увеличивают устойчивость, следующие два попадают на e_g -уровни, что уменьшает устойчивость иона. При конфигурации d^5 на каждой из d -орбиталей находится по одному электрону и ЭСКП равна нулю. Такая же последовательность в заполнении уровней повторяется для конфигураций $d^6 - d^{10}$; этим ионам (V^{2+} и Ni^{2+}) будут соответствовать два минимума на кривой. Если из экспериментальных значений энтальпий гидратации исключить ЭСКП (используя значения Δ , определенные по спектроскопическим данным), получится монотонно убывающая кривая, показанная пунктиром на рис. 14. Для гидратов трехвалентных ионов наблюдается аналогичный эффект стабилизации, причем стабилизация максимальна для иона $d^3, [Cr(H_2O)_6]^{3+}$ и отсутствует для иона $d^5 [Fe(H_2O)_6]^{3+}$.

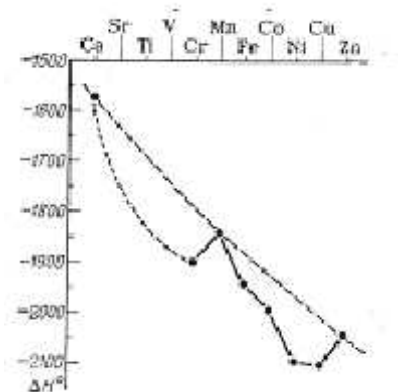
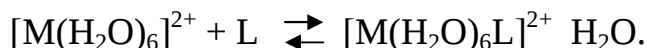


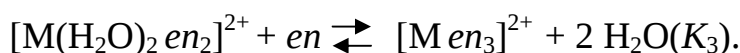
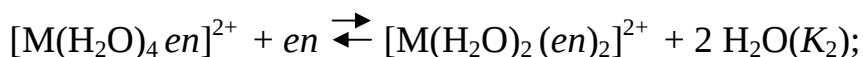
Рис. 6.11. Энтальпии гидратации ионов M^{2+} (от Ca до Zn)

Устойчивость комплексов в водном растворе также можно объяснить с точки зрения влияния поля лигандов. Здесь мы имеем дело с замещением одной или более молекул воды, находящихся в координации с ионом металла другим лигандом:



Если константу равновесия (часто в этом контексте называемую константой устойчивости) для этой реакции замещения обозначить K , то величина $\lg K$, которая представляет собой изменение энергии Гиббса в ходе реакции, будет мерой устойчивости иона $[M(H_2O)_6]^{2+}$. Измерены многие константы устойчивости, их значения можно найти в работе Бьеррума.

Ограничимся обсуждением комплексов этилендиамина (*en*), в которых каждый бидентатный лиганд этилендиамин может замещать две молекулы воды в ряду реакций



Тогда величина $\Sigma \lg K = \lg K_1 + \lg K_2 + \lg K_3$ является мерой устойчивости комплекса $[\text{Men}_3]^{2+}$ по отношению к $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

6.5. Искажение октаэдрических комплексов

До сих пор предполагалось, что в комплексе ML_6 все углы между связями одинаковы. Это верно для комплексных ионов типа $[\text{TiCl}_6]^{2-}$, хотя следует ожидать, что если не все лиганды идентичны, некоторые углы будут отличаться от 90° . Например, следует ожидать взаимного отталкивания больших по размеру групп. Кроме того, когда в образовании комплекса участвуют полидентатные лиганды, углы между связями будут зависеть от размера кольца.

Рассмотрим еще один фактор, а именно, отталкивание между электронными парами лигандов и d -электронами иона металла. Мы уже видели, что d -электроны могут быть разделены на две группы: к одной относятся электроны, расположенные на орбиталях, оси которых направлены в сторону лигандов (e_g), а к другой – расположенные на орбиталях с осями, расположенными под углом 45° к первым (t_{2g}). Если на орбиталях e_g находится разное число электронов, то есть они заполнены неравномерно, следует ожидать, что некоторые лиганды будут испытывать большее отталкивание, чем другие. При этом будут разными длины связей металл – лиганд. Если же неравномерно заполнены электронами t_{2g} -орбитали, эффект будет значительно слабее, так как они не так сильно взаимодействуют с лигандами. Рассмотрим по очереди высокоспиновые и низкоспиновые октаэдрические комплексы и сравним предсказанные и наблюдаемые искажения.

6.5.1. Высокоспиновые комплексы

Когда любой из наборов орбиталей (t_{2g} и e_g) пуст, заполнен наполовину или дважды заполнен, следует ожидать, что в октаэдрических комплексах $[\text{ML}_6]^{n+}$, образуемых ионами с электронной конфигурацией d^0 , d^3 , d^5 , d^8 и d^{10} , искажения будут отсутствовать, так как при этом облако электронной плотности симметрично. Неравномерное заполнение t_{2g} -орбиталей должно давать небольшой эффект, потому комплексы, образуемые ионами с электронной конфигурацией d^1 , d^2 , d^6 и d^7 , будут иметь почти правильную структуру. Однако в высокоспиновых комплексах ионов с configura-

цией d^4 и d^9 могут возникать значительные искажения, поскольку при этом неравномерно заполняются $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбитали (табл. 6.3).

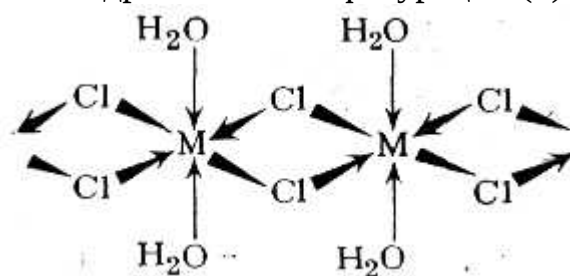
Если дополнительный электрон будет находиться на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, то четыре лиганда, расположенные вдоль осей x и y , будут испытывать отталкивание. При этом возникает искаженный октаэдр с четырьмя длинными и двумя короткими связями. Аналогично, при расположении дополнительного электрона на d_{z^2} -орбитали образуются четыре короткие и две длинные связи. Предсказать вероятность образования одной из систем связей, $4/2$ или $2/4$, невозможно. Но обычно доминирует конфигурация из четырех коротких и двух длинных связей. Такое искажение называется тетрагональным.

Таблица 6.3

**Предсказанные искажения высокоспиновых
октаэдрических комплексов**

Число d -электронов	Заполнение орбиталей		Предсказанное искажение	Число d -электронов	Заполнение орбиталей		Предсказанное искажение
	t_{2g}	e_g			t_{2g}	e_g	
0	0	0	нет	6	4	2	незначительное
1	1	0	незначительное	7	5	2	незначительное
2	2	0	незначительное	8	6	2	нет
3	3	0	нет	9	6	3	большое
4	3	1	большое	10	6	4	нет
5	3	2	нет				

Соединения, на которых можно проверить наши предсказания – это комплексные фториды KMF_3 , где M – Cr, Mn, Fe, Co, Ni или Cu. Они не содержат ионы $[MF_3]$, а являются полимерами, благодаря существованию мостиков $M - F \rightarrow M$; при этом каждый атом металла окружен шестью атомами фтора. Рентгеновское излучение показало, что существует правильное октаэдрическое расположение атомов фтора относительно Mn, Fe, Co и Ni, но в соединениях $KCrF_3$ и $KCuF_3$ наблюдается значительные тетрагональные искажения, причем две связи $M - F$ заметно длиннее остальных четырех. Аналогичные искажения наблюдаются в гидратированных хлоридах ($MCl_2 \cdot 2H_2O$) Mn, Fe, Co и Cu, которые образуют плоские полимерные цепи из ячеек MCl_2 , причем две молекулы воды занимают две оставшихся позиции в октаэдрической конфигурации (2):



(2)

Как показывают приведенные ниже данные, все расстояния М - Cl в комплексах $MCl_2 \cdot 2H_2O$ примерно одинаковы. Исключением является комплекс $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, в котором две связи Cu - Cl значительно длиннее двух других:

Металл.....	Mn	Fe	Co	Cu
Длина связи, пм.....				
М – О.....	215	208	204	201
М – Cl.....	252; 259	249; 254	245; 248	231; 298

Простые дигалогениды и тригалогениды элементов первого переходного периода также образуют комплексы с координационным числом шесть (октаэдрические) благодаря образованию мостиков металл – галоген. Структурные данные показывают, что в галогенидах металлов с электронной конфигурацией d^4 (например, $CrCl_2$ и MnF_3) и d^9 (например, CuX_2) наблюдаются типичные тетрагональные искажения типа 4/2.

Аналогичные искажения наблюдаются во многих высокоспиновых комплексах ионов с электронной конфигурацией d^4 и d^9 . Так, в трополонате марганца (III) $Mn(O_2C_7H_5)_3$ атом марганца окружен шестью атомами кислорода, причем четыре из них находятся на расстоянии 194 пм, а два – на расстоянии 213 пм. Пример комплекса с d^9 -конфигурацией – $[Cu(bipy)_3](ClO_4)_2$. В нем имеются две значительно более длинных аксиальных связи длиной 223 и 245 пм.

Эти тетрагональные искажения, наблюдающиеся в октаэдрических высокоспиновых комплексах, служат иллюстрацией к общей теореме Яна – Теллера, которая утверждает, что если нелинейная молекула имеет вырожденное состояние, то существует по крайней мере одна колебательная координата, вдоль которой может возникать искажение, снимающее вырождение. Так, при октаэдрическом расположении четыре лиганда, находящиеся в плоскости xy , могут смещаться по направлению к иону металла, и одновременно два лиганда, находящиеся на оси z , могут двигаться в противоположном направлении; при этом энергия орбитали x^2-y^2 становится выше, чем орбитали d_{z^2} . Это искажение увеличивается до тех пор, пока выигрыш энергии (за счет перехода неспаренного e_g -электрона на более низкую по энергии d_{z^2} -орбиталь) не станет равным энергии, необходимой для сжатия четырех связей и растяжения остальных двух. Это расщепление показано на рис. 6.13.

Мы интерпретировали искажения в рамках теории поля лигандов, но можно пользоваться и теориями молекулярных орбиталей или валентных связей. По теории молекулярных орбиталей четвертый электрон (для конфигурации d^4) помещается на разрыхляющей орбитали ϕ_1 , которая локализована вдоль оси z ; при этом связи между ионом металла и двумя расположенными вдоль этой оси лигандами будут ослаблены.

В методе валентных связей один набор гибридных орбиталей, dsp^2 (составленный из орбиталей $3d_{x^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$), участвует в образовании четырех коротких связей, а другой набор, pd (из орбиталей $4p$ и $4d_{z^2}$), - в образовании двух длинных связей.

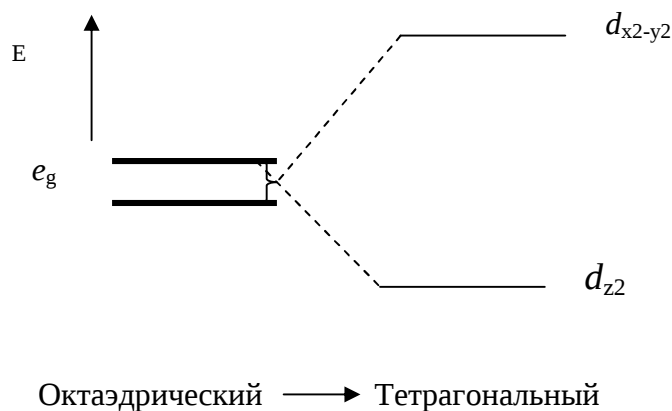


Рис. 6.13. Расщепление дублета e_g в результате тетрагонального искажения октаэдрического комплекса

6.5.2. Низкоспиновые комплексы

Как показывают приведенные в табл. 6.2 данные, только в случае конфигурации d^7 на e_g -орбитали имеется дополнительный электрон; в этом случае мы должны ожидать заметного искажения структуры.

Изучение комплекса $[\text{NiCl}_2(\text{diars})_2]$ (3) и его аналогов с кобальтом (III) показало, что этот эффект четко проявляется. Так, в то время как длины связей $\text{M} - \text{As}$ по существу одинаковы, длина связи $\text{Ni} - \text{Cl}$ на 17 пм больше, чем связи $\text{Co} - \text{Cl}$.

Длины связей в комплексах $[\text{MCl}_2(\text{diars})_2]\text{Cl}$ приведены ниже:

Металл.....	Co	Ni
Длина связи, пм		
$\text{M} - \text{As}$	233	234
$\text{M} - \text{Cl}$	226	243

Изучены также родственные комплексы *транс*- $\text{M}(\text{diars})_2\text{I}_2$ двухвалентных металлов с электронной конфигурацией d^8 ($\text{M} - \text{Ni}$, Pb и Pt). До сих пор мы предполагали, что все комплексы d^8 имеют конфигурацию $(t_{2g})^6(e_g)^2$, в которой на каждой из e_g -орбиталей находится по одному электрону. Хотя это и верно, комплексы диарсина диамагнитны. По теории поля лигандов следует считать, что электроны спарены и находятся на нижней из расщепленных e_g -орбиталей. Вследствие этого в таких соединениях должно наблюдаться значительное искажение идеальной октаэдрической конфигурации. Изучение кристаллической структуры комплексов $\text{M}(\text{diars})_2\text{I}_2$ подтверждает сделанное предсказание:

Металл.....	Ni	Pd	Pt
Длина связи, пм			
M – I.....	321	340	350
M – As	229	239	238

Как видно, расстояние M – I значительно длиннее, чем ожидалось для одинарной связи (длина связи Pd - I в типичных плоских квадратных *транс*-комплексах равна 265 пм). По-видимому, пара электронов находится на орбитали и сильно отталкивает два атома иода.

Литература

1. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия: Строение вещества. - М.: Высшая школа. - 1981.
2. Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. В 2-х т. - М.: Высшая школа. - 1981.
3. Грей Г. Электроны и химическая связь. - М.: Мир. - 1967.
4. Карапетьянц М. Х., Дракин С.И. Строение вещества. - М.: Высшая школа, 1970.
5. Картмелл Э., Фоулс Г.В.А. Валентность и строение молекул. - М.: Химия, 1979.
6. Красовицкая Т. И. Электронные структуры атомов и химическая связь. – М.: Просвещение, 1980.
6. Татовский В. М. Классическая теория строения молекул и квантовая механика. - М.: Химия, 1973.
7. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. В 2-х т. - М.: Мир, 2002.
8. Яцимирский К.Б., Яцимирский В.К. Химическая связь. – К.: Виша школа, 1975.

Оглавление

Раздел 1. Введение в теорию химической связи	3
1.1. Молекулы, ионы, свободные радикалы	6
1.2. Льюисовы символы и правила октета	7
1.3. Кривая потенциальной энергии для иона H_2^+	12
Раздел 2. Характеристики химической связи	14
2.1. Длины связей	14
2.2. Валентные углы	15
2.3. Энергия ковалентных связей	18
2.4. Энергии связи и химические реакции	21
2.5. Электроотрицательность	22
2.6. Полярность связей и молекул	25
2.7. Геометрическая структура молекул	31
2.8. Эффективные заряды	33
Раздел 3. Метод валентных связей	35
3.1. История создания и основные положения	35
3.2. Квантово-механическое объяснение ковалентной связи	36
3.3. Результаты квантово-механического рассмотрения молекулы водорода по Гейтлеру и Лондону	42
3.4. Валентность элементов на основании теории Гейтлера и Лондона	48
Раздел 4. Метод молекулярных орбиталей	74
4.1. Основные положения	74
4.2. Метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)	75
4.2.1. Связывающие, разрыхляющие и несвязывающие МО	76
4.2.2. Двухъядерные гомонуклеарные молекулы	77
4.3. Электронные структуры и свойства молекул из атомов первого и второго периода	82
4.4. Молекулы из атомов, содержащих несколько электронных слоев	88
4.4.1. Двухъядерные гетеронуклеарные молекулы	89
4.5. Многоядерные молекулы	94
4.5.1. Молекулы BeH_2 , H_2O , CH_4	95
4.5.2. Молекулы с π -связями	103
4.6. Донорно-акцепторные связи. Молекулы координационных соединений	107
4.7. Сравнение методов МО и ВС	113
Раздел 5. Ионная, водородная и металлическая связи	116

5.1. Ионные связи	116
5.2. Энергия кристаллической решетки	119
5.3. Цикл Борна – Габера	122
5.4. Ионный радиус	124
5.5. Ионные структуры	127
5.6. Водородная связь	131
5.6.1. Водородная связь и структура кристаллов	131
5.7. Теория водородной связи	133
5.7.1. Распространенность водородной связи	135
5.8. Металлические связи	135
5.8.1. Применение теории валентных связей к металлам	136
5.8.2. Гибридные орбитали в металлических структурах	137
5.8.3. Применение теории молекулярных орбиталей к металлам	138
5.9. Молекулярные или Ван-Дер-Ваальсовы связи	139
Раздел 6. Химическая связь в комплексных соединениях	140
6.1. Образование связей в комплексных соединениях	142
6.2. Метод молекулярных орбиталей	144
6.3. Спектры поглощения	147
6.4. Устойчивость комплексных соединений	150
6.5. Искажение октаэдрических комплексов	152
6.5.1. Высокоспиновые комплексы	152
6.5.2. Низкоспиновые комплексы	155
Литература	157

Учебное издание

Толстенко Юлия Викторовна

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Учебное пособие

В авторской редакции

Изд. № 48/2022. Объем 10 п.л. Усл. печ. л. 9,3. Уч.-изд. л. 9,8.
РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»