



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЧАСТЬ 1

ЛЕМЕНОВСКИЙ
ДМИТРИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

Оглавление

Лекция 1. Энергия химической связи в ионных соединениях.....	6
1.1 Химическая связь. Энергия химических связей	6
1.2. Невалентные взаимодействия.....	7
1.3 Ионные соединения в газовой фазе.....	8
1.4 Ионные соединения в твердой фазе.....	9
Лекция 2. Кристаллические решетки и их энергии.	10
2.1 Уравнение Борна-Ланде и цикл Борна-Габера.	10
2.2 Решетка CsCl	12
2.3 Решетка ZnS	12
2.4 Решётка типа CaCl2	13
2.5 Энергия ионизации.	14
2.6 Энергии сольватации ионов.....	14
Лекция 3. Ковалентная связь: введение и метод молекулярных орбиталей	16
3.1 Энергии сольватации ионов (продолжение)	16
3.2 Температуры плавления и энергия сублимации различных кристаллических решеток.	16
3.3 Краун-эфир, хелаты.....	17
3.4 Электриды I, электриды II.....	17
3.5 Сплавы металлов.....	18
3.6 Ковалентные соединения.	18
3.7 Метод молекулярных орбиталей и метод валентных связей.....	19
Лекция 4. Метод молекулярных орбиталей.....	21
4.1 Энергия связи в молекуле водорода.....	21
4.2 Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали	21
4.3 Молекулы Li2 и Be2	23
4.4 Электронное строение двухатомных молекул.....	24
4.5 Гибридизация	25
Лекция 5. Электронное строение двухатомных молекул.....	26
5.1 Электронное строение молекулы F2	26
5.2 Электронное строение молекулы O2	26
5.3 Электронное строение молекулы N2	27

5.4 Электронное строение молекул C2 и B2	28
5.5 Электронная спектроскопия для химического анализа	29
5.6 Электронная структура молекулы CN4	29
Лекция 6. Орбитально-дефицитные электронно-избыточные соединения	30
6.1 Электронное строение плоской молекулы аммиака.....	30
6.2 Электронное строение молекулы аммиака.....	30
6.3 Электронное строение молекулы PCl5 . Орбитально-дефицитные электронно-избыточные соединения.	31
Лекция 7. Строение соединений бора и алюминия.....	33
7.1 Геометрия и свойства соединений бора	33
7.2 Геометрия и свойства соединений алюминия.....	34
Лекция 8. Элементы четвертой группы: строение и синтез.....	37
8.1 Соединения элементов четвертой группы.....	37
8.2 Синтез базовых соединений кремния	37
8.3 Синтез базовых соединений олова.....	38
8.4 Свойства соединений германия.....	39
Лекция 9. Кремний-органическая химия. Карбены, карбеноиды.....	40
9.1 Энергии и длина одинарных связей типа Э – Э элементов IV группы. Строение радикалов.	40
9.2 Энергия и длина двойных связей элементов IV группы. Карбены.....	40
9.3 Энергии связей Э – H	43
Лекция 10. Двухэлектронные акцепторы. Геометрия молекул со свободной орбиталью	45
10.1 Двухэлектронные акцепторы.....	45
10.2 Катион [IO] +	46
10.3 Строение и свойства молекул SO3 и SO3	46
10.4 Геометрия аниона SO32 –; пиросулфит-анион; дитионат-анион	48
10.5 Геометрия и структура молекул NO2 , N2O	50
10.6 Ионы типа X – X – X + и X – X – X –	51
10.7 Строение оксидов P4O6 и P4O6	52
Лекция 11. Соединения галогенов: строение и химия.....	53
11.1 Молекулы галогенов: энтальпия диссоциации, окраска.....	53

11.2 Галогениды серебра и ртути: окраска схема подуровней, фоточувствительность	54
11.3 Соединения инертных газов, энергия связей	54
11.4 Представления о методе Гиллеспи.....	55
Лекция 12. Невалентные взаимодействия: водородная связь.....	56
12.1 Классификация невалентных взаимодействия.....	56
12.2 Водородная связь. Водородная связь в кристалле льда и в газовой фазе	56
12.3 Водородная связь в карбоновых кислотах: динамика связей.....	57
12.4 Водородные связи в HF . Уголковые водородные связи.....	58
Лекция 13. Невалентные взаимодействия: ион-дипольное, диполь-дипольное	60
13.1 Ион-дипольное взаимодействие	60
13.2 Диполь-дипольное взаимодействие	61
13.3 Дисперсионные взаимодействия	62
13.4 Отталкивание молекул	62
13.5 Комплексы с переносом заряда.....	63
13.6 Закон Бугера-Ламберта-Бера	65

Лекция 1. Энергия химической связи в ионных соединениях.

1.1 Химическая связь. Энергия химических связей

В основе многих представлений о строении химического вещества лежит термин «химическая связь». Однако дать определение данному термину не так просто, как может показаться на первый взгляд. Одно из лучших определений понятия «химическая связь» приведено в «Химическом энциклопедическом словаре»¹:

Химическая связь — это общее определение сил и различных типов взаимодействий, обуславливающих существование двух- и многоатомных соединений — молекул, ионов, радикалов, кристаллов.

Для рассмотрения дальнейшего материала необходимо знать величины энергий некоторых химических связей: энергия связи С-С порядка **90 ккал/моль** (или 360 кДж/моль), энергия связей в NaCl ккал/моль, энергия водородных связей лежит в диапазоне **10-20 ккал/моль**.

Рассмотрим кирпичный дом и грудку обломков — кирпичей, которые получатся при его разрушении. Энергия какого состояния будет больше? Интуитивно понятно, что

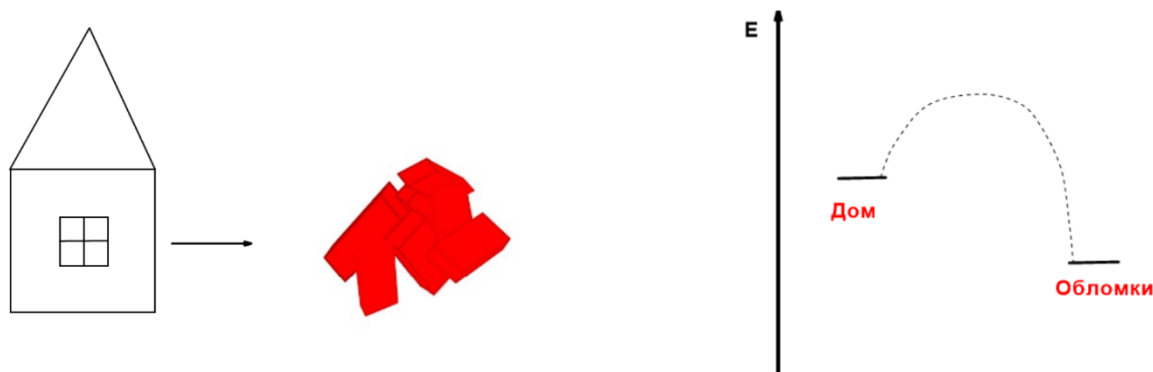


Рисунок 1.1 Иллюстрация к тексту

потенциальная энергия дома будет выше потенциальной энергии его обломков. При этом мы можем сказать: «дом состоит из кирпичей» (см. Рисунок 1.1)

Как известно молекулы состоят из атомов, которые в свою очередь состоят из протонов, нейтронов и электронов. При этом энергия каждой частицы меньше энергии частиц ее составляющих (см. Рисунок 1.2). Вообще говоря, если учесть соотношение $E = mc^2$, то становится понятно, молекулы состоят уже из неких «неполноценных»

¹ Химический энциклопедический словарь. Гл. ред. И. Л. Кнунянц, М.: «Советская энциклопедия», 1983.

атомов, да и сами атомы состоят из «неполноценных» протонов, нейтронов и электронов. Однако, несмотря на дефект массы мы все же обычно используем бытовой язык и часто

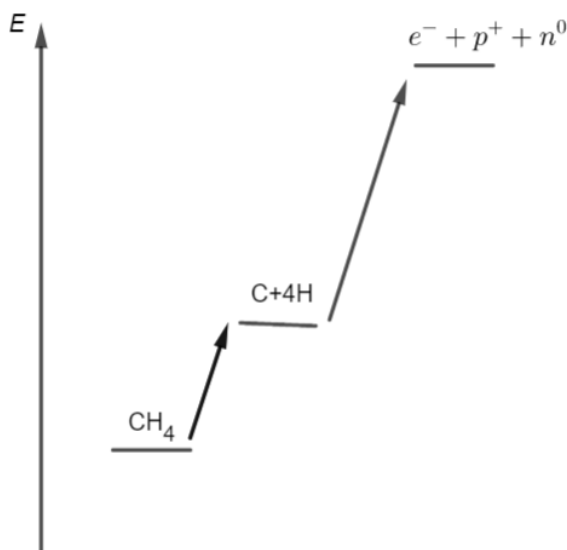


Рисунок 1.2 Схематическое изображение уровней энергии молекулы метана и частиц, из которых она построена.

не задумываясь говорим, что «молекулы состоят из атомов» или «атомы состоят из протонов нейтронов и электронов», хотя, строго говоря, это не совсем так.

1.2. Невалентные взаимодействия.

Силы Ван-дер-Ваальса — силы межмолекулярного взаимодействия с энергией 10-20 кДж/моль, которые обуславливают возможность существования, например, метана или инертных газов в жидком или твердом состоянии. Энергия Ван-дер-ваальсовых взаимодействий малы по сравнению с энергией связи С-С. Однако, если порвать нить из полиэтилена и исследовать место разрыва с помощью метода электронного парамагнитного резонанса, то можно определить наличие радикалов, что говорит о разрыве связей С-С. Это происходит вследствие большего количества Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

CH_3I , CH_2I_2 — это бесцветные жидкости, а CHI_3 и CI_4 , напротив, являются желтой и черной жидкостями соответственно. Почему так происходит? Почему подобная картина не наблюдается в соответствующем ряду хлорированных аналогов? Оказывается, что в молекуле CI_4 расстояния между атомами йода сопоставимы с межатомными расстояниями в молекуле йода (см. Рисунок 1.2). вообще говоря, так как атомы йода взаимодействуют друг с другом мы должны обозначить контакты между ними. Таким образом возникает достаточно серьезный вопрос: какие валентности обозначать, а какие — нет и на каких основаниях?

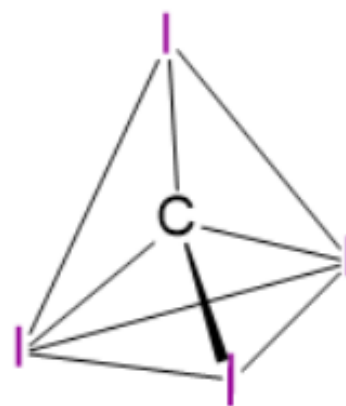


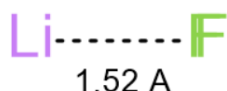
Рисунок 1.3 Молекула CI_4

1.3 Ионные соединения в газовой фазе.

Для того, чтобы выделить из всего многообразия неорганических соединений ионные соединения, достаточно всего три признака:

1. В ионных соединениях невозможно обнаружить сходство с исходными атомами.
2. Свойства катиона и аниона независимы.
3. В ионных соединениях не существует направленных валентностей т.е. в них нет валентных углов.

Вообще говоря, в обычные условия существует три основных фазы: газообразная, жидкая и кристаллическая. В газообразную фазу могут переходить не все ионные соединения. Например, NaCl в газовой фазе существует в виде отдельных ионов натрия и ионов хлора т.е. в сущности никакого соединения нет и образуется ионная плазма. Напротив, LiF испаряется в виде пара, где газообразной фазе находится соединение с расстоянием между Li и F равным 1.52 Å:



Для объектов, в которых есть разделение заряда (например, для молекулы H₂O) можно измерить дипольный момент. Дипольный момент измеряется в Дебаях (русское обозначение: Д, английское обозначение: D). Показано, что для теоретической модели с полным разделением заряда, состоящей из одного протона и одного электрона находящихся на расстоянии 1 Å (см. Рисунок 1.4) дипольный момент равен 1 εÅ («один эфирный ангстрем»). При этом 1εÅ = 4,803 D.

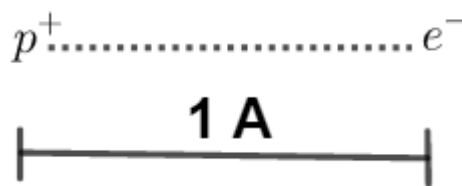


Рисунок 1.4 Диполь, состоящий из протона и электрона.

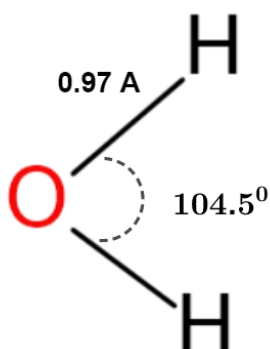


Рисунок 1.5 Изображение молекулы воды.

Для молекулы воды изображенной на рисунке 1.5 в предположении, что в данной молекуле происходит *полное разделение* заряда теоретический дипольный момент составляет 1.18 εÅ, а экспериментальное значение составляет 0,387 εÅ. Таким образом, можно сказать, что у молекулы H₂O 33% «ионности» и 67% «ковалентности». То же самое можно посчитать и для LiF, у которого будет 92% «ионности» и 8% «ковалентности».

В газовой фазе не существует истинно ионных соединений. Это значит, что электронные оболочки взаимодействуют и, вообще говоря, нельзя говорить о независимости свойств аниона и катиона. Таким образом, в газовой фазе могут быть либо ионная плазма, либо полярные молекулы.

1.4 Ионные соединения в твердой фазе.

В таблице 1.1 приставлены ионные радиусы некоторых катионов и анионов:

Таблица 1.1 Ионные радиусы некоторых ионов.

Анион	R аниона, Å	Катион	R катиона, Å
F^-	1.36	Li^+	0.60
Cl^-	1.81	Na^+	0.95
Br^-	1.95	K^+	1.33
I^-	2.16	Rb^+	1.48
		Cs^+	1.69

В данной таблице и большинстве справочников значения радиусов представлены с точностью до сотых Å, т.к. в подавляющем большинстве случаев ионные радиусы ионов не изменяются при переходе от одной структуры к другой. Таким образом, еще не зная структуры ионного соединения, можно определять межионные расстояния. Отсюда также возникает «*модель жестких сфер*».

Например, для ионной решетки LiF нетрудно определить из таблицы 1.1 расстояние между ионами Li^+ и F^- составляет 1,96 Å. При этом это расстояние больше расстояния в молекуле LiF в газовой фазе примерно на 20%, что объясняется тем, что в кристаллической фазе каждый ион взаимодействует со множеством других ионов.

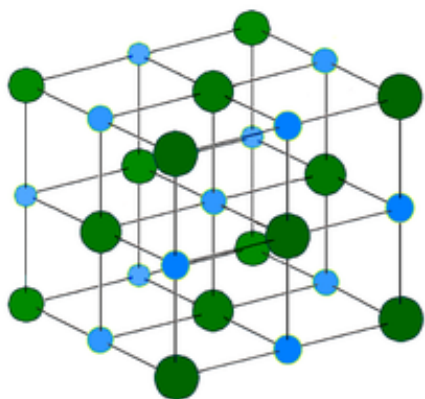


Рисунок 1.6 Структура NaCl.
Зеленым цветом обозначены ионы хлора, синим — ионы натрия

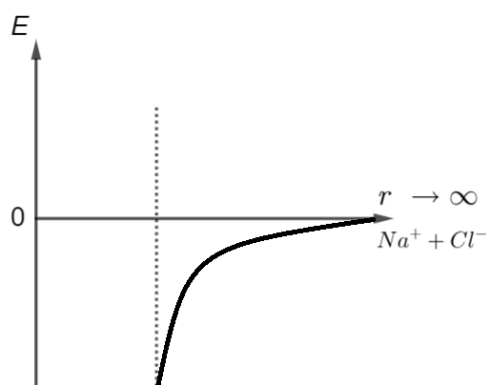


Рисунок 1.7 Зависимость энергии взаимодействия двух ионов в модели жестких сфер от расстояния

На рисунке 1.6 изображена кристаллическая структура $NaCl$. Какова энергия этой решетки? Для того, чтобы ответить на этот вопрос можно отталкиваться от энергии кулоновского взаимодействия одной пары ионов:

$$E = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_0}$$

Однако, для описания энергии кристаллической решетки необходимо как-то учесть взаимодействие ионов в бесконечной кристаллической решетки.

Лекция 2. Кристаллические решетки и их энергии.

2.1 Уравнение Борна-Ланде и цикл Борна-Габера.

В прошлой лекции мы записали уравнение для взаимодействия одной пары ионов (отрицательно и положительно заряженных):

$$E = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}$$

где r_0 – минимальное расстояние между ионами противоположно заряженными ионами, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, e – заряд электрона. Также были приведены изображение кристаллической решетки NaCl и график зависимости энергии взаимодействия двух противоположно заряженных ионов от расстояния между ними:

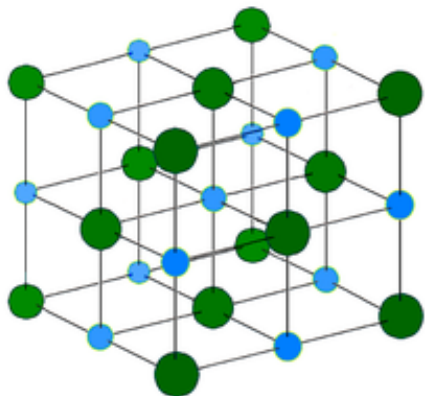


Рисунок 2.1 Структура NaCl.
Зеленым цветом обозначены ионы хлора, синим — ионы натрия

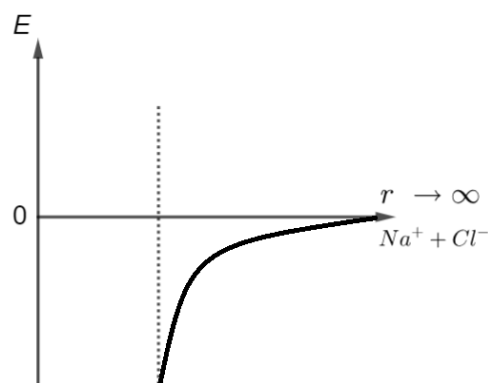


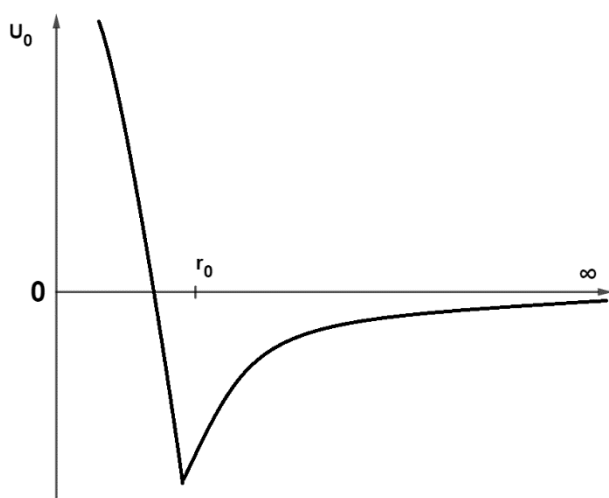
Рисунок 2.2 Зависимость энергии взаимодействия двух ионов в модели жестких сфер от расстояния

Помимо величины r_0 из эксперимента можно установить тип кристаллической решетки, который говорит о том, как уложены атомы в пространстве. Уравнение 2.1, очевидно, не учитывает все взаимодействия в кристаллической решетке и ее тип, и при этом содержит всего одну экспериментальную величину r_0 . Внутри кристалла есть огромное количество ионных взаимодействий: отталкиваются одноименные заряды, притягиваются противоположные, даже если находятся далеко. Это необходимо учитывать, поэтому уравнение 2.1 нужно модифицировать, введя некоторый коэффициент, учитывающий взаимодействия иона со всеми остальными ионами и тип кристаллической решетки.

Этим коэффициентом является константа Маделунга. Для кубической решетки константа Маделунга равна 1,74756. Так как уравнение 2.1 записано для двух ионов, то его необходимо домножить на число Авогадро. Также в уравнение 2.1 можно ввести коэффициент, учитывающий упругость сферы:

$$U_0 = \frac{AN_A Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

где U_0 – энтальпия кристаллической решетки, A – константа Маделунга, N_A – число Авогадро, $1 - \frac{1}{n}$ – множитель, учитывающий отклонения от модели жестких сфер». Уравнение 2.2 называется уравнением Борна-Ланде.



Если выражение 2.2 верно, то теоретическая энергия кристаллической решетки должна быть близка к экспериментальной. Теоретическое значение энергии кристаллической решетки $NaCl$ составляет $U_{0_теор} = -755.2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Данное значение близко к измеренной экспериментально величине

$$U_{0_эксп} = -770 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Рисунок 2.3 Зависимость U_0 от расстояния r_0 с учетом «не жесткости сфер».

При этом важно отметить, что экспериментально энергию кристаллической решетки нельзя определить, просто измерив тепловой эффект реакции взаимодействия твердого натрия и газообразного хлора. Для этого необходимо провести серию экспериментов и измерить тепловой эффект в каждом из них согласно схеме на рисунке 2.4. Схема на рисунке 2.4 называется циклом Борна-Габера.

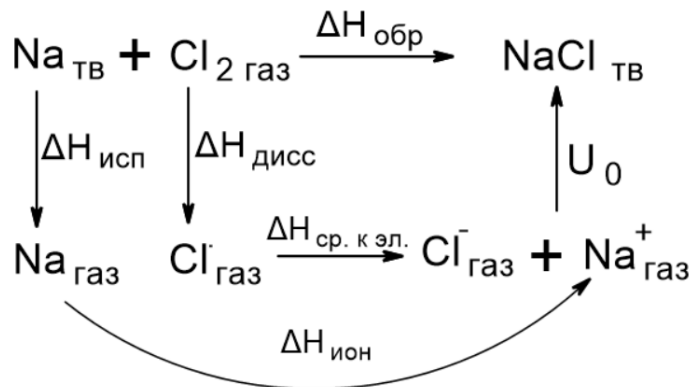


Рисунок 2.4 Цикл Борна-Габера для $NaCl$

Аналогичные эксперименты были проведены для большого числа соединений, кристаллическая решетка которых считается ионной. При этом экспериментальные и рассчитанные по уравнению 2.2 величины хорошо согласуются.

Как будет изменяться энергия кристаллической решетки типа XY (NaF , $LiCl$, $NaCl$, $CsCl$ и т. д.) в зависимости от размеров ионов? В таблице 2.1 представлены данные отображающие зависимость энергии кристаллических решёток типа XY от размеров ионов.

Таблица 2.1 Энергии кристаллических решеток некоторых ионных соединений.

U_0 эксп,	$\frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	U_0 эксп,	$\frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$
NaF	916	$LiCl$	840
$NaCl$	770	$NaCl$	770
$NaBr$	728	KCl	701
NaI	681	$RbCl$	682
		$CsCl$	629

2.2 Решетка $CsCl$

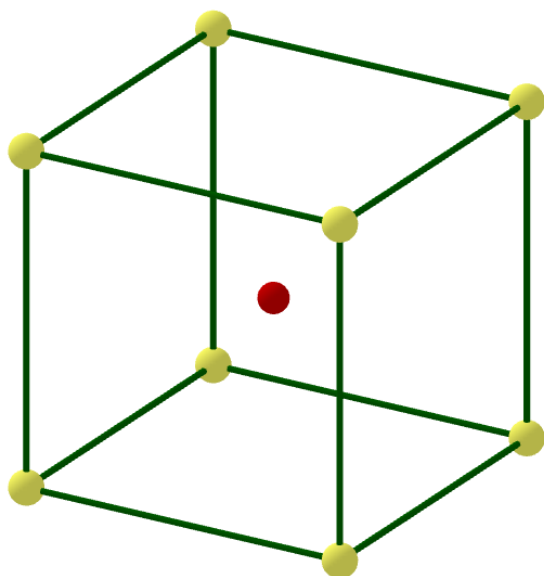


Рисунок 2.5 Кристаллическая решетка $CsCl$ желтым цветом выделены ионы хлора, а красным – цезия.

Какие вообще бывают решетки? Существует три типа решеток для состава XY . Одну мы разобрали (кубическую) на примере $NaCl$. Еще существует решетка, которую обычно рассматривают на примере $CsCl$. В этой решетке вокруг каждого атома цезия 8 атомов хлора. Все расстояния от хлора до цезия одинаковые, но упаковка совсем другая, нежели в ионе $NaCl$. На рисунке 2.5 представлено изображение кристаллической решетки $CsCl$. Для данного типа упаковки атомов существует своя константа Маделунга, которая равна 1,76267. Пользуясь уравнением 2.2 мы можем также как и для решетки $NaCl$ рассчитать энергию решетки $CsCl$.

2.3 Решетка ZnS

Третьим и последним вариантом упаковки для решеток типа XY является решетка сфалерита (или цинковой обманки) одной из кристаллических модификация ZnS . На рисунке 2.6 представлено ее изображение.

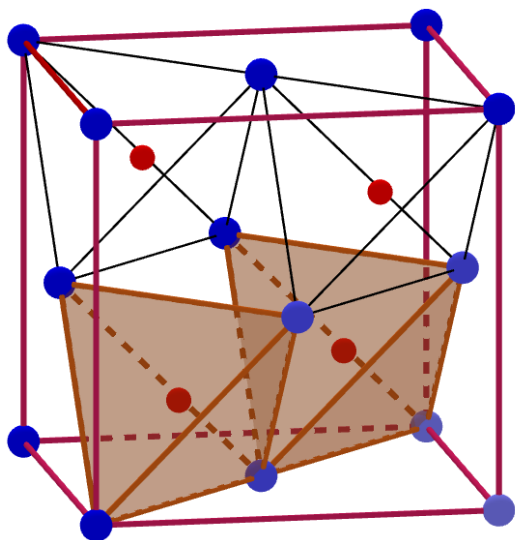


Рисунок 2.6 Кристаллическая структура цинковой обманки (ZnS) Синим цветом обозначены ионы S^{-2} , красным - Zn^{+2}

Данная структура представляет собой гранецентрированный куб, состоящий из ионов серы, в котором половина тетраэдрических пустот занято ионами цинка. Константа Маделунга для решётки цинковой обманки равна $A = 1.63806$.

Есть ли какая-либо корреляция между соотношением размеров катиона и аниона и упаковкой ионов в кристалле типа XY ? Оказывается, такая корреляция наблюдается. Ниже, в таблице 2.2, представлены интервалы соотношений радиусов и типы решеток в которых соединения предпочтительно кристаллизуются.

Таблица 2.2 Иллюстративные данные к тексту

Тип решётки	Отношение радиусов аниона к радиусу катиона
$CsCl$	$1 < \frac{r^-}{r^+} < 1.37$
$NaCl$	$1.37 < \frac{r^-}{r^+} < 2.44$
ZnS	$2.44 < \frac{r^-}{r^+} < 4.44$

2.4 Решётка типа $CaCl_2$

Рассмотрим теперь решетки типа XY_2 . К соединениям такого типа можно отнести $CaCl_2$, Al_2O_3 и т.д. Константа Маделунга для них лежат в пределах от 2.5 до 5. Заряд ионов растет, а расстояние между ними – уменьшается, значит энергия кристаллических решеток должна расти. Но есть фактор, который ее и уменьшает – это диэлектрическая постоянная (это та электронная плотность, которая находится между катионом и анионом и снижает их взаимодействие), которая в данном случае растет. Такие решетки имеют более сложное строение, чем те, которые мы рассматривали выше.

2.5 Энергия ионизации.

Вспомним цикл Борна-Габера для $NaCl$ (см. рисунок 2.4). Какая энтальпия из имеющихся самая большая? Оказывается, что ионизация натрия является одной из самых больших в этом цикле. Энергия ионизации для $NaCl$ равна примерно 500 кДж/моль. Энергия ионизации атома магния в Mg^{1+} примерно в 1,5 раза больше, чем энергия ионизации для атома натрия. А для Mg^{1+} в Mg^{2+} в три раза больше, чем для атома натрия. Чтобы оторвать еще один электрон натрия, нужно приложить в 10 раз больше энергии, чем в первом случае, т.е. примерно 5000 кДж/моль.

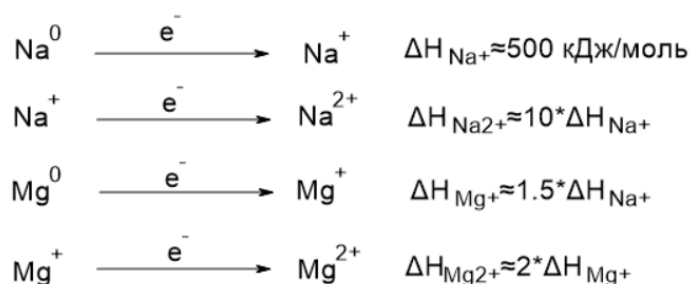
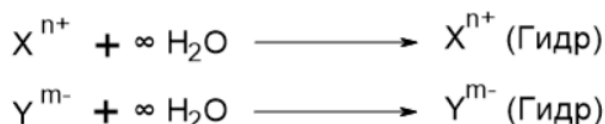


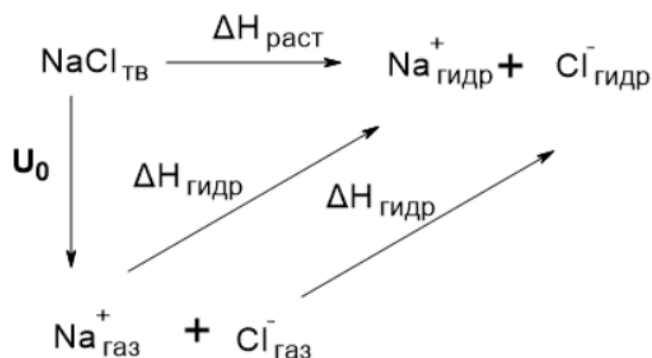
Рисунок 2.7 Уравнения ионизации атомов натрия и магния и их энергии.

2.6 Энергии сольватации ионов.

Из обычного бытового опыта мы знаем, что, например, $NaCl$ легко растворяется в воде. Следовательно, энергии гидратации достаточно для компенсации энергии кристаллической решетки. Рассмотрим ионы, которые реагируют с бесконечным количеством воды:



Эти реакцию свою энтальпию гидратации. Хотя обычно вода в таких уравнениях не пишется, мы должны понимать, что несольватированных в растворе не бывает. Запишем цикл Борна-Габера для растворения $NaCl$ в воде:



Из этого цикла может быть определена энергия гидратации ионов. В таблице 2.3 приведены величины энергии гидратации для некоторых ионов.

Из данных таблицы видно, что с увеличением размера иона уменьшается энергия гидратации, следовательно расстояние играет более существенную роль для этого процесса, чем увеличение числа сольватирующих молекул. Важно отметить при этом, что энергия сольватации магния значительно больше чем энергия сольватации соседнего по периодической таблице натрия.

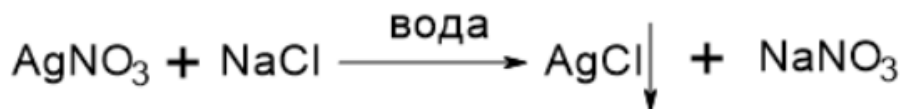
Таблица 2.3 Энергии гидратации некоторых ионов

$\Delta H_{\text{гидр}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta H_{\text{гидр}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
Li^+	520	Mg^{2+}	2100
Na^+	400	F^-	500
K^+	325	Cl^-	365
Rb^+	300	Br^-	335
NH_4^+	300	I^-	295
$N(Me)_4^+$	135	ClO_4^-	250

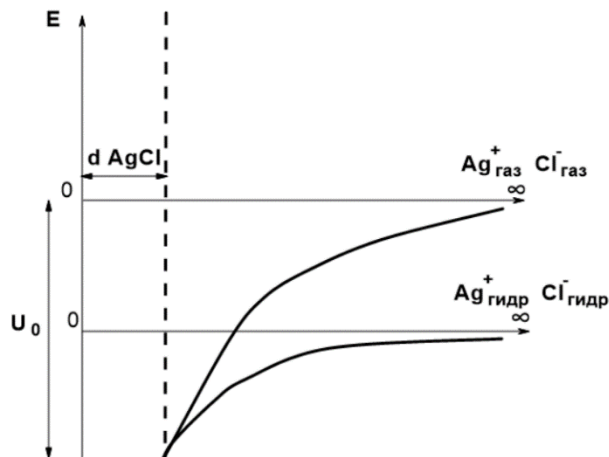
Лекция 3. Ковалентная связь: введение и метод молекулярных орбиталей

3.1 Энергии сольватации ионов (продолжение)

Рассмотрим ионную реакцию взаимодействия нитрата натрия с хлоридом натрия:



Все ионы, вступающие в реакцию сольватированы, следовательно, энергия кристаллической решетки образующегося осадка больше энергии сольватации исходных ионов.



Важно понимать, что гидратированные ионы будут находиться ниже по энергии чем «голые» ионы в газовой фазе и общий «выигрыш» в энергии при взаимодействии гидратированных ионов будет ниже. (см. Рисунок 3.1)

На рисунке 3.1 видно, что на кривых нет максимумов и минимумов. Это является следствием того, что «чистые» ионные реакция протекают безбарьерно.

Рисунок 3.1 Схематичное изображения зависимости энергии взаимодействия ионов от расстояния в газовой фазе и воде.

3.2 Температуры плавления и энергия сублимации различных кристаллических решеток.

Ниже представлены данные о температурах плавления некоторых ионных соединений

$E_{\text{субл}}$	$T_{\text{пл}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$E_{\text{субл}}$
	CaF_2 1390	MgCl_2 710	
	CaCl_2 770	CaCl_2 770	
	CaBr_2 730	SrCl_2 870	
	CaI_2 575	BaCl_2 960	
		RaCl_2 1000	

п
а
д
а
е
т
↓

 ↑
п
а
д
а
е
т

Из этих данных видно, что температуры плавления некоторых соединений не совсем «ионные». Это говорит о том, что происходит отклонение от модели жестких сфер вследствие поляризации анионов (это заметно на примере CaI_2). Поляризация ионов противоречит постулату о независимости свойств аниона и катиона. Также важно отметить, что CaI_2 возгоняется не в виде отдельных ионов, а в виде полярной молекулы.

3.3 Краун-эфиры, хелаты.

Энергия сольватации ионов в неводной среде, например, в метаноле, этаноле или простом эфире будет меньше, из-за уменьшения количества сольватирующих молекул и водородных связей. Однако, если в качестве сольватирующих молекул использовать циклические простые эфиры (краун-эфиры, см. Рисунок 3.2), то выигрыш в энергии сольватации будет несколько больше чем в случае сольватации спиртами или простыми эфирами за счет образования хелатов. Выигрыш в энергии на один хелатный цикл составляет порядка 10 ккал/моль, что является значимой величиной.

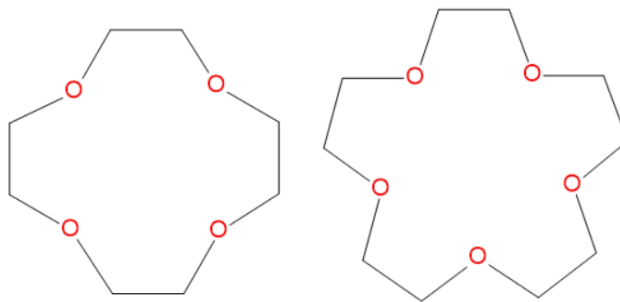
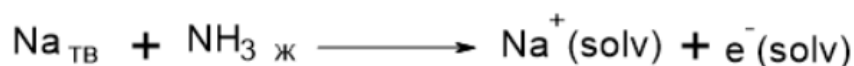


Рисунок 3.2 Краун-эфиры. Слева изображен 12-краун-4, справа 15-краун-5.

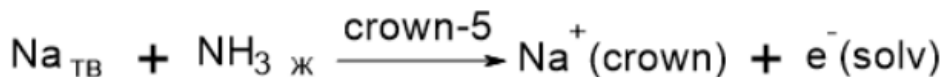
Краун-эфиры нашли большое применение. Например, для того приготовления раствора перманганата калия в бензоле используется краун-6. Интересно, что на каждый ион щелочного металла, существует свой краун-эфир, что может быть использовано для разделения смесей щелочных металлов.

3.4 Электриды I, электриды II.

Металлический натрий растворяется в жидком аммиаке, образуя синий раствор. Данный процесс можно описать следующей реакцией:



Если испарить весь аммиак, то получится просто порошок натрия. А что будет если добавить в раствор натрия в аммиаке один эквивалент краун-эфира? Оказывается, в растворе аммиака натрию выгоднее образовать комплекс с краун-эфиром (для натрия подходящим является 15-краун-5):



При удалении растворителя образуется очень интересная структура, в которой катионом является комплекс натрия и краун-эфира, а анионом электроны (см. Рисунок 3.3 слева).

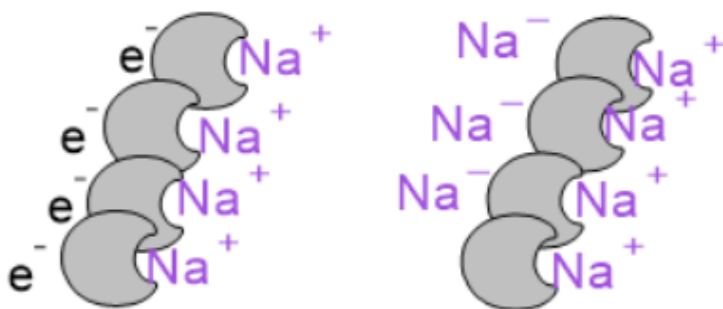


Рисунок 3.3 Слева – структура полученная при удалении аммиака их раствора с соотношением краун-эфира и натрия 1:1, справа - 0.5:1

Если к раствору натрия в жидком аммиаке добавить 0.5 эквивалента краун-эфира, а затем удалить растворитель, то получится структура, в которой катионом является тот же комплекс натрия с краун-эфиром, а в качестве аниона выступает анион натрия (см. Рисунок 3.3 справа).

3.5 Сплавы металлов.

Рассмотрим кристаллизацию расплавов смесей металлов. Вообще говоря, такие расплавы могут кристаллизоваться совершенно различными способами. Например, металлы могут кристаллизоваться совместно, образуя новую общую кристаллическую структуру или напротив отдельно, образуя вкрапления кристаллических зерен одного металла в другом. При этом возможны промежуточные случаи. Интересным примером также является образование ионной решетки из расплава золота и натрия:



3.6 Ковалентные соединения.

Ковалентные соединения мы будем выделять по следующим признакам:

- Есть возможность рассматривать **обособленные молекулы**, в которых внутримолекулярные взаимодействия в ковалентном соединении сильнее чем любые межмолекулярные.
- Молекула имеет **форму**, т.е. молекула имеет **валентные углы**.

Оказывается, что таких соединений существует много.

Существует понятие ковалентного радиуса атома. Ковалентные радиусы различных атомов приведены в специальных таблицах. За величину ковалентного радиуса принимается половина межатомного кратчайшего расстояния в молекуле или кристалле простого вещества. Например, для атома хлора ковалентный радиус равен половине длины связи в молекуле Cl_2 , а для углерода половина кратчайшего расстояния в кристалле алмаза. При этом ковалентные радиусы атомов при переходе от одной молекулы к другой часто не изменяются. Так, в молекуле CCl_4 длина связи $\text{C} - \text{Cl}$ и составляет 1.76 \AA , что полностью совпадает с суммой ковалентных радиусов атомов, взятых из справочника.

Однако, ковалентный радиус атома водорода, рассчитанный как половина длины связи в молекуле H_2 (0.37 \AA) не подошел ни к одному соединению, вследствие отсутствия внутренних электронов. Поэтому ковалентный радиус водорода, который воспроизводится с хорошей точностью пришло брать из молекулы метана ($r_{\text{ков } H_2} = 0.3 \text{ \AA}$). В таблице 3.1 справа представлены ковалентные радиусы некоторых атомов.

Таблица 3.1 Ковалентные радиусы некоторых атомов

Ковалентные радиусы \AA							
C	0.77	N	0.70	O	0.66	F	0.64
Si	1.17	P	1.10	S	1.04	Cl	0.99
Ge	1.22	As	1.21	Se	1.17	Br	1.14
Sn	1.40	Sb	1.41	Te	1.37	I	1.33

3.7 Метод молекулярных орбиталей и метод валентных связей.

Для описания ковалентных соединения существует два метода: *метод валентных связей* и *метод молекулярных орбиталей*. Метод валентных орбиталей базируется на следующем постулате:

«Движущей силой образования ковалентной химической связи является образование пар электронов»

При этом важно понимать, что спаривание электронов энергетически не выгодный процесс и, вообще говоря, этот постулат сам по себе неверен. Тем не менее, так получается, что в органической химии электроны почти всегда спариваются.

Метод молекулярных орбиталей основывается на совершенно ином постулате:

«Движущей силой образования ковалентной химической связи является делокализация электронов»

Данный постулат в отличие от предыдущего является правильным, ведь действительно при делокализации электрона происходит выигрыш в энергии.

Рассмотрим теперь недостатки метода валентных связей. Например, с помощью этого метода мы легко можем описать молекулу метана, ведь атом углерода в ней «приобрел электронную конфигурацию инертного газа», т.е. имеет 8 электронов. Однако, с помощью этого метода уже затруднительно описать молекулу PCl_5 (атом фосфора уже имеет 10 электронов). А как быть с молекулой кислорода? Ведь молекула кислорода является бирадикалом, при этом метод валентных связей не может этого ни предсказать, ни объяснить.

Напротив, в методе молекулярных орбиталей подобных проблем даже не возникает. И то что молекула кислорода является бирадикалом в этом методе возникает автоматически. Основным недостатком метода молекулярных орбиталей является его не наглядность.

С определенного момента эти два метода начинают использовать **уравнение Шредингера**. Решением этого уравнения является **волновая функция**, которая описывает состояние рассматриваемой системы (атом, молекула, электрон и т.д.).

Однако получить точное решение уравнения Шредингера для подавляющего большинства молекулярных систем практически невозможно. Поэтому используют различные приближения, в которых, например, волновая функция молекулы представляется в виде суммы ядерной волновой функции и электронной. На сегодняшний день существует большое количество подходов к решению уравнения Шредингера для молекулярных систем, однако, подробное их рассмотрение не является основной задачей курса.

Лекция 4. Метод молекулярных орбиталей

4.1 Энергия связи в молекуле водорода

Рассмотрим молекулу водорода. Представим волновую функцию молекулы как совокупность двух атомных волновых функций:

$$\varphi^I = \varphi_{A(1)}\varphi_{B(2)} \quad (4.1)$$

где φ^I – электронная волновая функция молекулы H_2 , $\varphi_{A(1)}$ и $\varphi_{B(2)}$ – волновые функции двух электронов в молекуле водорода, которые принадлежат атомам водорода, обозначенным как A и B . Индексы 1 и 2 обозначают номер электронов. Подстановка волновой функции 4.1 в уравнении Шредингера и последующее решение этого уравнения дает следующие приближения параметров молекулы: длина связи $0,94 \text{ \AA}$, энергия связи -24 кДж/моль . Если модифицировать вид волновой функции следующим образом:

$$\varphi^{II} = \varphi_{A(1)}\varphi_{B(2)} + \varphi_{A(2)}\varphi_{B(1)} \quad (4.2)$$

где волновые функции $\varphi_{A(2)}$ и $\varphi_{B(1)}$ – функции, учитывающие обмен электронами между атомами A и B , то можно получить более точное приближение расчетных параметров молекулы: длина связи $0,82 \text{ \AA}$, энергия связи -303 кДж/моль (см. Рисунок 4.1). Можно придумать множество различных приближений волновой функции различной точности. При этом важно отметить, что в выражении (4.2) для волновой функции молекулы водорода делокализация электронов усилена по сравнению с выражением (4.1). Следствием этого является большее соответствие расчетных параметров молекулы экспериментальным данным. Еще более удачным приближением волновой функции молекулы является следующая функция, в которой еще больше усилена делокализация электронов:

$$\varphi^{III} = \varphi_{A(1)}\varphi_{B(2)} + \varphi_{A(2)}\varphi_{B(1)} + \varphi_{A(2)}\varphi_{A(1)} + \varphi_{B(2)}\varphi_{B(1)} \quad (4.3)$$

4.2 Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали

Снова рассмотрим молекулу водорода. На рисунке 4.2 представлена схема на которой в виде горизонтальных черточек изображены орбитали. Крайние орбитали относятся к электронам исходных атомов и находятся на одном энергетическом уровне. При образовании молекулы водорода образуются новые орбитали, называемые молекулярными орбиталями (две центральные орбитали на рисунке 4.2).

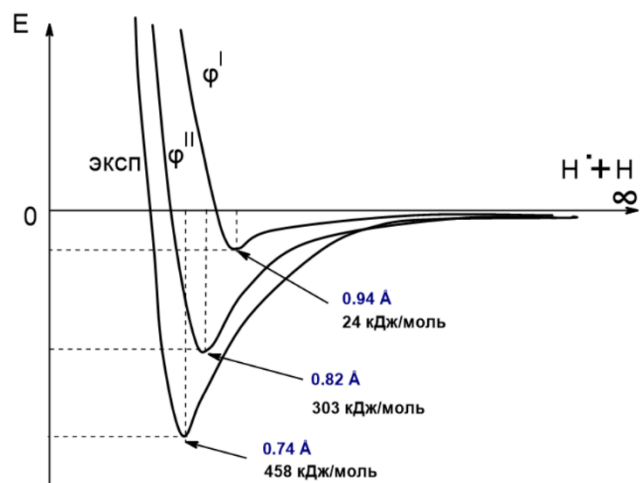


Рисунок 4.1 Схематическое сравнение экспериментальных параметров молекулы H_2 и параметров, рассчитанных с помощью различных приближений

Низшая по энергии молекулярная орбиталь (МО) называется *связывающей*, высшая — *разрыхляющей*.

Очевидно, волновые функции исходных атомов водорода одинаковы и энергии этих функций равны. На молекулярные орбитали распространяется принцип Паули, т.е. молекулярную орбиталь не может занимать больше двух электронов. Очень важно отметить, что набор энергетических состояния атома или молекулы дискретен, т.е. между любыми двух соседними орбиталями не существует никаких промежуточных состояний. Энергии МО можно рассчитать из следующего выражения:

$$E_{\pm} = \frac{E_{A_H} \pm \beta}{1 \pm S} \quad (4.4)$$

где знак "+" обозначает разрыхляющую орбиталь, знак "-" связывающую орбиталь, β — резонансный интеграл, S — интеграл перекрывания. Резонансный интеграл β на данном этапе можно рассматривать как величину взаимодействия атомов в молекуле, а интеграл перекрывания S как характеристику «внедрения» одного атома в другой. Важно понимать, что численные значения интегралов β и S гораздо меньше величины E_{A_H} . Из выражения 4.4 легко увидеть, что разрыхляющая орбиталь больше «разрыхляет», чем связывающая «связывает», т.е. $\Delta E_{\text{разрых}} > \Delta E_{\text{связ}}$.

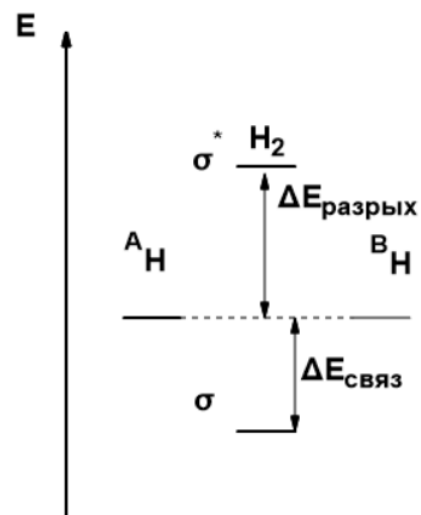
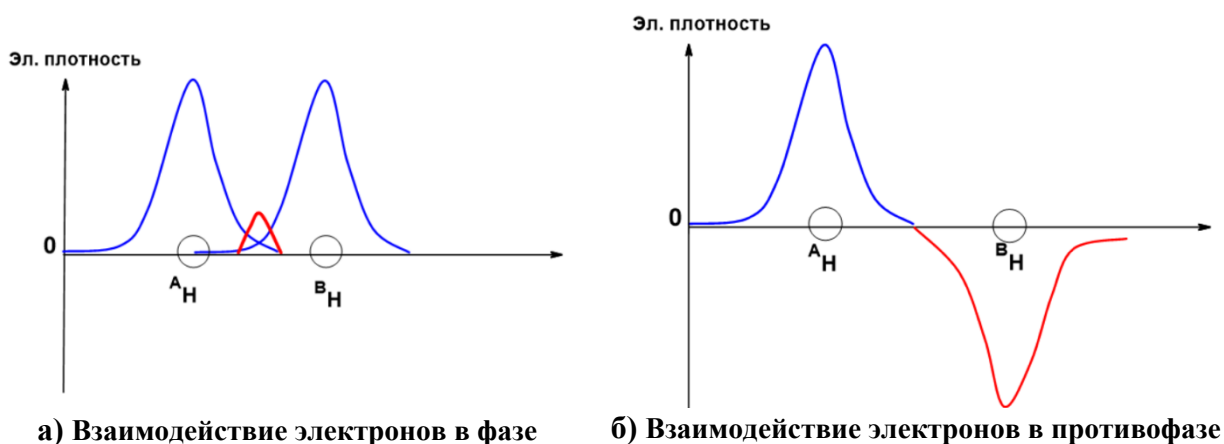


Рисунок 4.2 Схематическое изображение молекулярных орбиталей молекулы водорода и атомных орбиталей отдельных атомов.

Известно, что электрон обладает свойствами и частицы, и волны. На рисунке 4.3 изображены две возможные ситуации взаимодействия двух электронов в молекуле H_2 , в одной фазе (рисунок 4.3а) и противофазе (рисунок 4.3б). При взаимодействии электронов в одной фазе электронные плотности как бы «складываются» и происходит увеличение электронной плотности между атомами, т.е. происходит «связывание» атомов. По сути этот «сгусток» электронной плотности и является связью. Связь, в

Рисунок 4.3



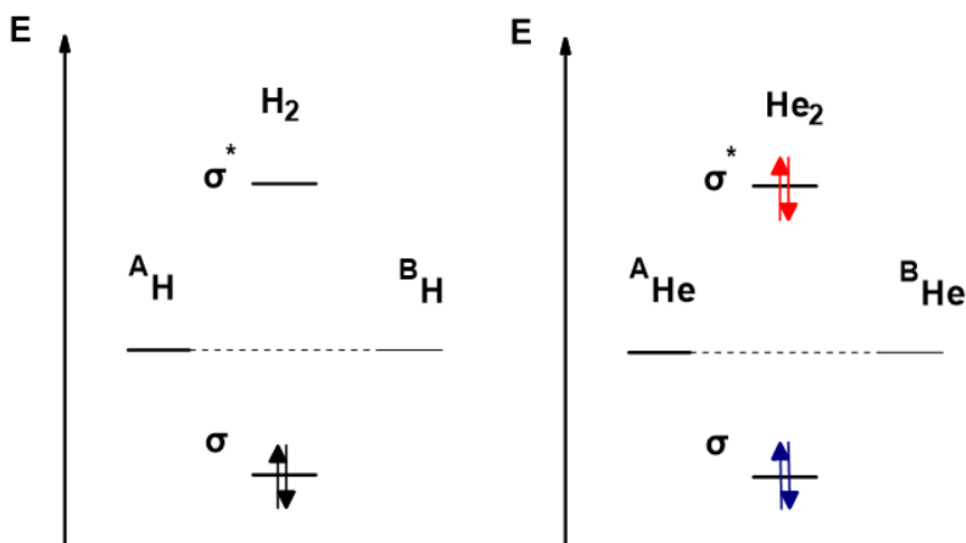
а) Взаимодействие электронов в фазе

б) Взаимодействие электронов в противофазе

которой «сгусток» электронной плотности лежит на прямой между атомами, называются σ – связью. Соответствующая орбиталь называется σ – орбиталью. Напротив, при взаимодействии электронов в противофазе происходит уменьшение электронной плотности между атомами, что соответствует разрыхляющей орбитали, которая в свою очередь обозначается как σ^* (см. Рисунок 4.2). Следует отметить, что на рисунке 4.3 максимальная электронная плотность находится прямо на ядре, чего, очевидно, быть не может.

Для гелия можно нарисовать аналогичную диаграмму молекулярных орбиталей. Однако, после заполнения МО электронами, становится ясно почему молекулы He_2 не существует: 4 электрона от двух атомов гелия заполняют и связывающую и разрыхляющую орбитали.

Рисунок 4.4 Заполненные МО молекул H_2 (слева) и He_2 (справа)



4.3 Молекулы Li_2 и Be_2

Во втором периоде помимо сферических s – орбиталей, появляются p – орбитали, которые рисуются в форме «восьмёрки». Прежде чем рассматривать простые двухатомные молекулы из атомов элементов второго периода, нужно понять величину разницы энергий $2s$ и $2p$ орбиталей. На рисунке 4.5 схематически изображено изменение разницы в энергиях между $2s$ и $2p$ орбиталями. При этом 1эВ примерно соответствует $27 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

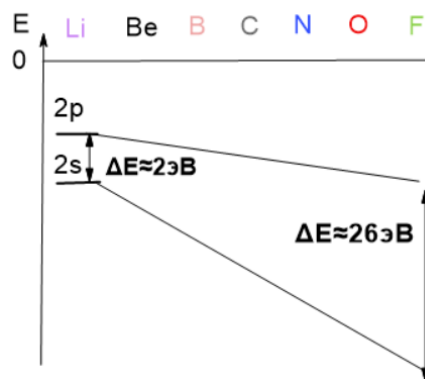


Рисунок 4.5 Изменение разницы энергий между $2s$ и $2p$ орбиталями

На рисунке 4.6 построена диаграмма МО для молекулы Li_2 . Из этой диаграммы можно предположить, что молекула Li_2 может существовать. Действительно, экспериментально установлено существование этой молекулы в газовой фазе. Длина связи в молекуле Li_2 составляет $2,67\text{\AA}$, энергия связи $-110 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Также в газовой фазе обнаружены молекулы Na_2 , K_2 и т.д.

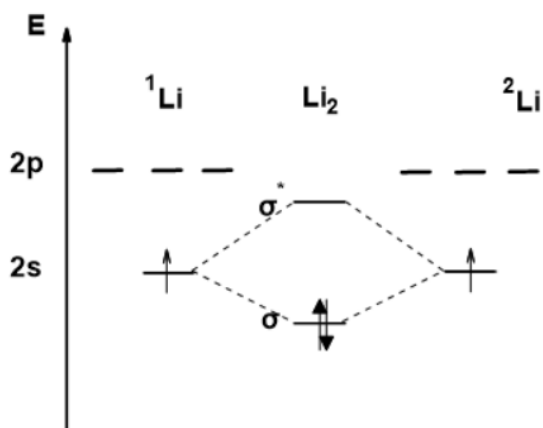


Рисунок 4.6 Диаграмма МО для молекулы Li_2

Если построить аналогичную диаграмму для молекулы бериллия, то электронами будет заполнена и разрыхляющая σ^* – орбиталь. Следовательно, этой молекулы не должно существовать, что и подтверждается экспериментальными данными.

существовать, что и подтверждается

4.4 Электронное строение двухатомных молекул

На рисунке 4.7 графически изображены s и p орбитали атомов второго периода, входящих в состав простой двух атомной молекулы. Из этого рисунка видно, что s –орбитали и p_z – орбитали перекрываются вдоль линии, соединяющей центры атомов, а p_x и p_y орбитали перпендикулярно этой линии. Ниже, на рисунке 4.8 в общем виде представлена диаграмма МО для двухатомных молекул второго периода.

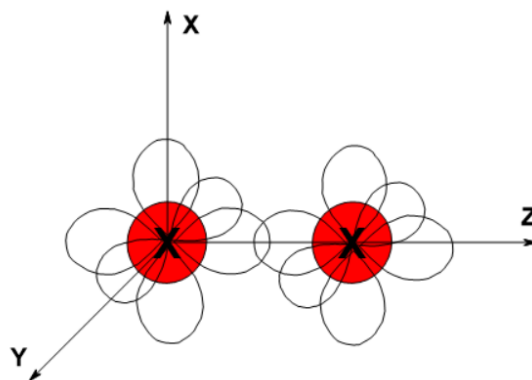


Рисунок 4.7 Изображение орбиталей в двухатомной молекуле

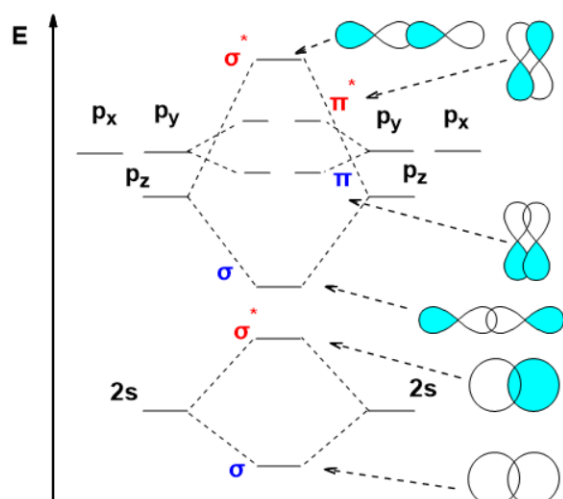


Рисунок 4.8 Образование МО двухатомной молекулы типа X_2 из элементов второго периода. Разные фазы выделены цветом.

На нем изображены ранее не встречавшиеся МО π – типа, образованные перекрыванием p_y – и p_x – орбиталей перпендикулярно прямой соединяющей центры атомов. Также как и s –орбитали, p – орбитали могут взаимодействовать в одной фазе, образуя связывающие МО так и в противофазе образуя разрыхляющие МО (см.Рисунок 4.8) Важно отметить, что при образовании π и π^* МО изменение энергии будет меньшим, чем при образовании σ и σ^* орбиталей. Также на диаграмме слева энергии всех исходных p –орбиталей равны. Орбиталь p_z стоит ниже по энергии чисто формально, только для удобства рисования.

Если заполнить полученную диаграмму МО электронами, то автоматически станет ясным почему молекула O_2 является бирадикалом, или почему в молекуле N_2 имеется тройная связь (см. Рисунок 4.9). Следует отметить, что, например, $1s$ –орбиталь атома азота лежит ниже по энергии $2s$ –орбитали на 400 эВ!

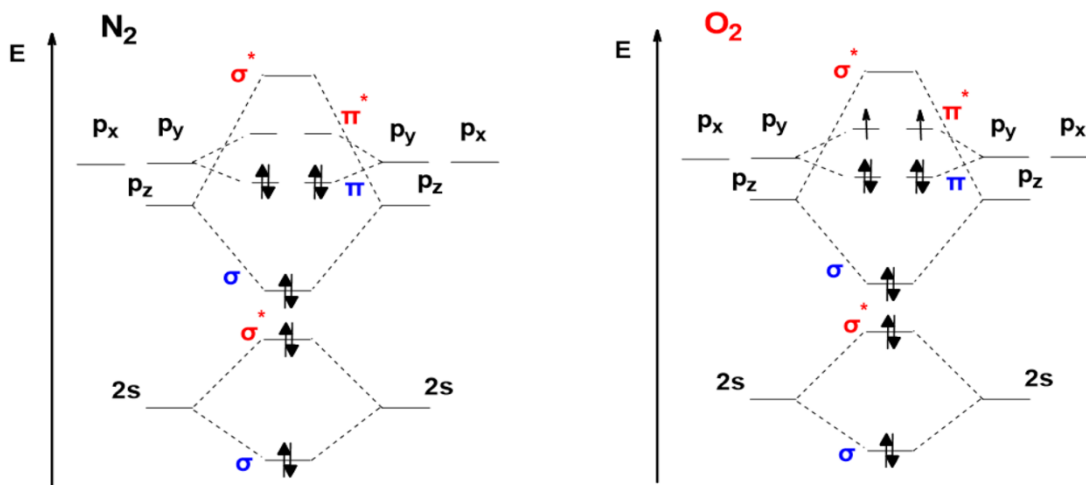
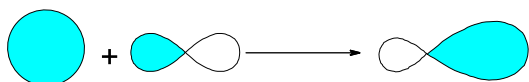


Рисунок 4.9 Заполненные электронами молекулярные орбитали азота и кислорода

4.5 Гибридизация

Очень удачной для описания свойств молекул оказалась концепция *гибридизации* атомных орбиталей (АО). Под гибридной орбиталью понимается некоторое «взаимодействие» орбиталей s и p типа с образованием новой гибридной орбитали:



Полученная гибридная орбиталь несимметрична и при перекрывании двух гибридных орбиталей «большими лопастями» энергия новых МО будет изменяться сильно, а при перекрывании «маленькими лопастями» слабо. На рисунке 4.10 изображена диаграмма МО для двух атомной молекулы аналогичная диаграмме на рисунке 4.8 за исключением того, что при построении используются гибридные sp – орбитали, полученные при «взаимодействии» $2s$ и $2p_z$ орбиталей. При этом легко заметить, что диаграммы МО на рисунках 4.8 и 4.10 совершенно аналогичны.

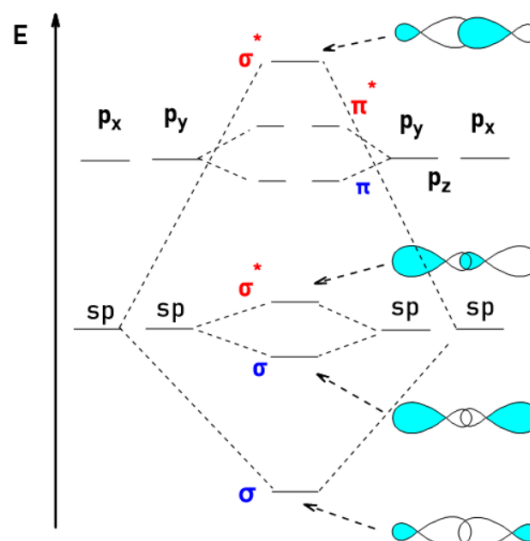


Рисунок 4.10 Образование МО двухатомной молекулы, с учетом гибридной атомных орбиталей.

Лекция 5. Электронное строение двухатомных молекул

5.1 Электронное строение молекулы F_2

На рисунке 5.1 представлено изображение заполненной электронами диаграммы МО молекулы F_2 . Из этой диаграммы видно, что энергетический выигрыш при заполнении связывающих орбиталей практически скомпенсирован проигрышем при заполнении разрыхляющих орбиталей, не скомпенсированным остается выигрыш в энергии от одной связывающей σ – орбитали. Это дает основание рисовать между атомами фтора в молекуле F_2 уже привычную химику одну черточку. При этом важно понимать, что «одна черточка» в одной молекуле и «одна черточка» в другой не эквивалентны друг другу по энергии. Например, в молекуле F_2 длина связи и энергия равны 1.41 \AA и $159 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ соответственно, а в уже рассмотренной ранее молекуле Li_2 длина и энергия связи равны 2.67 \AA и $110 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ соответственно.

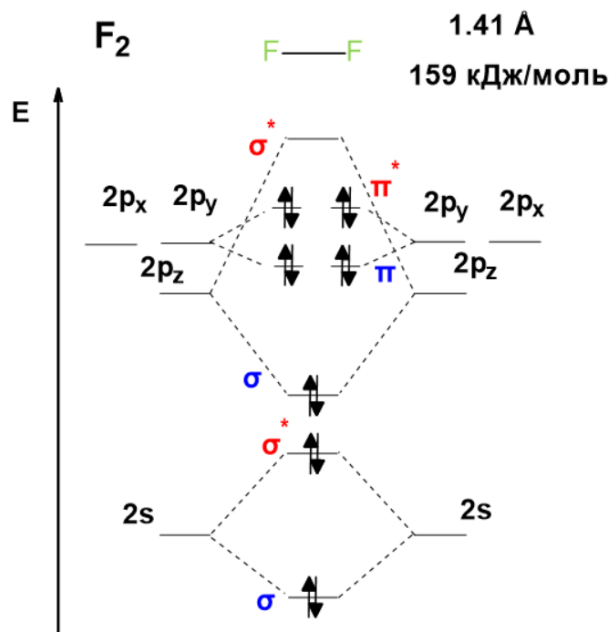


Рисунок 5.1 Диаграмма МО молекулы F_2

5.2 Электронное строение молекулы O_2

Исходя из диаграммы на рисунке 5.1 легко построить диаграмму МО для молекулы кислорода, просто убрав два электрона с разрыхляющих π^* орбиталей (см. Рисунок 5.2). При этом, конечно, разницы в энергиях между орбиталями изменятся. Из диаграммы МО на рисунке 5.2 видно, что молекула O_2 является бирадикалом. Этот факт подтверждается экспериментально. Также из рисунка 5.2 легко заметить, что некомпенсированных «связывающих взаимодействий» больше чем в молекуле F_2 . Это дает право нарисовать уже две черточки между атомами кислорода в молекуле и при этом думать, что энергия связи будет больше, чего, однако, с учетом того, что атом кислорода больше атома фтора нельзя сказать наверняка о длине связи. Тем не менее оба предположения о длине и энергии связи подтверждаются экспериментально. Длина связи в O_2 составляет 1.21 \AA , а энергия связи

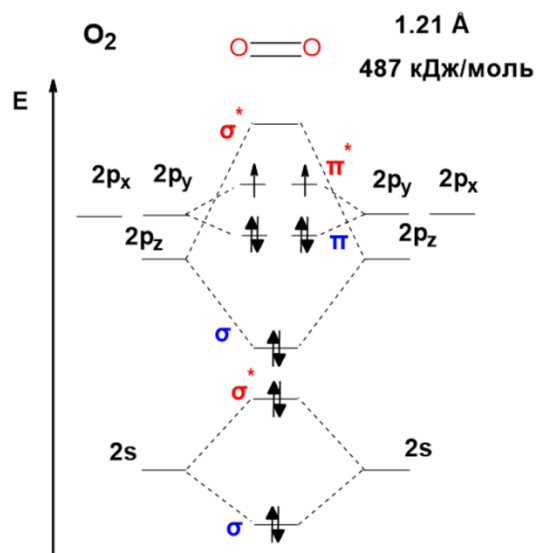


Рисунок 5.2 Диаграмма МО молекулы O_2

487 кДж/моль, т.е. связь в молекуле кислорода оказывается короче и прочнее чем в молекуле фтора.

А что будет если удалить с разрыхляющих π^* – орбиталей один электрон, или напротив добавить туда один или два электрона? Оказывается, что такие молекулярные ионы существуют. Слева в таблице 5.1 представлены длины связи таких молекулярных ионов.

Таблица 5.1 Длины связей некоторых молекулярных ионов

Длина связи	
O_2^{2-}	1.49 Å
O_2^{1-}	1.26 Å
O_2^{1+}	1.12 Å

Также на основании диаграммы МО легко видеть, что молекула кислорода будет окисляться легче чем атом кислорода.

5.3 Электронное строение молекулы N_2

На рисунке 5.3 приведена схема МО для молекулы азота. Из этой схемы видно, что три связывающие орбитали остаются не скомпенсированными, что дает право рисовать три черточки и также основание полагать, что энергия связи в молекуле будет больше, а длина связи меньше, чем в рассмотренной выше молекуле кислорода. Эти предположения опять же подтверждаются данными эксперимента: длина связи составляет 1.10 Å, а энергия связи – 945 кДж/моль. Вообще говоря, молекула азота является одной из самых прочных молекул.

Однако, как упоминалось в прошлой лекции

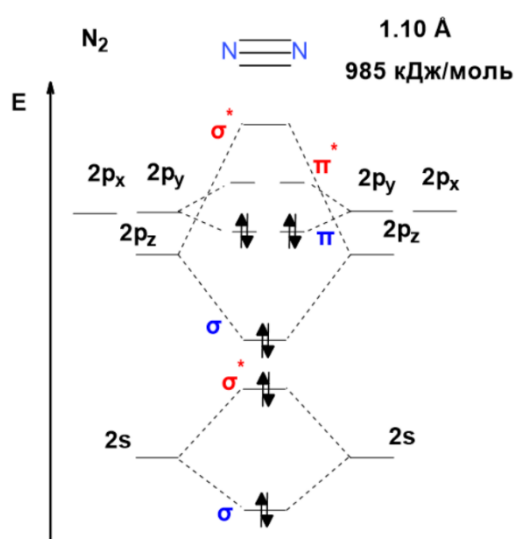


Рисунок 5.3 Схема МО молекулы N_2

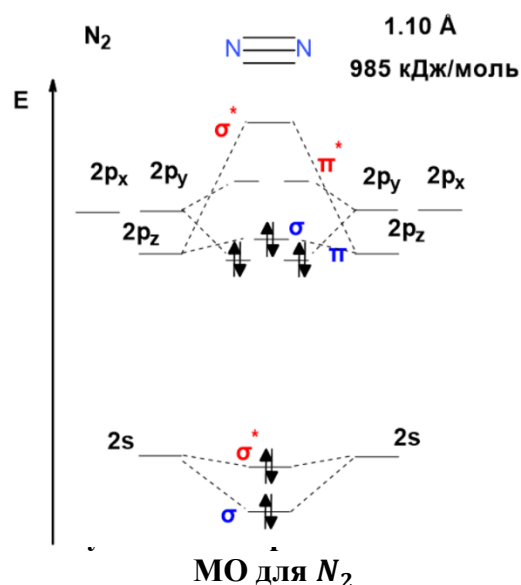


схема на рисунке 5.3 требует некоторой доработки. Низшая заполненная разрыхляющая σ^* – орбиталь и высшая заполненная связывающая σ – орбиталь лежат довольно близко по энергии и между ними происходит «расталкивание». На рисунке 5.4 представлена исправленная схема МО для молекулы азота. Детальное объяснение этого «расталкивания» орбиталей лежит вне рамок данного курса и объясняется в рамках курса квантовой химии.

А что будет легче окисляться атом азота или молекула азота?

5.4 Электронное строение молекул C_2 и B_2

В молекуле C_2 , которая существует только в газовой фазе, на два электрона меньше, чем в молекуле азота. Изображение уровней МО для этой молекулы аналогично расположению МО в молекуле азота (изменяются только энергетические «щели» между уровнями). Очевидно, что при переходе от молекулы N_2 к молекуле C_2 на одну связывающую орбиталь будет заполнено меньше, следовательно, можно предположить, что данная молекула будет менее прочной и иметь большую длину связи. На рисунке 5.5 представлена схема МО и экспериментальные значения длины и энергии связи в молекуле C_2 .

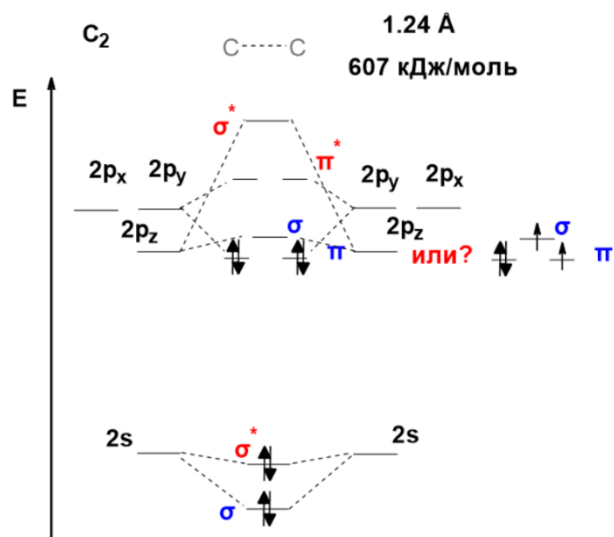


Рисунок 5.5 Схема МО и экспериментальные значения

Важно отметить, что при переходе от длины и энергии связи молекулы C_2 молекулы N_2 к молекуле C_2 удаляется два электрона, и, вообще говоря, из-за близости энергии трех высших связывающих орбиталей непонятно как заполнять эти три орбитали (спаривание электронов энергетически невыгодный процесс!). Поэтому и не ясно сколько «черточек» в этой молекуле необходимо нарисовать.

Экспериментально установлено, что существует зависящее от температуры равновесие между диамагнитной и парамагнитной формами молекулы C_2 .

А что будет с молекулой B_2 ? Метод МО легко предсказывает, что эта молекула будет являться бирадикалом и также будет менее прочной чем молекула C_2 (см. Рисунок 5.6)

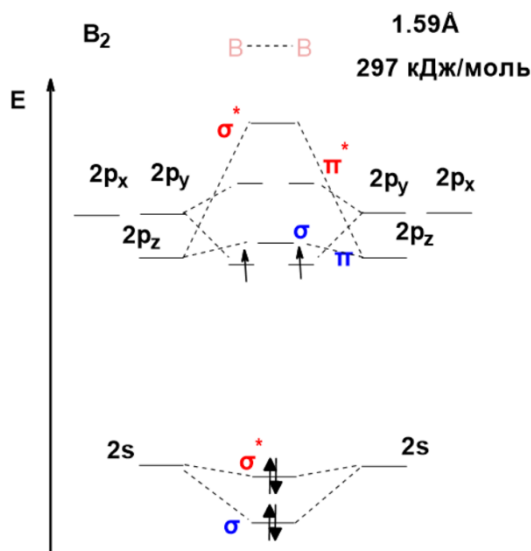


Рисунок 5.6 Схема МО и экспериментальные значения длины и энергии связи молекулы B_2

5.5 Электронная спектроскопия для химического анализа

Насколько можно «верить» методу молекулярных орбиталей? В период с 1960 по 1970 годы шведскими учеными был разработан метод ЭСХА — электронная спектроскопия для химического анализа (ESCA — electronic spectroscopy for chemical analysis), который позволяет экспериментально определять энергии определять электронную структуру атомов, от внешних до самых «глубоких» уровней. Данным методом было исследовано большое количество различных молекул, и оказалось, что данные квантово-химических расчетов (энергия и заселенность уровня) и данные полученные методом ЭСХА практически совпадают. Это дает основание доверять квантово-химическим расчетам.

5.6 Электронная структура молекулы CH_4

На рисунке 5.7 представлена схема МО молекулы CH_4 . Ясно, что орбитали углерода будут лежать по энергии немного ниже орбиталей водорода. При этом важно подчеркнуть, что внешние электронные уровни атомов лежат примерно в одном и том же диапазоне, то есть валентные электронные уровни, например, атома кремния будут примерно лежать в том же энергетическом диапазоне что и уровни углерода. Все четыре $1s$ —орбитали водорода расположены по тетраэдру вокруг $2s$ —орбитали углерода и перекрываются с этой орбиталью, образуя при этом две молекулярные орбитали (разрыхляющие МО на схеме не обозначены).

Аналогично все $1s$ —орбитали водорода взаимодействуют со всеми $2p$ —орбиталями углерода, образуя связывающие МО.

Диаграмму МО, аналогичную диаграмме на рисунке 5.7 можно получить из квантово-химических расчетом или с помощью метода ЭСХА. Из этих данных полученных этими методами следует, что никакого смешивания орбиталей не происходит, т.е. гибридизации нет.

Из рисунка 5.7 также видно, что величины выигрыша в энергии при образовании молекулы составляют единицы эВ. Эти относительно небольшие выигрыши в энергии дают возможность говорить об атомах в молекуле, т.е. о том, что атомы в значительной степени «сохраняют себя» при образовании молекулы.

Также необходимо отметить, что энергетическая щель между образованными МО составляет порядка 10 эВ.

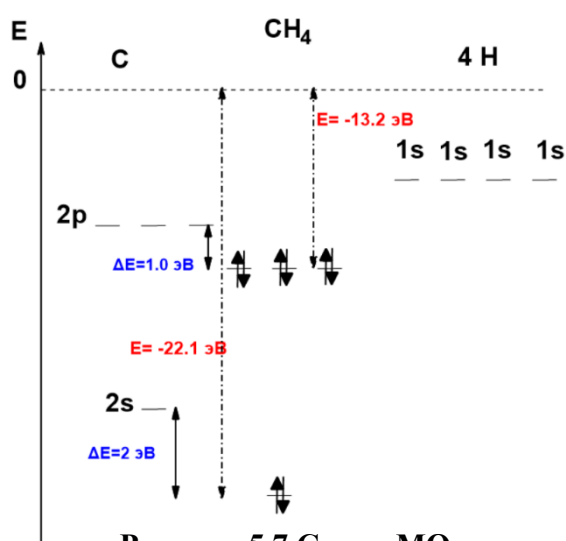


Рисунок 5.7 Схема МО молекулы CH_4 (разрыхляющие орбитали не обозначены).

Лекция 6. Орбитально-дефицитные электронно-избыточные соединения

6.1 Электронное строение плоской молекулы аммиака

В прошлых лекциях были отмечены недостатки метода валентных связей. В частности, с помощью данного метода трудно объяснить нарушение правила инертного газа в молекуле PCl_5 . Кажется логичным, для дальнейшего построения МО таких молекул как PCl_5 рассмотреть схему МО плоской молекулы аммиака. Конечно, плоской молекулы NH_3 не существует (реальная молекула аммиака имеет пирамидальную форму). Однако, квантово-химические расчеты позволяют оценить энергии орбиталей такой «виртуальной» молекулы.

На рисунке 6.1 построена схема МО молекулы NH_3 . Орбитали азота лежат по энергии ниже чем орбитали водорода, как следствие большей электроотрицательности азота. Очевидно, что все три $1s$ –орбитали от трех водородов будут перекрываться с $2s$ –орбиталью азота. При этом образуются связывающая и разрыхляющая молекулярные орбитали. Также с $1s$ –орбиталями водорода будут взаимодействовать две из трех $2p$ – орбиталей азота. Третья $2p$ – орбиталь будет также перекрываться с $1s$ –орбиталями водорода, но в силу того, что молекула плоская суммарный интеграл перекрывания будет равен нулю, и эта орбиталь перейдет в молекулу без изменений.

Также на рисунке 6.1 представлены расчетные данные по энергиям орбиталей.

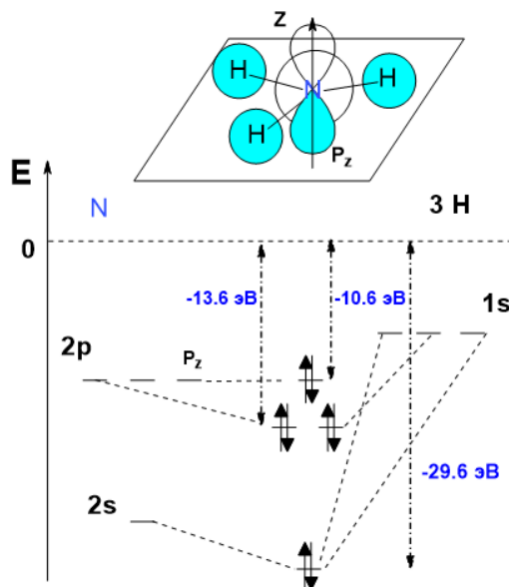


Рисунок 6.1 Диаграмма МО плоской молекулы NH_3 (разрыхляющие орбитали не обозначены).

6.2 Электронное строение молекулы аммиака

Перейдем теперь к рассмотрению реальной молекулы аммиака. При переходе к пирамидальной геометрии перекрывание $2s$ – орбиталей азота и $1s$ –орбиталей водорода значительно не изменится и можно предположить, что положение нижней связывающей МО также не изменится. При этом перекрывание между $1s$ орбиталями и $2p_z$ – орбиталью азота увеличится в сравнении с плоской молекулой, а перекрывание между остальными $2p$ орбиталями азота и $1s$ –орбиталями водорода, напротив, уменьшится. Это приводит к сближению трех высших заполненных молекулярных орбиталей. На рисунке 6.2 изображена диаграмма МО пирамидальной молекулы аммиака. На этой диаграмме также отражены энергии молекулярных орбиталей. Легко заметить, что положение нижней заполненной связывающей орбитали не изменилось, а

высшие связывающие молекулярные орбитали немного сблизились в сравнении с плоской молекулой аммиака.

Важно отметить, что при построении схем МО ключевую роль играет знание, или хотя бы предположение о симметрии рассматриваемой молекулы.

Далее после рассмотрения МО плоского и пирамидального аммиака можно приступить к построению МО таких соединений как PCl_5 , $K^+[HF_2]^-$, $[SiF_6]^{2-}$ и т.д. Во всех этих соединениях нарушается правило инертного газа.

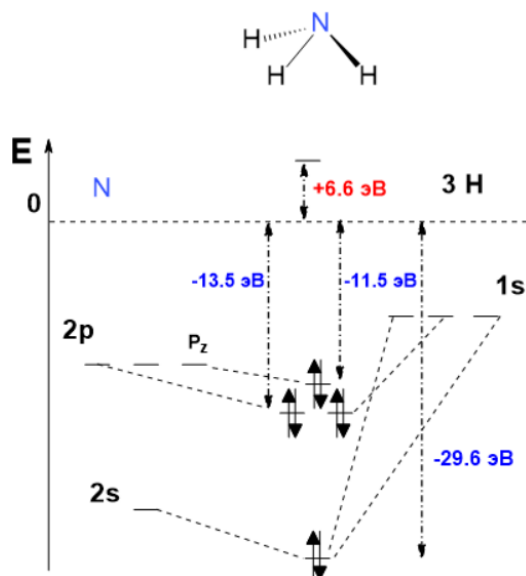


Рисунок 6.2 Диаграмма МО молекулы аммиака

6.3 Электронное строение молекулы PCl_5 . Орбитально-дефицитные электронно-избыточные соединения.

Молекула PCl_5 представляет собой тригональную бипирамиду. Как неоднократно упоминалось ранее вокруг атома фосфора в этой молекуле находится 10 электронов, т.е. на два электрона больше чем в оболочке инертного газа. Попробуем объяснить это с помощью метода молекулярных орбиталей.

Прежде необходимо отметить, что часто встречающееся объяснение строения молекулы PCl_5 sp^3d – гибридизацией орбиталей фосфора не выдерживает никакой критики с энергетической точки зрения, т.к. $3d$ уровень находится по энергии слишком «высоко» (даже выше чем $4s$ уровень).

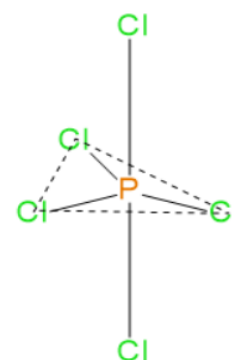


Рисунок 6.3 Строение молекулы PCl_5

Из знания геометрии молекулы (см. Рисунок 6.3) легко видеть, что атомы хлора в вершинах бипирамиды (аксиальные атомы хлора) и в основании бипирамиды (экваториальные атомы) не эквивалентны друг другу. Различаются как валентные углы, так и длины связей. При этом экваториальные атомы могут переходить в аксиальные и наоборот, вследствие колебаний атомов.

Нетрудно заметить, что экваториальный фрагмент молекулы PCl_5 имеет такое же строение, как и молекула плоского аммиака, поэтому с уверенностью можно полагать, что схема МО для экваториального фрагмента PCl_5 будет аналогична схеме МО для плоского аммиака. При этом у атома фосфора остается всего одна незадействованная орбиталь $2p$ – орбиталь и два валентных электрона.

Построим теперь упрощённую схему МО отбросив из нее молекулярные орбитали принадлежащие экваториальному фрагменту.

Для трех атомных p -орбиталей, расположенных на одной прямой, возможно три варианта перекрывания. Это дает три новые молекулярных орбитали: связывающую, разрыхляющую и, не встречающаяся нам ранее, несвязывающую молекулярную орбиталь.

У атома фосфора в PCl_5 недостаточно орбиталей (их всего четыре), поэтому PCl_5 и подобные ему соединения называются *орбитальнодефицитными электроноизбыточными*.

Рисунок 6.4 Упрощенная схема МО молекулы PCl_5

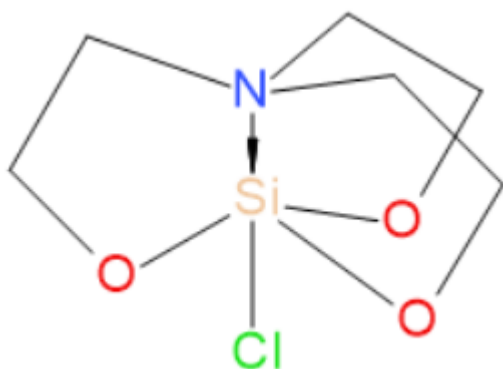
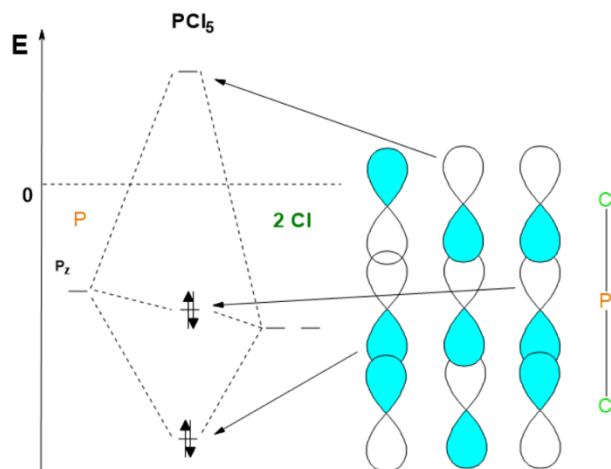
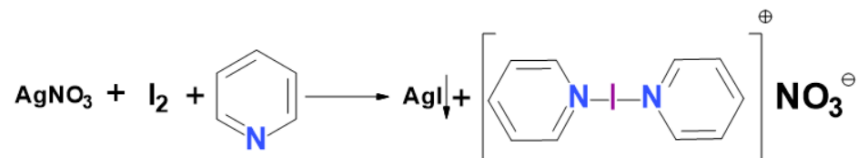


Рисунок 6.5 Изображение молекулы силотрана – первого препарата против облысения

Аналогично, с позиций метода МО можно объяснить строение таких соединений как $K^+[HF_2]^-$, $[SiF_6]^{2-}$ и даже соединения изображенного на рисунке 6.5, относящиеся к классу веществ называемых атранами. В соединении представленного на рисунке 6.5 атом кремния имеет 10 электронов в окружении.

Очень интересным является один из продуктов реакции взаимодействия нитрата серебра в пиридине с йодом:



Ионное соединение с йодом также является орбитальнодефицитным электроноизбыточным.

Лекция 7. Строение соединений бора и алюминия

Между соединениями второго и третьего периода имеется очень сильное изменение в свойствах. Сравним далее некоторые соединения бора и алюминия с помощью метода молекулярных орбиталей.

7.1 Геометрия и свойства соединений бора

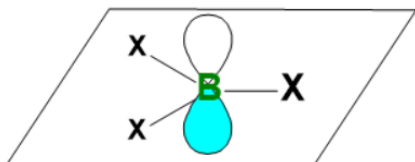
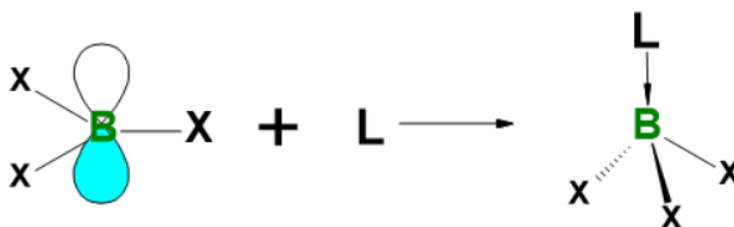


Рисунок 7.1 Схематическое изображение соединений бора типа BX_3

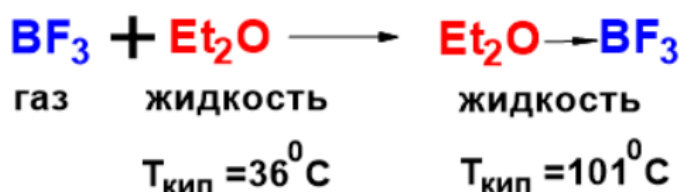
Рассмотрим соединения бора типа BX_3 . Почти все соединения данного типа являются плоскими и также мономерны (в отличие от аналогичных соединений алюминия или BH_3). Нетрудно посчитать, что вокруг атома бора находится 6 электронов т.е. снова нарушается правило восьми электронов. При этом одна p -орбиталь остается пустой. Молекулы такого типа называются *электронно-дефицитными орбитально-избыточными*. Важно отметить, что между $2p$ -орбиталью атома бора и орбиталями атомов его окружения возможны дополнительные взаимодействия, разной степени величины. Интересно, что также можно создавать соединения типа $B(XYZ)$, т.е. соединения в котором все заместители различны.

Важным свойством рассматриваемых соединений бора является способность взаимодействовать с *лигандами*. Под *лигандом* при этом понимается молекула способная предоставить хотя бы одну пару электронов. К лигандам можно отнести, например, воду, различные простые эфиры, сульфиды, амины и т.д. При взаимодействии BX_3 и лигандом всегда образуется тетраэдрическая структура:



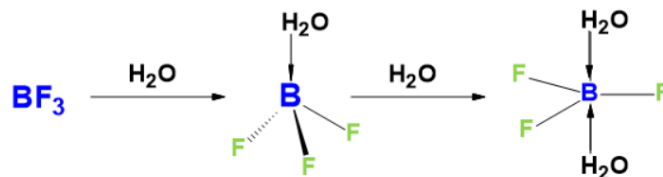
Таким образом, добавление лиганда ликвидирует электронодефицитность молекулы и также изменяет геометрию окружения атома бора.

Рассмотрим теперь реакцию взаимодействия BF_3 с диэтиловым эфиром:



Трифторид бора является газом при нормальных условиях, диэтиловый эфир является легкокипящей жидкостью, а продукт их реакции является жидкостью с температурой кипения 101°C , которую к тому же можно перегнать. Сама реакция необратима и диэтиловый эфир из молекулы можно удалить только реакцией с другим лигандом.

BF_3 будет также реагировать с водой. При этом в зависимости от количества добавленной воды можно получить два разных соединения, каждое из которых можно выделить в индивидуальном виде:



По сути в этой реакции осуществляется переход от электронно-дефицитного орбитально-избыточного соединения к электронно-избыточному орбитально-дефицитному соединению. Важно отметить, что для проведения этой реакции необходимо добавлять рассчитанное количество воды, так как BF_3 подвергается гидролизу.

При взаимодействии фторида бора с NaF получится борфторид натрия:



Анион полученной соли при этом будет иметь пирамидальную геометрию.

На рисунке 7.2 представлена реакция взаимодействия BF_3 с фторангидридом уксусной кислоты. Из этого рисунка видно, что в результате реакции получается смесь веществ, которые к тому же находятся в динамическом равновесии между собой. Подобных реакций в химии существует бесчисленное множество.

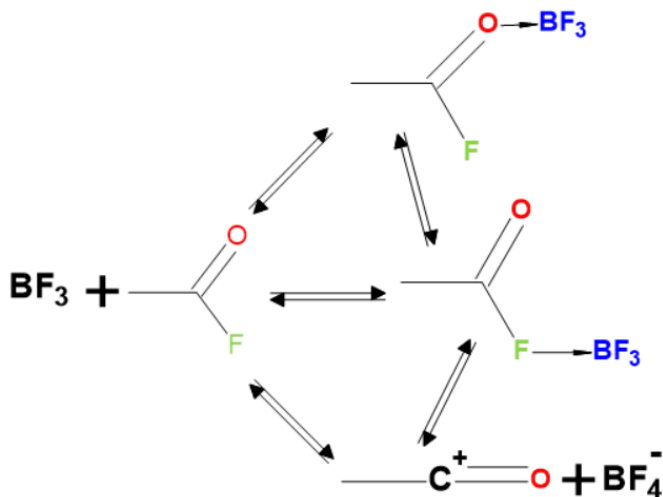


Рисунок 7.2 Реакция взаимодействия трифторида бора с фторангидридом уксусной кислоты.

7.2 Геометрия и свойства соединений алюминия

Свойства соединений алюминия типа AlX_3 значительно отличаются от свойств аналогичных соединений бора, вследствие значительного отличия в размере и электроотрицательности. Так, например, из-за большей полярности связи $Al - X$ далеко не всегда можно получить соединения типа $Al(XYZ)$. Также важно подчеркнуть, что практически все соединения алюминия, рассматриваемого в данном разделе типа являются димерами.

В таблице 7.1 представлены энергии димеризации некоторых соединений алюминия. Данные соединения могут, как и соединения бора реагировать с различными лигандами. Например, при действии на $(Et_3Al)_2$ таким веществом как $EtLi$ получится ионное соединение $Li^+[AlEt_4]^-$, т.е. возможен переход к мономерным молекулам.

Таблица 7.1 Энергии димеризации некоторых соединений алюминия

Энергия димеризации	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
$(Me_3Al)_2$	82
$(Et_3Al)_2$	71
$(n-Pr_3Al)_2$	61
$[Me_2Al(OEt)]_2$	120

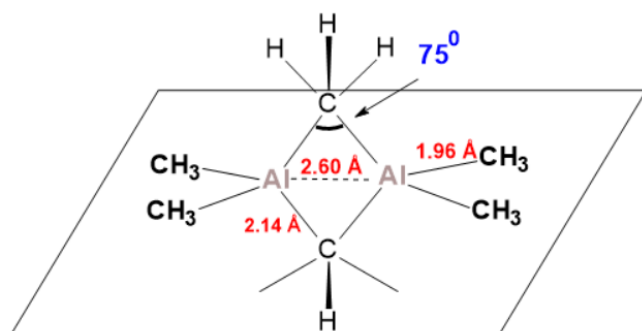


Рисунок 7.3 Структура молекулы $(Me_3Al)_2$

На рисунке 7.3 представлена структура триметилалюминия. Атомы алюминия и четыре из шести метильных групп лежат в одной плоскости, а две оставшиеся метильные группы находятся на прямой перпендикулярной этой плоскости. При этом атомы алюминия имеют тетраэдрическую

Методом ядерного магнитного резонанса при низких температурах можно «увидеть», что в молекуле имеется два типа метильных групп, однако, при повышении температуры это различие исчезает. Из этого можно сделать вывод, что молекула динамичная и две ее половины вращаются относительно друг друга.

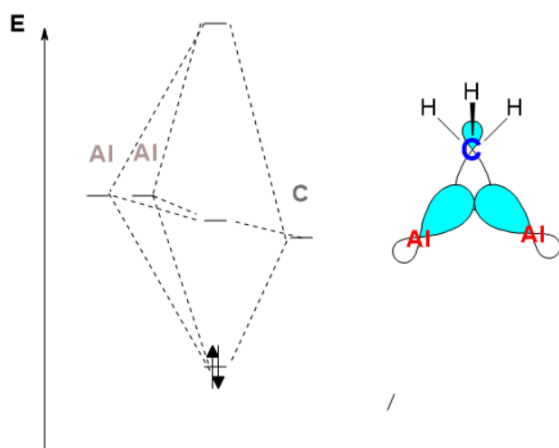


Рисунок 7.4 Диаграмма МО фрагмента молекулы $(Et_3Al)_2$

Для построения диаграммы МО молекулы $(Et_3Al)_2$ необходимо сделать некоторые допущения. Будем считать, что между метильными группами в плоскости и атомами алюминия существуют обычные двухэлектронные двухцентровые связи. При этом на эти связи каждый атом алюминия тратит два из трех своих валентных электронов. Будем также полагать, что атомы алюминия и атомы углерода, лежащие вне плоскости, будут находиться в состоянии sp^3 гибридизации и у каждого из них останется только по одному электрону на образование связей.

Также из соображений симметрии можно предположить, что верхняя и нижняя половины молекулы независимы, и рассматривать только, к примеру, верхнюю ее часть. На рисунке 7.4 изображена диаграмма МО этого фрагмента молекулы. На этой диаграмме изображено три МО орбитали: связывающая,

несвязывающая и разрыхляющая, образованные из трех АО исходных атомов. Вообще говоря, связь $Al - C - Al$ является трехцентровой двухэлектронной. А так как три атома удерживаются двумя электронами, то эта связь оказывается слабее, чем простая двухцентровая двухэлектронная связь.

Рассмотрим теперь молекулу $[Me_2Al(OEt)]_2$. Эта молекула имеет геометрию аналогичную $(Me_3Al)_2$ (см. Рисунок 7.5). Однако, стоит отметить, что в этой молекуле уже нет никакой динамики т.е. в ней нет никакого вращения. Очень интересным является тот факт, что этот димер прочнее, чем рассмотренное ранее соединение, а расстояние $Al - Al$ больше.

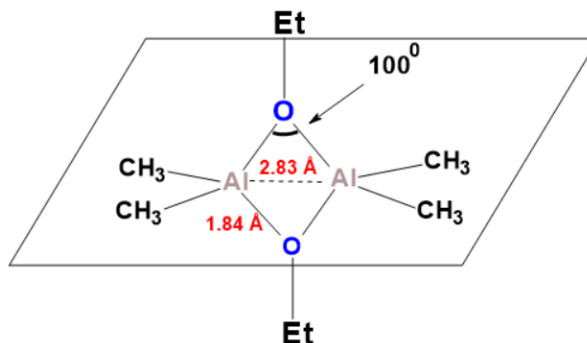


Рисунок 7.5 Структура молекулы $[Me_2Al(OEt)]_2$

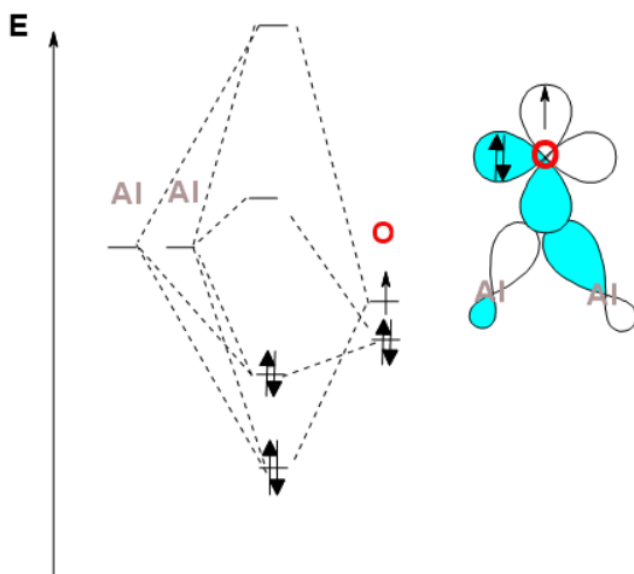


Рисунок 7.6 Схема МО фрагмента молекулы $[Me_2Al(OEt)]_2$

Попробуем объяснить эти особенности с помощью метода МО. Пусть, как и в предыдущем случае атомы алюминия будут находиться в состоянии sp^3 -гибридизации. У молекулы кислорода имеется две $2p$ -орбитали, на одной из которых находится два электрона, на другой — один. На рисунке 7.6 слева представлен фрагмент МО молекулы $[Me_2Al(OEt)]_2$. $2p$ -Орбиталь кислорода с двумя электронами может дополнительно взаимодействовать с гибридными орбиталями алюминия. Вследствие этого возникает дополнительная МО, которую занимает пара электронов кислорода. Это и является причиной большей энергии

димеризации этой молекулы, чем в молекуле. При этом важно отметить, что $2p$ -орбиталь кислорода с двумя электронами для всей молекулы является связывающей, а для взаимодействия атомов алюминия разрыхляющей. Это является причиной увеличенного расстояния $Al - Al$.

Читателю предлагается самостоятельно и очень внимательно проанализировать взаимодействие орбиталей атомов алюминия и кислорода.

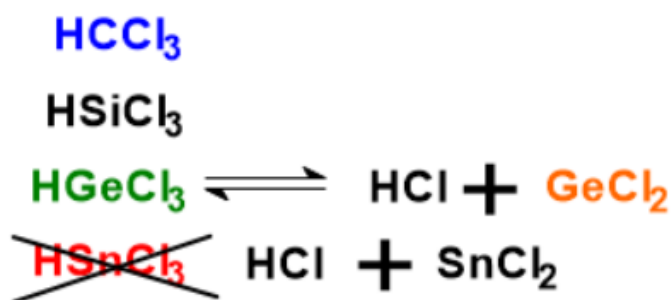
Лекция 8. Элементы четвертой группы: строение и синтез

При переходе от соединений второго к соединениям третьего периода происходят грандиозные изменения в структуре и свойствах, образуемых ими соединений. К примеру, невозможно добиться такого же разнообразия соединений на основе кремния как в случае соединений углерода, на основе которого существует огромная органическая химия. Хотя, все-таки некоторое сходство в структуре и свойствах некоторых соединений второй и третьей группы наблюдается.

8.1 Соединения элементов четвертой группы

В 1771 был синтезирован SiF_4 – первое полученное человеком соединение кремния, а уже в 1863 Фриделем и Крафтсем было получено первое кремнийорганическое соединение $Si(C_2H_5)_4$. Кремнийорганические соединения нашли большое практическое применение.

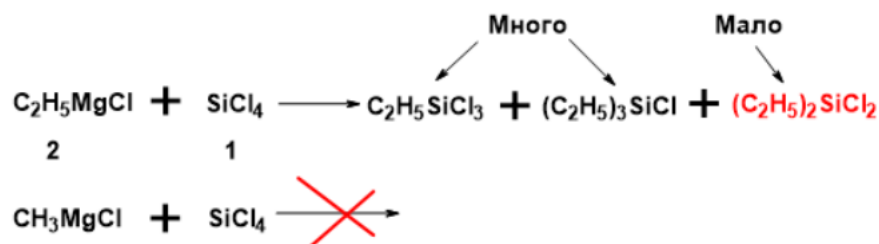
Рассмотрим устойчивость молекул, аналогов хлороформа, образованных элементами четвертой группы. При движении вниз по группе их устойчивость падает. $HCCl_3$ и $HSiCl_3$ являются устойчивыми соединениями, в то время как $HGeCl_3$ находится в равновесии с $GeCl_2$, а $HSnCl_3$ вообще не существует:



Важно заметить, что при движении вниз по группе растет устойчивость двухвалентного состояния.

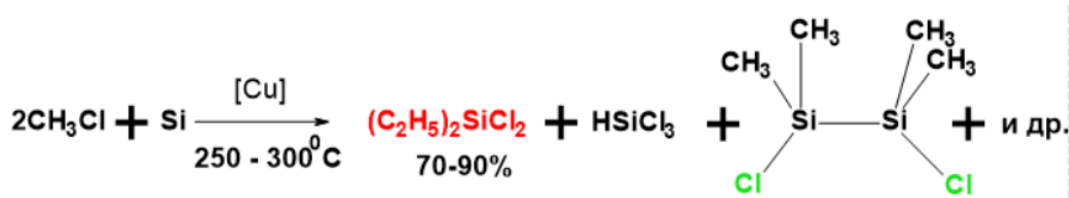
8.2 Синтез базовых соединений кремния

Одни из базовых соединений кремния, которые используются как исходные в производстве и исследованиях являются вещества типа R_xSiCl_{4-x} , где в качестве заместителя могут использоваться различного рода алкильные и арильные заместители. Привлекательный на первый взгляд подход к их синтезу из $SiCl_4$ и $EtMgCl$ не является целесообразным, так как количество и тип вводимых заместителей в молекулу ограничено. Например, реакция между $EtMgCl$ и $SiCl_4$ возможна, а реакция между $MeMgCl$ и $SiCl_4$ уже не протекает:



Также у данного метода существует множество недостатков, делающих невозможным его промышленное использование, а именно инертная атмосфера и высокая чистота исходных соединений.

Другим подходом синтезу исходных соединений кремния является разработанный в начале 20 века метод Рохова-Петноуда. Метода основан на реакции между CH_3Cl и аморфным кремнием в присутствии катализатора на основе меди при повышенной температуре и давлении:



Помимо основного продукта $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$ получается большое количество различных соединений кремния: силохлороформ, различные дисиланы и т.д. После синтеза продукты данной реакции подвергаются ректификации и затем предлагаются на рынке. Преимуществом данной реакции также является возможность варьирования состава продуктов путем изменения состава катализатора. Например, добавление в катализатор натрия или магния позволяет уменьшать количество хлора в продуктах реакции.

К основным недостаткам метода можно отнести высокую пожароопасность такого производства.

8.3 Синтез базовых соединений олова

Рассмотрим теперь подходы, используемые в синтезе базовых соединений олова. Также как и в случае кремния большинство синтезируемых соединений олова содержит связь $\text{Sn} - \text{C}$ т.е. являются оловоорганическими. Метод Рохова-Петноуда по многим причинам не подходит для синтеза соединений олова, поэтому исходным соединением для их производства является SnCl_4 . На начальном этапе SnCl_4 подвергают действию избытка (более четырех эквивалентов) реактива Гриньяра — RMgCl . В результате этой реакции с очень высоким выходом получается R_4Sn , который в дальнейшем опять действуют необходимым количеством SnCl_4 и получают соединение $\text{R}_x\text{SnCl}_{4-x}$ нужного типа. Полученные таким путем базовые соединения можно использовать в различных реакция нуклеофильного замещения с различными анионами, в реакциях восстановления или в реакция со всевозможными лигандами и т.д. При взаимодействии с лигандами образуются орбитально-дефицитные электронно-избыточные соединения. Также важно отметить, что существует возможность получать соединения со связями $\text{Sn} - \text{Sn}$, $\text{Sn} - \text{Ge}$ и $\text{Sn} - \text{Si}$. На рисунке 8.1 приведена схема синтеза исходных соединений олова.

При движении вниз от углерода к свинцу энергия связи $\text{Э} - \text{Э}$ между элементами сильно падает. Вследствие этого соединения со связью $\text{Sn} - \text{Sn}$ легко диссоциируют с образованием радикалов.

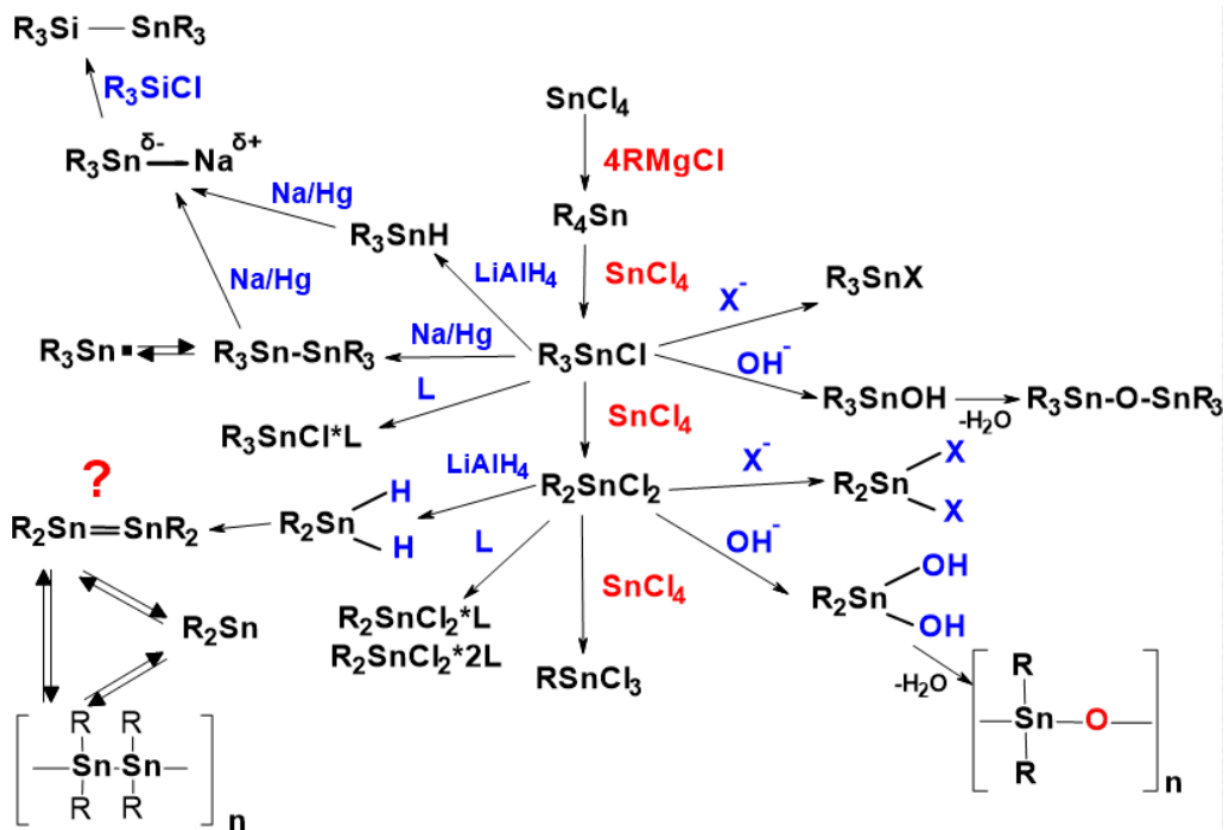


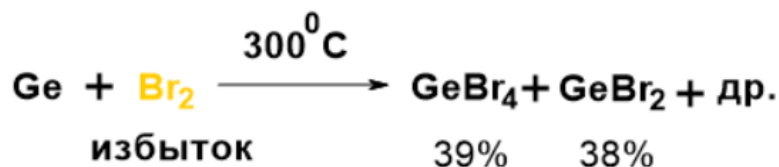
Рисунок 8.1 Схема получения базовых соединений олова

А возможно ли образование элементами четвертой группы аналогов кетоном? Эксперимент показывает, что ни для кремния, ни для германия, ни для олова такие соединения не известны. При попытке получить такие кетоны образуются полимеры.

Следует подчеркнуть, что для соединений типа R_xXCl_{4-x} , где X — это Si или Ge , возможны те же реакция, что и для аналогичных соединений олова. Будут отличаться только пути получения ключевых соединений типа R_xXCl_{4-x} .

8.4 Свойства соединений германия

Рассмотрим реакция германия в избытке брома. В результате этой реакции несмотря на избыток брома получается смесь, основными компонентами которой являются $GeBr_2$ и $GeBr_4$. Причем их образуется равное количество:



Из этого можно сделать вывод, что двух- и четырехвалентные состояния германия имеют примерно одинаковую устойчивость.

Важно отметить, что $GeBr_2$ может реагировать с различными лигандами, например, с пиридином. Подробно эта реакция будет рассмотрена в следующей лекции.

Лекция 9. Кремний-органическая химия. Карбены, карбеноиды

9.1 Энергии и длина одинарных связей типа Э – Э элементов IV группы.

Строение радикалов.

Все элементы четвертой группы способны образовывать одинарные связи типа Э – Э. В таблице 9.1 представлены данные о длинах и энергиях таких связей. При движении вниз по группе размеры атомов растут, что влечет за собой закономерное увеличение длин и уменьшение энергий связей. Данное обстоятельство, очевидно, влечет за собой увеличение вероятности образования радикалов.

Таблица 9.1 Энергии и длины связей типа Э – Э для элементов четвертой группы

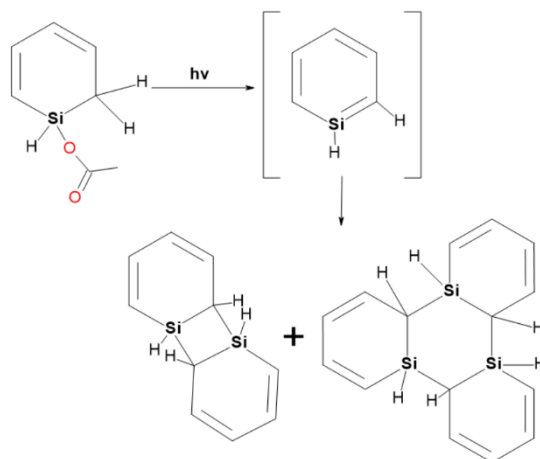
Тип связи	Длина, Å	Энергия, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
C – C	1.54	83
Si – Si	2.35	42
Ge – Ge	2.40	40
Sn – Sn	2.78	38
Pb – Pb	2.89	33

Также важно обратить внимание на резкое изменение энергии и длины связи при переходе от углерода к кремнию.

А какую геометрию имеют радикалы, образованные элементами IV группы? Оказывается, что все такие радикалы имеют пирамидальное строение. Причем, при движении вниз по группе пирамиды становятся все более «острыми». Интересно, что радикалы углерода можно сделать вообще плоскими, например, если в качестве заместителя при углероде использовать фенильный заместитель.

9.2 Энергия и длина двойных связей элементов IV группы. Карбены

Выигрыш в энергии за счет сопряжения в молекуле бензола составляет $36 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Это подтолкнуло исследователей попытаться создать аналог бензола, в котором хотя бы один атом углерода будет заменён, к примеру, на кремний. Силобензол пытались создать по следующей реакции:



Однако, создать такую молекулу с кратной связью $Si = C$ не удалось. Вместо этого основными продуктами являются циклические соединения содержащие в цикле атомы кремния. Считается, что в этой реакции промежуточным веществом является силобензол, который, однако, является крайне нестабильным.

Устойчивость двухвалентного состояния для элементов IV группы растет от углерода к олову.. Рассмотрим геометрию и электронное строение соединений типа ЭХ₂. На рисунке 9.1 представлено схематическое изображение их строения. Соединения двухвалентного углерода называются карбенами, а аналоги карбенов называются карбеноидами. Важно отметить, что почти все карбеноиды находятся в синглетном состоянии. Из этого следует, что разница в энергиях между вакантной и занятой орбиталями достаточно велика. Однако, в случае простейшего карбена :CH₂ наблюдается равновесие между синглетным и триплетным состоянием:

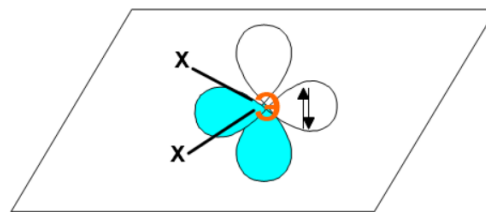
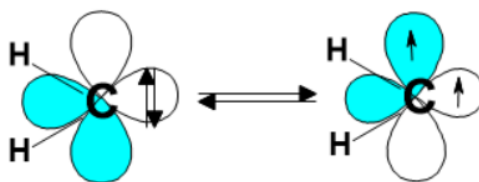
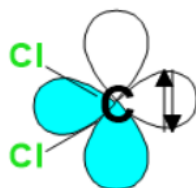


Рисунок 9.1 Строение молекул ЭХ₂ элементов четвертого периода

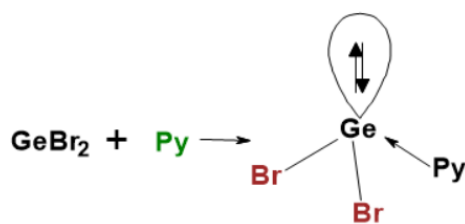


Интересно, что дихлоркарбен :CCl₂ существует уже только в синглетном состоянии:

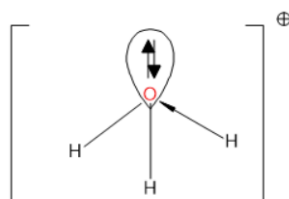


Карбены очень реакционно способные частицы. Так, дихлоркарбен легко превращается в тетрахлорэтилен CCl₂ = CCl₂. А будут ли осуществляться аналогичные реакции для карбеноидов, образованных из элементов четвертой группы?

Соединения типа ЭХ₂ могут реагировать с различными лигандами. Например, GeBr₂ реагирует с пиридином образуя соединение, имеющее пирамидальную структуру аналогичную соединениям V группы:

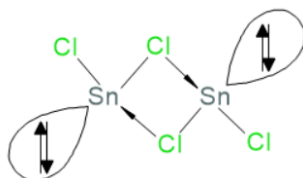


Любопытно, что оксониевый катион имеет аналогичную электронную и геометрическую структуру:



Как устроен, например, SnCl_2 в газовой фазе или в кристалле? Хлорид олова (II) не образует соединений со связью $\text{Sn} = \text{Sn}$ подобно дихлоркарбену. Однако молекулы SnCl_2 все-таки ассоциированы из-за образования донорно-акцепторных связей:

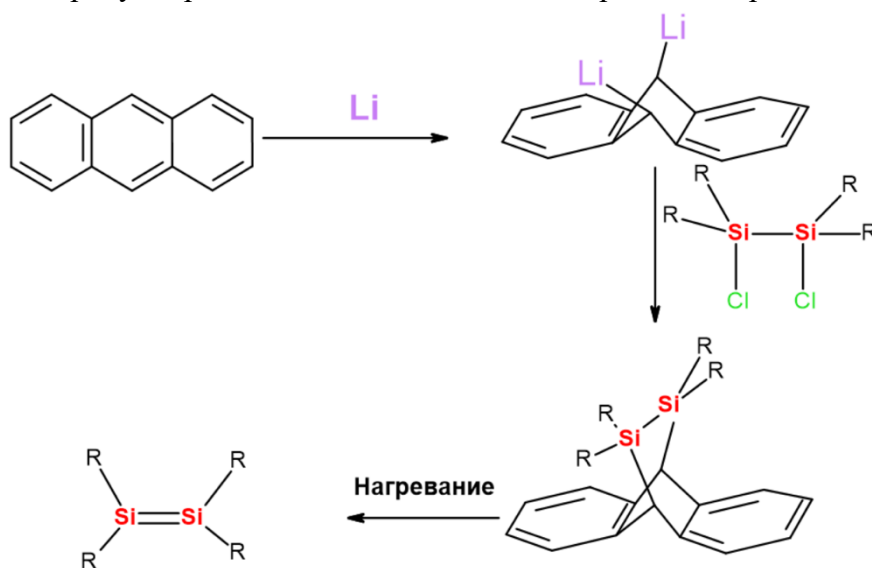
Таблица 9.2 Энергии и длины связей элементов четвертой группы типа Э – Э и Э = Э



При этом образование таких структур полностью аналогично взаимодействию GeBr_2 с пиридином, только вместо пиридина в качестве лиганда выступает атом хлора соседней молекулы.

Вследствие вышеописанных причин в качестве исходных соединения для синтеза молекул с кратными связями Э = Э было предложено использовать соединения типа $\text{R}_2\text{Э}$, где R это органический заместитель. Использование органических заместителей исключает возможность образования донорно-акцепторных связей. При этом молекула $\text{R}_2\text{Э}$ может либо образовывать димер с кратной связью, либо полимер с одинарными связями. Эксперимент показывает, что если в качестве органического заместителя использовать небольшие группы, например, метильную группу, то происходит образование полимерных структур. Напротив, использование в качестве заместителей объемных органических радикалов все-таки позволяет получить димер с кратной связью. Вышеописанный подход в синтетической химии называется *кинетической стабилизацией*. На рисунке 9.2 представлена одна из схем синтеза таких соединений.

Ниже, в таблице 9.2 представлены данные о длинах и энергиях связей типа Э = Э. Также в этой таблице продублированы данные о длинах и энергиях одинарных связей Э – Э.



Из данных таблицы 9.2 следует, что выигрыш в энергии за счет образования двойной связи падает вниз по группе. Причем уже в случае атома кремния выигрыш в энергии за счет образования двойной связи ничтожно мал. Длина двойных связей уменьшается для всех элементов кроме свинца.

При это важно понимать, что простым вычитанием энергии одинарной связи из энергии

Тип связи	Длина, Å	Энергия, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	Тип связи	Длина, Å	Энергия, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	Δ , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
C – C	1.54	83	C = C	1.34	146	63
Si – Si	2.35	42	Si = Si	2.14	50	8
Ge – Ge	2.40	40	Ge = Ge	2.30	46	6
Sn – Sn	2.78	38	Sn = Sn	2.77	43	5
Pb – Pb	2.89	33	Pb = Pb	3.21	33	0

связи двойной связи нельзя получить величину энергии «второй черточкой», так как длина двойной связи отличается от длины одинарной.

Из приведенных данных следует, что соединения с кратными связями для непереходных элементов нехарактерны. Вообще говоря, соединения, образованные элементами второго периода, являются исключением из этого правила.

Если выигрыш в энергии при образовании двойных связей для всех элементов кроме углерода мал, то имеем ли мы основания рисовать «две черточки» между атомами? Ответ на этот вопрос дает электронная структура карбеноподобных частиц.

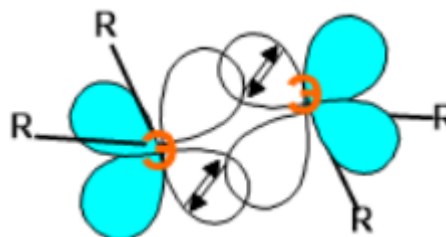


Рисунок 9.3 Электронная структура карбеноподобных частиц

Из рисунка 9.3 следует, что между атомами элементов действительно образуется двойная связь, однако это ни σ – , ни π – связи, а две донорно-акцепторные связи. Также из этого следует, что такие молекулы в отличие от этилена не плоские.

Важно подчеркнуть, что в аналогичных рядах для элементов V,VI,VII групп наблюдаются те же закономерности, что и для элементов IV группы.

9.3 Энергии связей Э – Н

На рисунке 9.4 приведены данные о длинах и энергиях связей в молекулах этана, гидразина и перекиси водорода. Из этих данных следует, что энергия связи Э – Э при движении от углерода к кислороду уменьшается. Происходит это за счет сильного отталкивания электронных пар, которое дестабилизирует связь.

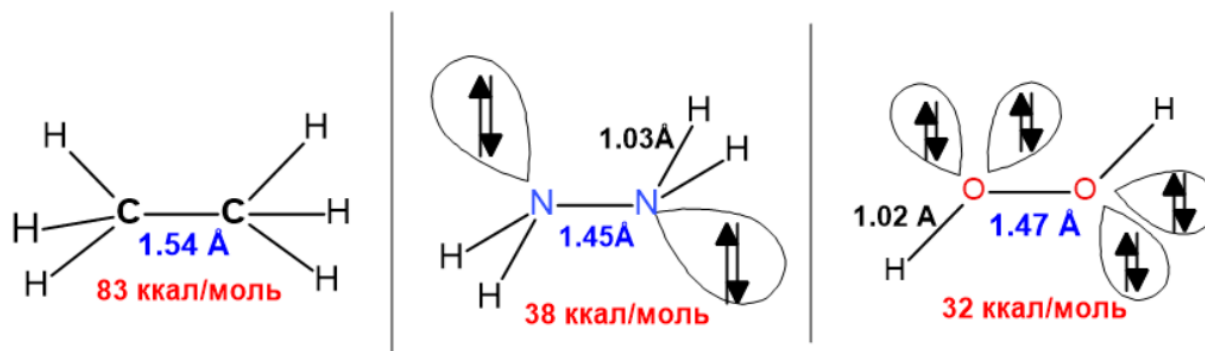


Рисунок 9.4 Молекулы этана, гидразина и перекиси водорода.

При переходе от элементов второго к элементам третьего периода размеры атомов, очевидно, растут. p -Орбитали при этом увеличиваются в длину и практически не увеличиваются в «толщину», вследствие этого орбитали перестают перекрываться. Поэтому для тяжелых элементов выгоднее образовывать одинарные связи.

В таблице 9.3 представлены данные о энергиях связей. При движении вниз по группе энергии связей Э – Н закономерно падают. Однако энергии связей Э – Э изменяются немонотонно. Это явление объясняется отталкиванием электронов (сравните энергии связей $N - H$ и $N - N$

Таблица 9.3 Сравнение энергия связи типа Э – Н и Э – Э

Энергия связи, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$		Энергия связи, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	
$= N - H$	391	$= N - N =$	160
$= P - H$	322	$= P - P =$	209
$= As - H$	296	$= As - As =$	180

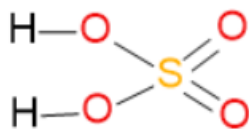
В заключении отметим следующее:

- Органическая химия неповторима из-за возможности образования кратных связей
- Вследствие отталкивания электронных пар в органической химии молекулы способны принимать различные конформации и свободно переходить от одной конформации к другой

Лекция 10. Двухэлектронные акцепторы. Геометрия молекул со свободной орбиталью

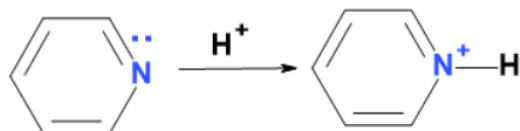
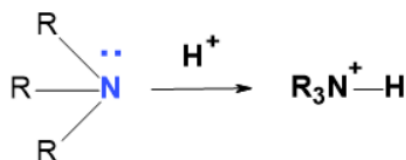
10.1 Двухэлектронные акцепторы

Мы часто, не задумываясь, рисуем формулу серной кислоты следующим образом:

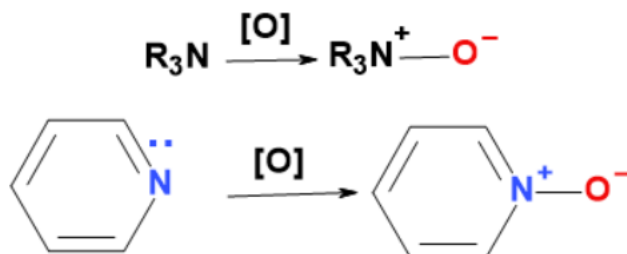


На прошлых лекциях было показано, что кратные связи для тяжелых элементов, вообще говоря, не характерны. Даже если кратная связь образуется, «черточки» с энергетической точки зрения сильно неравноценны. Атом *S* в серной кислоте является шестивалентным. Это отчасти правда, так как на основании знания химических свойств серной кислоты мы понимаем, что сера находится в высокой степени окисления. А как быть с тем, что на основании вышеприведенной формулы серной кислоты для атома *S* нарушается правило инертного газа?

Рассмотрим далее соединения и их реакции на первый взгляд не имеющие отношение к рассматриваемой нами проблеме. Ниже приведены реакции протонирования третичных аминов и пиридина:

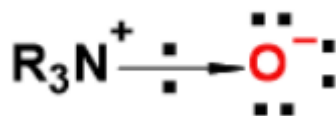


Атом азота в этих молекулах имеет свободную не поделённую пару электронов, посредством которой возможно образования связи *N–H*. При этом, хотя по происхождению такую связи мы называем донорно-акцепторной, фактически эта связи является ковалентной. Также амины способны реагировать с некоторыми окислителями с образованием *N*–окисей:



Кислород в таких соединениях «висит» на одинарной связи. Причем эта связь по происхождению также, как и в предыдущем случае является донорно-акцепторной т.е.

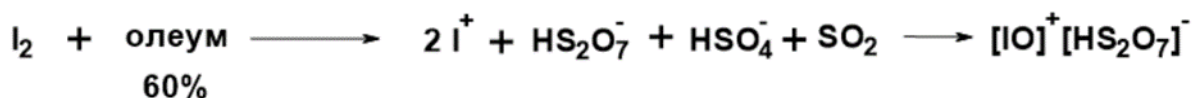
кислород является хорошим двухэлектронным акцептором. Если нарисовать примитивную картинку распределения электронов вокруг атома кислорода:



то можно легко понять, что для атома кислорода выполняется правило инертного газа. Важно подчеркнуть, что пиридин является плоской молекулой с π -системой и, вообще говоря, в N -окиси пиридина возможно дополнительное взаимодействие орбиталей кислорода с π -системой пиридина. Хотя возникающее дополнительное взаимодействие мало, иногда возникают ситуации, когда это взаимодействие обозначают второй черточкой между атомами азота и кислорода.

10.2 Катион $[IO]^+$

Рассмотрим теперь реакцию взаимодействия йода с олеумом:



В результате этой реакции образуется синий раствор, из которого можно выделить $[IO]^+ [HS_2O_7]^-$. При этом результате данной реакции образуются полисерные кислоты. Можно ли заранее, на основании уже имеющихся знаний, предсказать как будут устроены полисерные кислоты?

Если в раствор йода в олеуме добавить пиридин, то можно выделить уже встречавшуюся нам ранее соль $[Py - I - Py]^+ [HS_2O_7]^-$, которая попадает под определение электронно-избыточные орбитально-дефицитных соединений. Из $[Py - I - Py]^+ [HS_2O_7]^-$ легко получить $[Py - I]^+ [HS_2O_7]^-$. Выходит, что на пиридин можно «посадить» H^+ , O , I^+ т.е. те атомы или ионы, у которых до завершения электронной оболочки не хватает двух электронов. В сущности, рассмотренные нами соединения пиридина можно считать родственными. Также важно подчеркнуть, что катион $[IO]^+$ по электронному строению похож на молекулу кислорода.

10.3 Строение и свойства молекул SO_3 и SO_3

Вернемся к рассмотрению соединений серы. Подвергнем рассмотрению для начала молекулу SO_3 . Молекула SO_3 в газовой фазе является плоской (см. Рисунок 10.1). Данная молекула является сильным акцептором — сильной кислотой Льюиса, подобно уже рассмотренной молекуле BF_3 . У серы как и у бора также есть вакантная орбиталь. Если в SO_3 нарисовать три

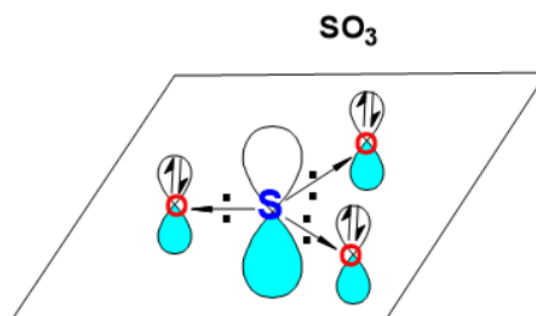


Рисунок 10.1 Строение молекулы SO_3 в газовой фазе

донорно-акцепторные связи, то сразу станет ясным, что нарисованные ранее кратные связи вовсе не нужны. При этом степень окисления серы от этого никак не изменяется. Конечно, p – орбитали кислорода могут взаимодействовать с p – орбиталью серы, однако полученные π – связи будут существенно более слабыми и данное взаимодействие следует считать вторичным.

А что будет если к SO_3 добавить лиганд, например, пиридин? Оказывается, что в результате данной реакции образуется вещество с пирамидальной структурой состава $Py * SO_3$. На рисунке 10.2 схематически представлена структура этого комплекса.

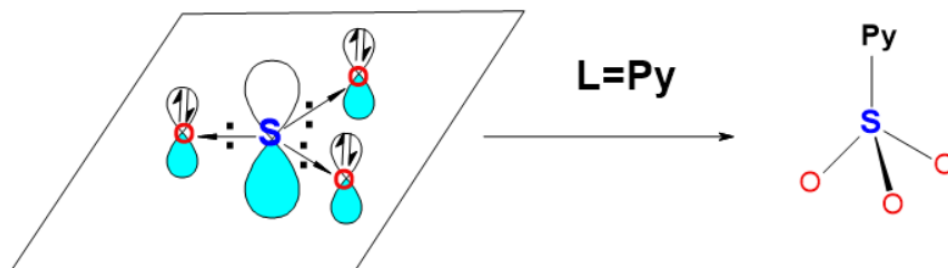
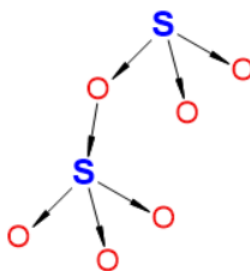


Рисунок 10.2 Реакция образования и структура соединения состава $Py * SO_3$

В кристалле молекула SO_3 будет устроена таким образом, что атомы кислорода одной молекулы SO_3 будут выступать в качестве лиганда для другой молекулы SO_3 :



Попробуем теперь проанализировать устройство молекулы SO_2 . Перейдем к изображению структуры молекулы SO_2 просто удалив один атом кислорода из молекулы SO_3 (см. Рисунок 10.3). У атома серы при этом появится свободная орбиталь с парой электронов. Нетрудно заметить, что структура, изображенная на рисунке 10.3, напоминает карбены. Исходя из структуры, можно предположить, что данная молекула будет проявлять свойства как донора, так и акцептора.

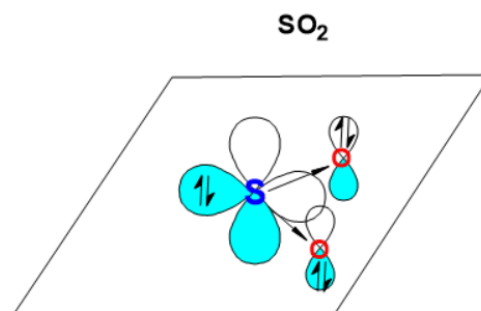


Рисунок 10.3 Изображение структуры молекулы SO_2

Попробуем теперь нарисовать π –связи в молекуле SO_2 и рассмотреть их с точки зрения метода МО. Прежде заметим, что молекула SO_2 похожа на молекулу озона (см. Рисунок 10.4). Отличаются они только центральным атомом. Поэтому удобнее для начала построить диаграмму МО для молекулы O_3 . На рисунке 10.4 приведена схема МО орбиталей для молекулы O_3 . Подобную схему МО мы уже встречали в молекулах PCl_5 , $[HF_2]^-$ и т.д. Следовательно, мы опять имеем дело с орбитально-дефицитными электронно-избыточными молекулами, но где перекрывание осуществляется по π –типу. Таким образом, можно утверждать, что между атомами в озоне существует дополнительное связывание по π –типу. Однако, энергетически это дополнительное взаимодействие принципиально более слабое, чем связывание по σ –типу.

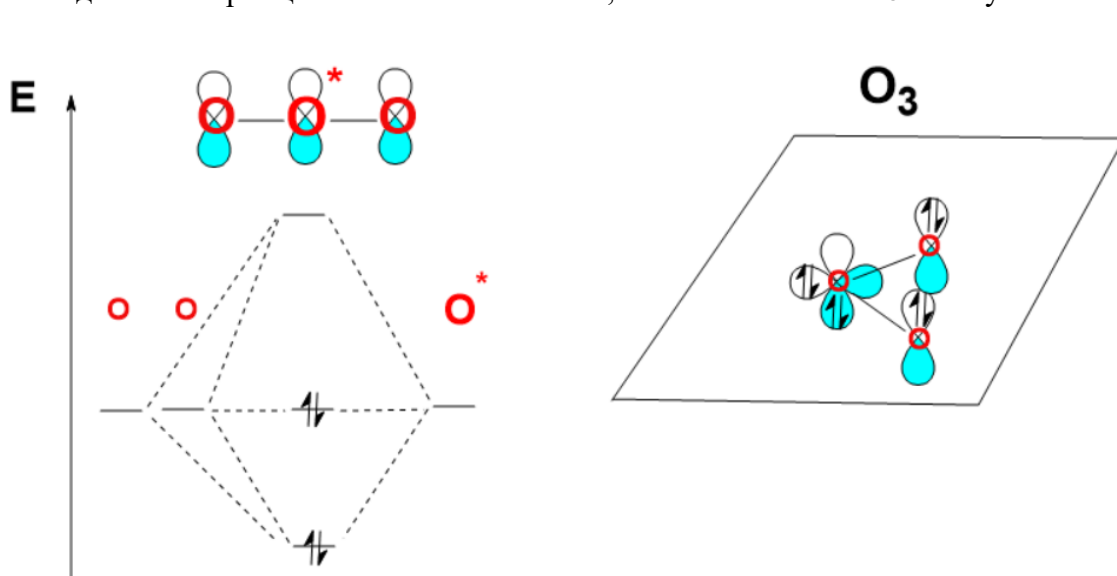


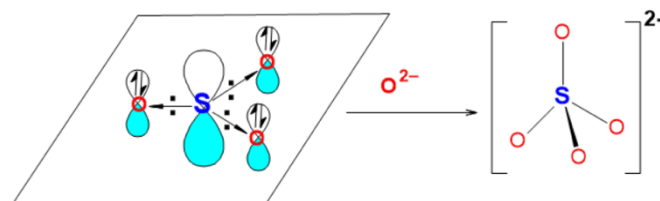
Рисунок 10.4 Диаграмма МО и структура молекулы озона

Схема МО для молекулы SO_2 отличается от МО молекулы O_3 только тем, что она будет менее симметричной (читатель при желании без труда сможет ее изобразить).

10.4 Геометрия аниона SO_3^{2-} ; пиросульфит-анион; дитионат-анион

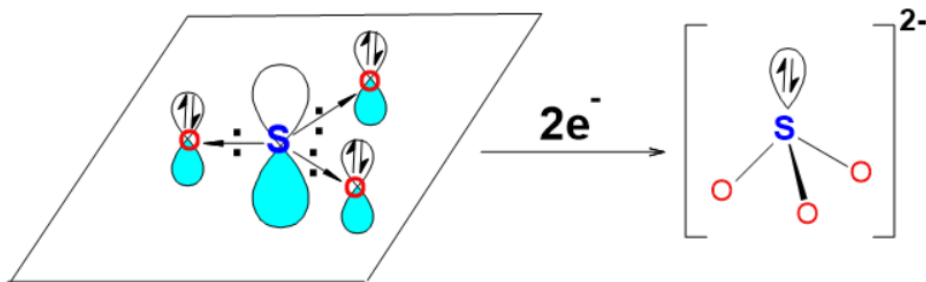
Снова вернемся к молекуле SO_3 . Прежде важно отметить, что некоторые из рассмотренных далее реакций, могут не являются реальными реакциями, и их следует рассматривать без всякой претензии на экспериментальную осуществимость просто, как отражение хода мыслей «химика-теоретика».

Мы уже знаем, что молекула SO_3 является акцептором, и то как она может реагировать с лигандами. А что если на серу в SO_3 формально «посадить» O^{2-} ? Вообще говоря, мы получим в результате анион серной кислоты:

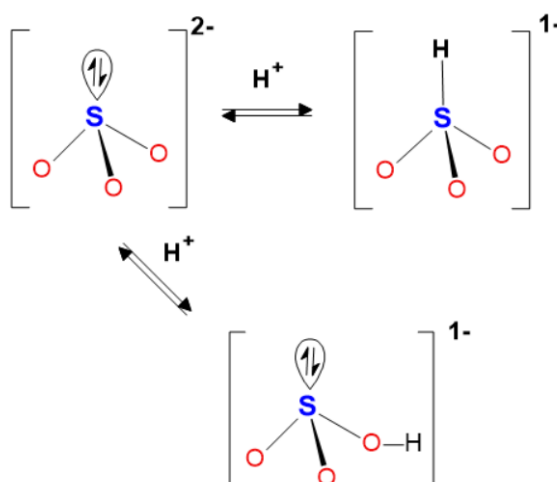


Причем мы автоматически понимаем принципиальное устройство этого аниона.

А что если на SO_3 посадить два электрона? Очевидно, что мы должны получить анион сернистой кислоты:

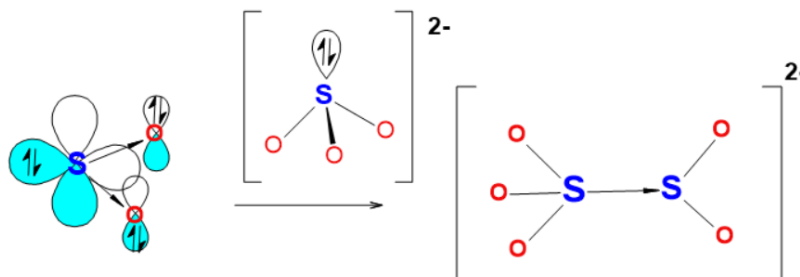


И опять-таки на основании полученных ранее знаний, мы понимаем, как этот анион SO_3^{2-} будет устроен. Более того, мы можем предположить, что может существовать два изомера протонированной формы SO_3^{2-} :

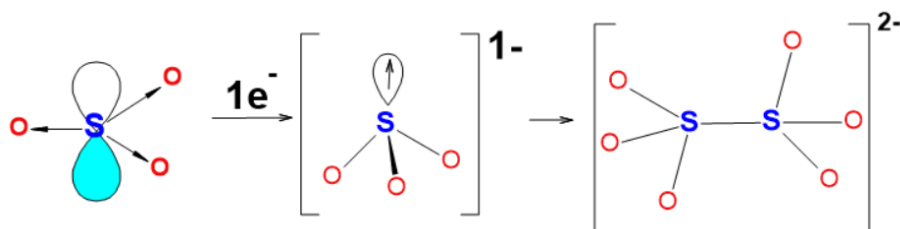


Действительно, с помощью спектрального анализа было установлено, что две приведенные выше протонированные формы существуют и находятся в равновесии.

Как уже было сказано ранее молекула SO_2 может являться акцептором. А что если к этой молекуле присоединить анион SO_3^{2-} ? Оказывается, что подобный «комплексный» анион существует (данный анион называется пиросульфит-анионом):

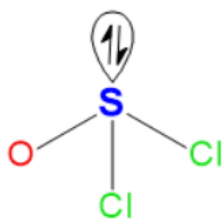


«Посадим» на молекулу SO_3 один электрон. В результате получится радикал. А могут ли такие радикалы соединиться и может ли такой анион существовать? Опять-таки эксперимент показывает, что и такие анионы существуют:



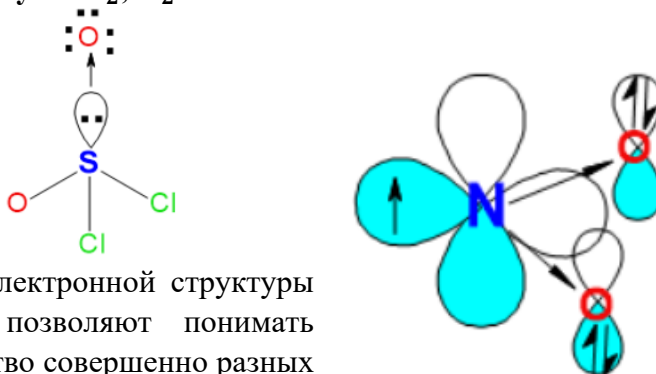
Анион изображенный выше называется дитионат-анионом.

Перейдем теперь к рассмотрению молекулы $SOCl_2$. В этой молекуле имеется на два электрона больше чем в молекуле SO_3 . На основании этого мы автоматически понимаем, что а молекула $SOCl_2$ должна иметь такую же геометрию как анион SO_3^{2-} :



По аналогии с ранее рассмотренными подходами, молекулу SO_2Cl_2 можно рассматривать как результат образования донорно-акцепторной связи с атомом кислорода.

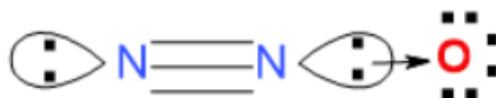
10.5 Геометрия и структура молекул NO_2 , N_2O



Знание геометрии и понимание электронной структуры рассмотренных нами молекул позволяют понимать устройство и предсказывать свойства совершенно разных по атомному составу молекул. К примеру, молекула NO_2 по строению похожа на молекулы O_3 и SO_2 , однако имеет при этом на один электрон меньше т.е. является радикалом. Последнее обстоятельство дает возможность предсказывать, что молекула NO_2 при определенных условиях должна образовывать димер.

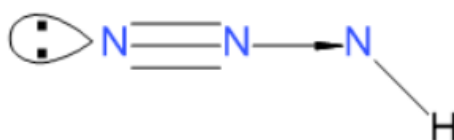
Рисунок 10.5 Геометрия и электронная структура молекулы NO_2

Рассмотрим далее устройство молекулы N_2O . В первом приближении будем рассматривать эту молекулу как результат присоединения атома кислорода посредством донорно-акцепторной связи к молекуле азота:



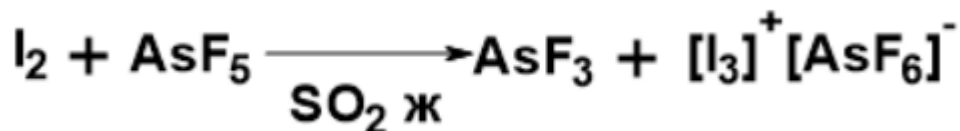
Из этого предположения, с учетом строения молекулы азота, следует линейность молекулы, что подтверждается экспериментальными данными. Помимо σ – связей, между всеми атомами в N_2O существует второстепенное взаимодействие p – орбиталей π – типа. В сущности, возникает такая же ситуация, как и в молекуле озона.

Можно мысленно заменить кислород на другой акцептор, например, на частичку $N - H$, т.е. по сути на электронный аналог кислорода («убрали один электрон и добавили один электрон»). При этом мы получим азотистоводородную кислоту HN_3 :

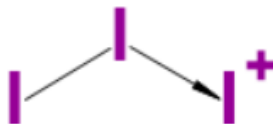


10.6 Ионы типа $X - X - X^+$ и $X - X - X^-$

Рассмотрим реакцию взаимодействия йода с AsF_5 в жидком SO_2 :



В результате данной реакции можно выделить соль $[I_3]^+[AsF_6]^-$ (как можно классифицировать анион $[AsF_6]^-$?). Катион I_3^+ при этом имеет угловую форму и, вообще говоря, его можно рассматривать как результат образования связи между молекулой I_2 и катионом I^+ :



Аналогичную структуру также будут иметь следующие катионы: I_2Cl^+ , I_2Br^+ , ICl_2^+ .

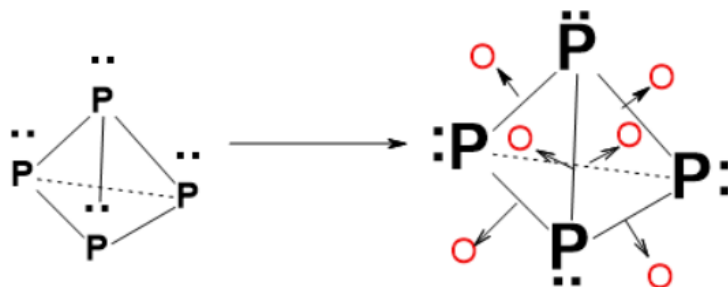
Помимо катиона I_3^+ существует анион I_3^- , который можно получить по реакции:



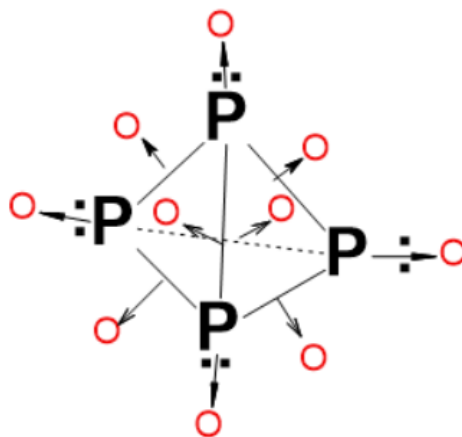
При этом анион I_3^- вследствие того, что он является орбитально-дефицитным и электронно-избыточным, имеет линейную структуру в отличие от катиона I_3^+ .

10.7 Структура оксидов P_4O_6 и P_4O_{10}

Рассмотрим теперь молекулу фосфора P_4 , имеющую тетраэдрическую форму. А как будут устроены молекула P_4O_6 ? Предположим, что в молекуле сохранится P_4O_6 тетраэдрическая форма молекулы по фосфору, а атомы кислорода ликвидируют свою дефицитность за счет электронов, образующих связь между атомами фосфора, тогда на каждое ребро тетраэдра «сядет» по одному кислороду:



Эксперимент показывает, что молекула P_4O_6 так и устроена. А каким образом будет устроена молекула P_4O_{10} ? Нетрудно догадаться, что скорее всего в этой молекуле на каждый атом фосфора сядет по одному атому кислорода:



И снова наше предположение подтверждается экспериментальными данными.

Лекция 11. Соединения галогенов: строение и химия

11.1 Молекулы галогенов: энтальпия диссоциации, окраска

В таблице 11.1 представлены энергии диссоциации молекул галогенов. Из этой таблицы видно, что энергия диссоциации от хлора к йоду падает. С точки зрения метода МО, в простейшем случае данную тенденцию можно трактовать как уменьшение энергетического «зазора» между σ – и σ^* –орбиталями. (см. Рисунок 11.1) Аналогичным образом, можно объяснить наличие окраски у галогенов и ее нарастание при переходе к йоду.

Таблица 11.1 Энергии диссоциации молекул галогенов

Энергия диссоциации, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	
F_2	159
Cl_2	243
Br_2	193
I_2	151

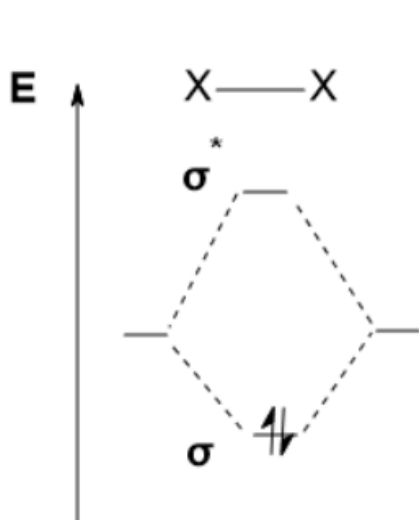


Рисунок 11.1 Простейшая схема МО для молекул галогенов

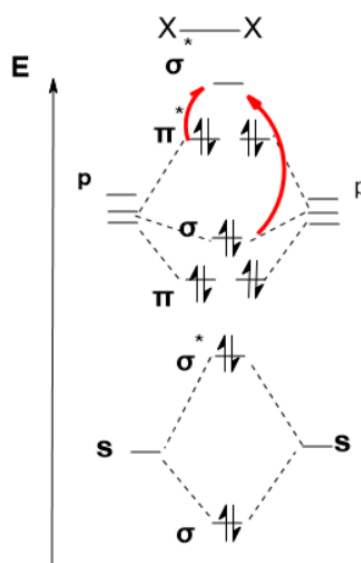


Рисунок 11.2 Схема МО для молекул хлора, брома и йода

Конечно, схема МО на рисунке 11.1 сильно упрощена, но она дает возможность принципиально понять причину возникновения окраски или изменения энергии диссоциации. При её построении мы, однако, «отвлечлись» от остальных электронов.

На рисунке 11.2 представлена полная диаграмма МО для молекул хлора, брома и йода. Важно отметить, что она отличается от диаграмм МО молекул второго периода инверсией σ – и π –уровней. Из диаграммы на рисунке 11.2 видно, что в отличие от упрощенной диаграммы электронные переходы, обуславливающие окраску, происходят с π^* –орбитали или высшей занятой σ –орбитали на высшую свободную σ^* –орбиталь.

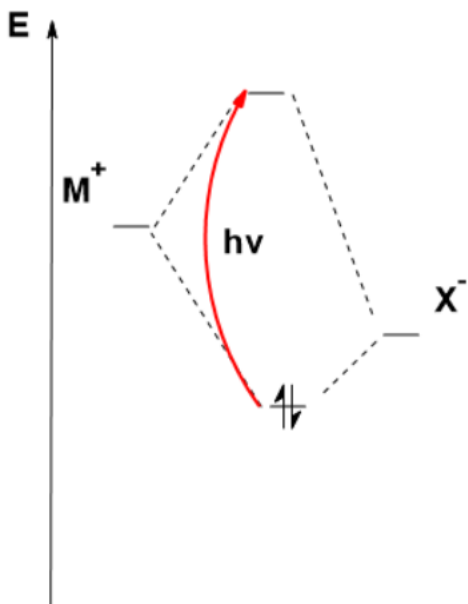
Для фтора энергия диссоциации составляет $159 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ меньше чем у хлора. Причиной этого является сильное отталкивание хорошо перекрывающихся орбиталей. Данный эффект отталкивания тем не менее исчезает при переходе к хлору.

11.2 Галогениды серебра и ртути: окраска схема подуровней, фоточувствительность

В таблице 11.2 приведены цвета галогенидов серебра и ртути. А откуда берется цвет? Для объяснения привлечем простую схему МО для одиночной связи металл — галоген.

Таблица 11.2 Цвета галогенидов серебра и ртути

	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>I</i>
Ag^I	б.ц	б.ц	бл.ж	тем. ж
Hg^{II}	б.ц	б.ц	бл.ж	красн.



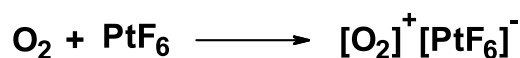
Из данных таблицы 11.2 и схемы МО на рисунке 11.3 мы можем понять, что энергетическая «щель» между связывающей и разрыхляющей орбиталью в ряду галогенидов уменьшается. Важно отметить, что величина этой энергетической щели, вообще говоря, определяет фоточувствительность соединения.

Рисунок 11.3 Упрощенная схема МО для одиночной связи металл—галоген

11.3 Соединения инертных газов, энергия связей

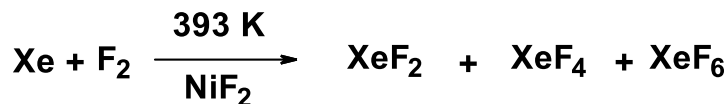
Атомы инертных газов не могут принимать дополнительные электроны, так как имеют завершённую электронную оболочку. Поэтому анионами атомы инертных газов быть не могут. Однако, «оторвать» электрон все-таки возможно. С помощью физических методов были получены следующие молекулярные катионы: He_2^+ , Ne_2^+ , Ar_2^+ , Kr_2^+ , Xe_2^+ и даже HAr^+ , $LiHe^+$. Энергии связей в таких катионах лежат в пределах от 50 до $100 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Интересно, что катион Xe_2^+ удалось стабилизировать в виде соли с противоионом $[PtF_6]^-$. Причем длина связи $Xe - Xe^+$ составляет 3.09 \AA и является самой длиной зафиксированной одинарной связью среди непереходных элементов. Однако, важно понимать, что химическими методами можно действовать только на криптон и ксенон.

В 1961 в университете Ванкувера профессором Бартлетом было получено соединение $[O_2]^+[PtF_6]^-$ по реакции:

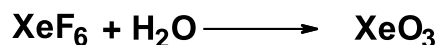


Энергия ионизации молекулы кислорода близка к энергии ионизации ксенона. Это подтолкнуло Бартлета к попытке получить аналогичное соединение с ксеноном. И уже в 1962 году им было получено соединение, которому по аналогии была предположена формула $Xe^+[PtF_6]^-$. Однако, впоследствии выяснилось, что $[XeF]^+[PtF_6]^-$ реальная формула полученного соединения.

Соединения ксенона можно получить также по следующей реакции:



Разделить полученную смесь можно возгонкой. Молекула имеет XeF_2 линейное строение, молекула XeF_4 имеет геометрию плоского квадрата, а молекула XeF_6 представляет собой сильно искаженный октаэдр. При этом молекулы XeF_2 и XeF_4 можно отнести к орбитально-дефицитным электронно-избыточным молекулам. Полученные соединения ксенона подвергаются гидролизу, например:



На рисунке 11.4 Представлена структура молекулы XeO_3 . Легко заметить, что структура данной молекулы напоминает по строению анион SO_4^{2-} .

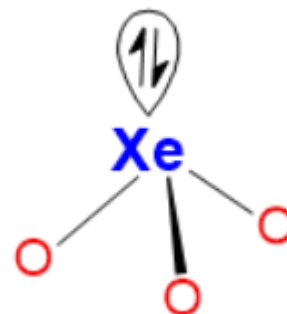


Рисунок 11.4 Структура молекулы XeO_3

11.4 Представления о методе Гиллеспи

Метод Гиллеспи (или теория отталкивания электронных пар) является одним из методов, позволяющих объяснять и предсказывать геометрию молекул. Данный метод базируется на идее о том, что атомы в молекуле удерживаются за счет «сгустков» электронной плотности. Для того, чтобы пользоваться этим методом необходимо иметь представление о «форме» сгустков электронной плотности.

На рисунке 11.5 схематически изображены сгустки электронной плотности. Если также учесть, что электронные сгустки должны отталкиваться и если иметь представление о форме достаточного количества таких сгустков, то комбинируя формы сгустков можно попытаться объяснить и предсказывать геометрию различных молекул.

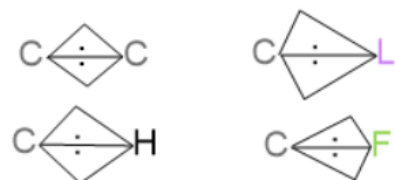


Рисунок 11.5 Схематическое изображение формы сгустков электронной плотности

Лекция 12. Невалентные взаимодействия: водородная связь

12.1 Классификация невалентных взаимодействий

Принципиально все невалентные взаимодействия можно разделить на взаимодействия, обуславливающие притяжение и отталкивание молекул. На рисунке 12.1 представлена подробная классификация невалентных взаимодействий.

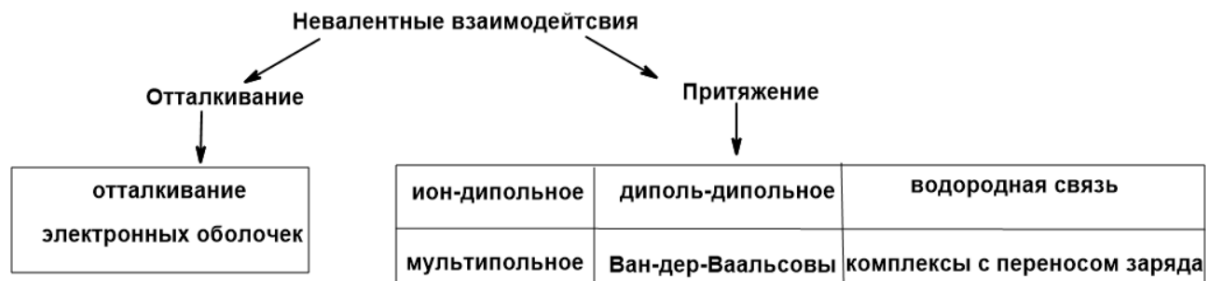


Рисунок 12.1 Классификация невалентных взаимодействий

В данной лекции подробно будет рассмотрена водородная связь.

12.2 Водородная связь. Водородная связь в кристалле льда и в газовой фазе

Наличие водородной связи сильно влияет на физические параметры вещества. Это легко заметить если сравнить температуры кипения и плавления для H_2O и H_2S или, например, NH_3 и PH_3 . Важно отметить, что водородная связь возникает в только в том случае если водород связан с азотом, кислородом или фтором т.е. атомами с высокой электроотрицательностью. Также еще к одной «аномалии» можно отнести высокую диэлектрическую проницаемость. Например, диэлектрическая проницаемость воды в четыре раза выше чем диэлектрическая проницаемость ацетона.

Мы знаем, что молекула воды представляет собой уголковую молекулу с полярными ковалентными связями $O-H$, длина которых составляет 1 \AA . А как будет устроена вода в форме льда. Отметим, что существует большое количество различных кристаллических модификаций льда. Оказывается, что независимо от кристаллической структуры льда, все молекулы воды образуют связи друг с другом. На рисунке 12.2 схематически представлена структура льда и приведены некоторые данные рентгеноструктурного анализа. Из этих данных видно, что атомы водорода находятся на прямой между атомами кислорода, причем атомы водорода располагаются несимметрично.

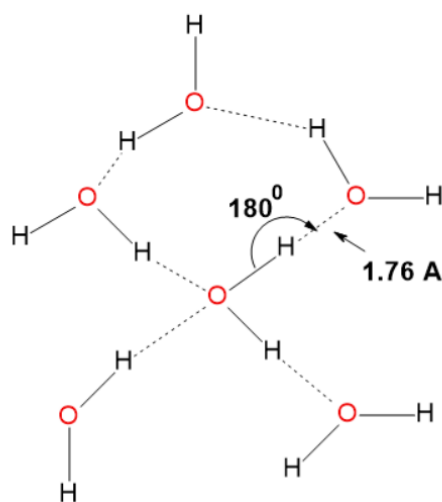


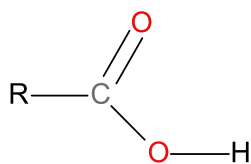
Рисунок 12.2 Схематическое изображение структуры льда

Теплота сублимации практически любой модификации льда составляет $51 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. При этом важно понимать, что данную величину нельзя отнести к энергии водородной связи т.к. вода, вообще говоря, является диполем и соответственно должны как минимум существовать диполь-дипольные взаимодействия. Различные оценки показывают, что в энергию сублимации $10-11 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ вносят другие невалентные взаимодействия. Таким образом, с учетом того, что одна молекула воды дает две водородных связи, то энергия одной водородной связи во льду составляет $20 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

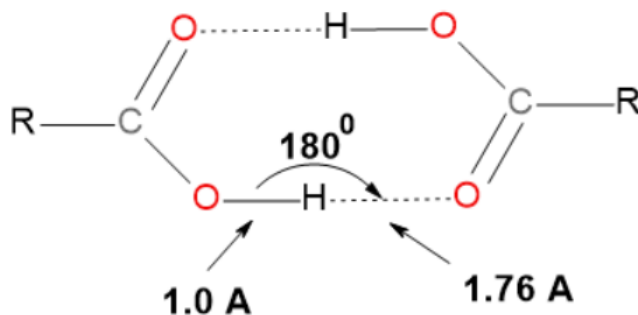
А какая энергия водородной связи будет в димере или тримере в газовой фазе? Очевидно, что в газовой фазе ассоциаты молекул воды будут иметь другую геометрию, следовательно, энергия водородной связи будет другой. Экспериментально установлено, что энергия водородной связи димера воды $(H_2O)_2$ в газовой фазе составляет $22.6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Энергии водородных связей для $(HF)_2$ и $(NH_3)_2$ в газовой фазе составляют 29.4 и 19.2 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ соответственно. При этом энергия для $(H_2S)_2$ в газовой фазе составляет всего $7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

12.3 Водородная связь в карбоновых кислотах: динамика связей

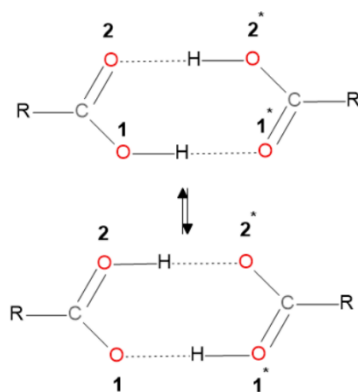
Очень удобным объектом для исследования водородных связей оказались карбоновые кислоты:



То как кристаллизуются карбоновые кислоты сильно зависит от структуры радикала. Тем не менее многие из кристаллизуются с образованием димеров:



которые затем упаковываются в кристаллическую решётку. Причем характеристики водородной связи остаются точно такими же, как и в воде. Энергия таких водородных связей опять оказывается в районе $21 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Водород при этом не локализован в одном месте и постоянно происходит динамический процесс перехода водорода от одного атома кислорода к другому:



Описанный динамический процесс изображен на энергетическом графике на рисунке 12.3. Величина энергетического барьера составляет $2 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Аналогичные характеристики водородной связи можно получить и для молекулы аммиака.

Интересно, что аммиак также образует ассоциаты с водой. Причем получаются ассоциаты следующего строения:

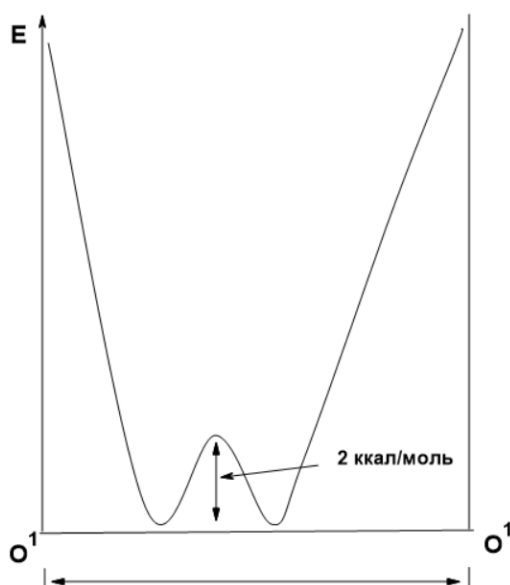
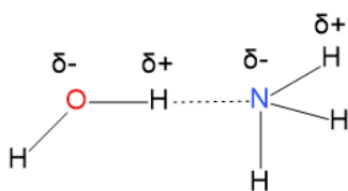
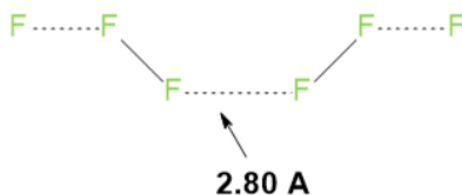


Рисунок 12.3 Энергетический график процесса перехода водорода в димере карбоновой кислоты

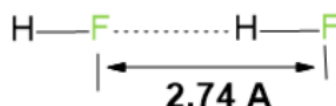
Важно отметить, что в водородную связь более 80% вносит вклад кулоновское взаимодействие.

12.4 Водородные связи в HF. Уголковые водородные связи

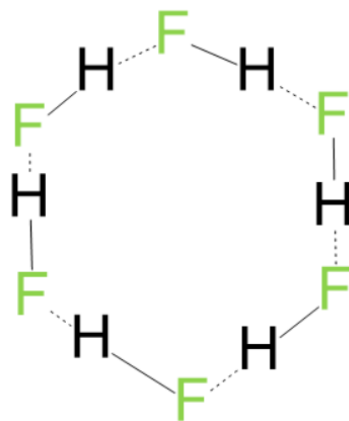
Рассмотрим теперь образование водородных связей в плавиковой кислоте. Расстояние между молекулами фтора в кристаллической решетке фтора составляет 2.80 Å:



А расстояние F-H-F составляет 2.74 Å:



HF дает в газовой фазе не только димеры, но и также олигомеры. например, $(HF)_6$, который устроен следующим образом:



Рассмотрим реакцию:

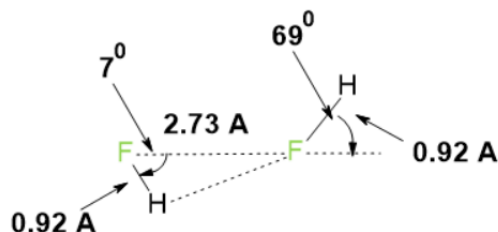


Может быть связь в полученном анионе $[\text{HF}_2]^-$ не является орбитально-дефицитной электронно-избыточной, а является просто водородной? Оказывается, что в ионе $[\text{HF}_2]^-$ водородной связи нет по целому ряду параметров:

- Ион является симметричным, т.е. водород «сидит» ровно по середине между атомами фтора
- Расстояние между атомами фтора составляет 2.4 А, т.е. принципиально короче водородной связи
- Энергия связи в этом анионе составляет $155 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, что гораздо выше энергии водородной связи

Таким образом в ионе $[\text{HF}_2]^-$ осуществляются нормальные ковалентные взаимодействия т.е. он является молекулярным ионом.

Для димера молекулы HF проведены хорошие квантово-химические расчеты. Данные расчеты показывают, что димер имеют следующую геометрию:



Такой искаженный вид водородной связи вызван диполь-дипольным взаимодействием.

Лекция 13. Невалентные взаимодействия: ион-дипольное, диполь-дипольное

13.1 Ион-дипольное взаимодействие

Ион-дипольное взаимодействие нам уже встречалось при обсуждении сольватации катионов щелочных металлов. При этом энергии сольватации велики и сопоставимы с энергиями кристаллических решеток.

Рассмотрим парное взаимодействие катиона с дипольной молекулой (см. Рисунок 13.1). Энергия ионного взаимодействия определяется законом Кулона:

$$E = \frac{{}^0C * Z^+ Z^- e^2}{r} \quad (13.1)$$

где r — расстояния между ионами, 0C — некоторая отрицательная константа, Z^+ и Z^- — величины зарядов ионов.

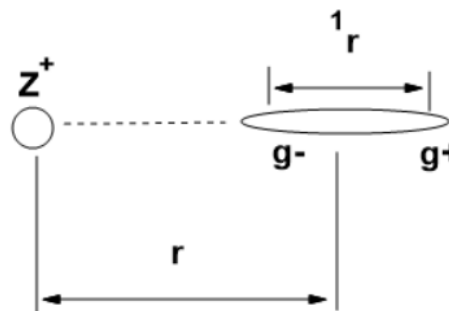


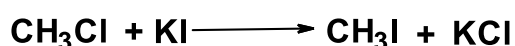
Рисунок 13.1 Парное взаимодействие иона с диполем

Формула для энергии ион-дипольного, естественно, будет отличаться от формулы для энергии ион-ионного взаимодействия:

$$E = \frac{{}^1C * |Z| \vec{\mu} e^2}{r^2} \quad (13.2)$$

где $\vec{\mu}$ — дипольный момент, 1C — некоторая отрицательная константа. Энергия ион-дипольного взаимодействия будет меньше чем энергия ион-ионного взаимодействия, так как дипольный момент является малой величиной. Более того, энергия ион-дипольного взаимодействия будет убывать с расстоянием значительно быстрее. При этом важно отметить, что мы не учитываем энтропийный фактор.

Рассмотрим влияние ион-дипольного взаимодействия на протекание следующей реакции нуклеофильного замещения:



Так как данная реакция протекает, энергия продуктов должна быть меньше энергии исходных веществ (данная реакция, конечно, сопряжена с методическими трудностям в подборе растворителя, но все-таки ее возможно осуществить). На рисунке 13.2 слева представлен энергетический профиль данной реакции нуклеофильного замещения в растворителе. Причем, важно отметить, что в полярном растворителе хуже всего будет сольватировано переходное состояние и оно окажется самым высоким по энергии.

А как данная реакция будет протекать в газовой фазе? В газовой фазе вследствие отсутствия растворителя молекулы исходных веществ и продуктов не будут сольватированы и, следовательно, энергии их окажутся значительно выше, чем в присутствии растворителя. При этом энергия переходного состояния значительно не изменится т.к. из-за своего размера он плохо сольватруется. Поэтому молекула хлороформа и иодид анион в газовой фазе просто «залипнут» и никакой реакции не

произойдет (см. Рисунок 13.2 справа) т.к. переходное состояние окажется низшим по энергии.

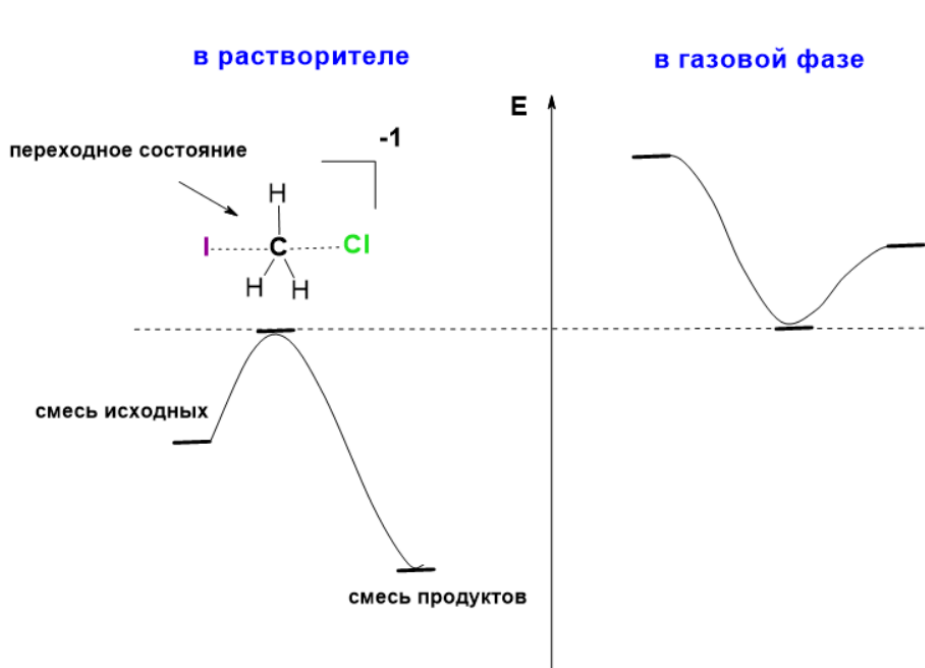


Рисунок 13.2 Схематическое изображение профилей реакций нуклеофильного замещения в растворителе и в газовой фазе

Таким образом, в сущности, ион-дипольные взаимодействия могут значительно влиять на протекание химических реакций и, стало быть, среда в которой осуществляется то или иное превращение играет колоссальную роль.

13.2 Диполь-дипольное взаимодействие

Рассмотрение диполь-дипольных взаимодействий можно начать с двух крайних случаев: взаимодействие «длинных» и диполей и взаимодействие «шарообразных» диполей. Причем легко понять, как должны быть расположены диполи относительно друг друга (см. Рисунок 13.3). Также нетрудно сообразить, что в случае «длинных» диполей заряды будут компенсироваться и, следовательно, суммарный дипольный момент будет равен нулю, а в случае «шарообразных» диполей суммарный дипольный момент будет выше исходного из-за увеличения расстояния между некомпенсированными зарядами.

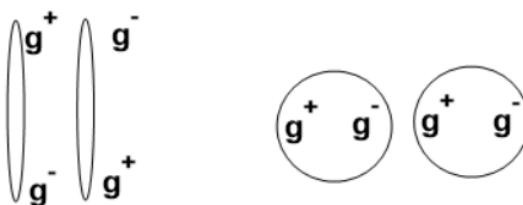


Рисунок 13.3 Два крайних случая взаимодействия диполей

Энергия диполь-дипольного парного взаимодействия вырезется следующей формулой:

$$E = \frac{{}^2C\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2}{r^3} \quad (13.3)$$

где $\vec{\mu}_1$ и $\vec{\mu}_2$ – дипольные моменты взаимодействующих частиц, 2C – некоторая отрицательная константа. Энергия диполь-дипольного взаимодействия невелика и лежит в диапазоне $2.5-5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ и убывает с расстоянием еще быстрее, чем энергия ион-дипольного взаимодействия. Диполь-дипольные взаимодействия хорошо проявляются при низких температурах, но уже при температурах порядка 40°C вследствие беспорядочного движения молекул им можно пренебречь.

13.3 Дисперсионные взаимодействия

За счет сил дисперсионного взаимодействия в жидком или твердом состоянии удерживаются неполярные молекулы (водород, азот, кислород и т.д.). Энергия этого взаимодействия определяются следующим выражением:

$$E = \frac{{}^3C\vec{\mu}_{1\text{мнг}}\vec{\mu}_{2\text{мнг}}}{r^6} \quad (13.4)$$

где $\vec{\mu}_{1\text{мнг}}$ и $\vec{\mu}_{2\text{мнг}}$ – мгновенные диполи, 3C – некоторая отрицательная константа. Дисперсионные взаимодействия возникают за счет согласованности возникновения мгновенных диполей и, следовательно, являются коллективными.

Рассмотрим молекулу Cl_2 . На рисунке 13.4 схематически изображен фрагмент кристаллической структуры твердого Cl_2 . Величина дисперсионного взаимодействия при этом составляет $25 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, что является довольно значимой величиной.

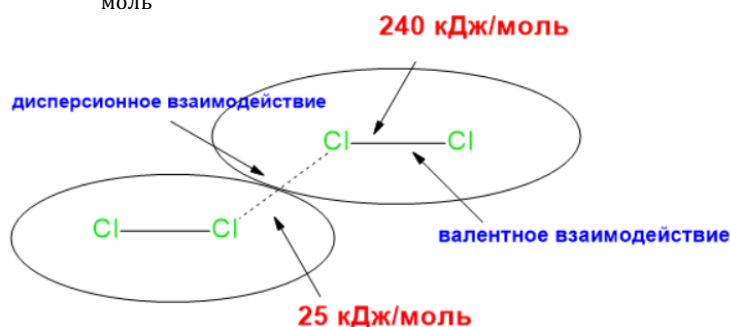


Рисунок 13.4 Иллюстрация к тексту

Из расстояния между молекулами в молекулярных кристаллах вычисляют Ван-дер-Ваальсовы радиусы.

13.4 Отталкивание молекул

На рисунке 13.5 изображен график зависимости энергии от расстояния между молекулами. Из этого графика видно, что при определенном расстоянии энергия взаимодействия очень резко увеличивается т.е. начинается отталкивание

Энергия отталкивания оценивается следующей формулой:

$$E = \frac{K * 1}{r^n} \quad (13.5)$$

где K – некоторая положительная константа, n – может принимать значения от 5 до 12 (чаще всего 12). Вообще говоря, большой показатель степени в знаменателе выражения 13.5 говорит о том, что при столкновении молекулы встречаются практически «твердую» стенку.

Интересно, что Ван-дер-Ваальсов радиус водорода составляет 1.17 Å, а расстояние между атомами водорода в молекуле воды составляет 1.54 Å. Таким образом, можно сказать, что валентные оболочки атомов водорода «вдавлены» друг в друга т.е. между ними происходит взаимодействие, чего мы, однако, никак не учитываем.

Подобные примеры можно привести и для углерода. Ван-дер-Ваальсов радиус углерода составляет 1.8 Å, в то время как расстояние между первым и третьим атомами углерода в молекуле бензола составляет 2.4 Å (см. Рисунок 13.6 слева). Аналогично, расстояние между противоположными атомами углерода в циклобутане составляет 2.2 Å (см.Рисунок 13.6 справа) Таким образом, мы, строго говоря, не можем говорить о том, что рассмотренные атомы углерода не связаны между собой.

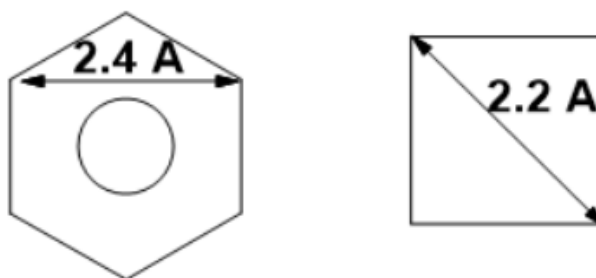


Рисунок 13.6 Иллюстрация к тексту

13.5 Комплексы с переносом заряда

Комплексы с переносом заряда (КПЗ) являются очень слабыми. На рисунке 13.7 изображены схематически в одном масштабе диаграммы МО (слева на право) для валентного соединения и трех разных донорно-акцепторных комплекса. Причем величина щели между связывающей и разрыхляющей орбиталями определяет спектр

поглощения молекулы. КПЗ имеют небольшой энергетический зазор между связывающей и разрыхляющей МО и спектр поглощения такого комплекса уже лежит в видимой области спектра.

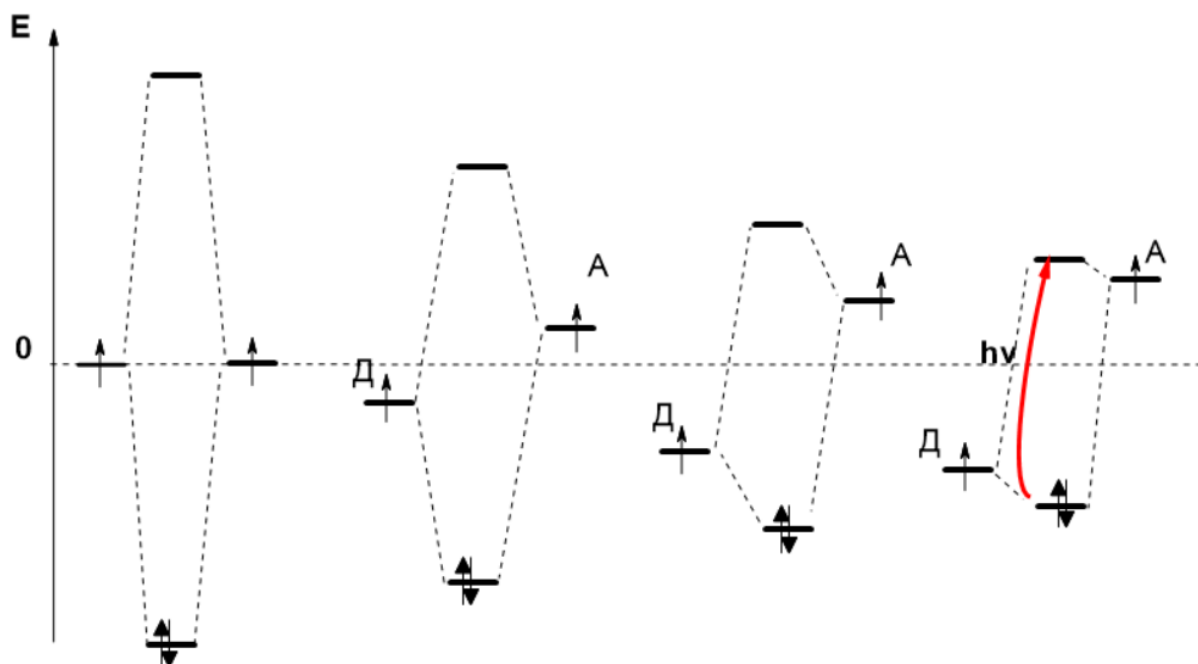
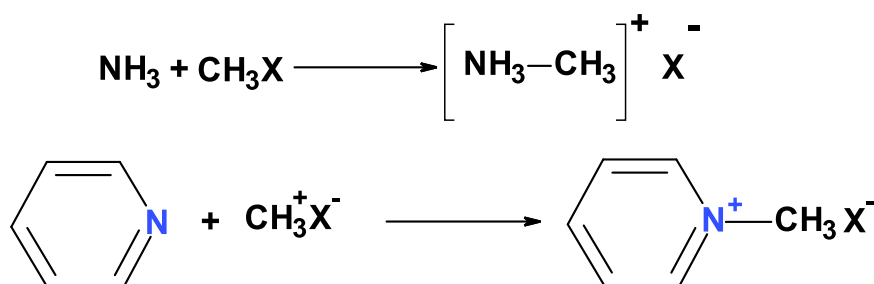


Рисунок 13.7 Схематическое изображение четырех диаграмм МО в одном масштабе для валентного соединения (левая диаграмма) и трех донорно-акцепторных комплексов

Рассмотрим следующие органические реакции:



где $X = \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-, \text{I}^-$. Все соли, кроме $\text{Py}^+ - \text{CH}_3 \text{I}^-$ являются бесцветными. А почему соль $\text{Py}^+ - \text{CH}_3 \text{I}^-$ является окрашенной? Оказывается, данная соль окрашена в силу того, что возникает комплекс с переносом заряда, где анион йода является донором, а акцептором π^* -орбиталь $\text{Py}^+ - \text{CH}_3$. К другим примерам комплексов с переносом заряда можно отнести: диоксан дибромид, I_3^- , йод в спирте и бензол и т.д.

13.6 Закон Бугера-Ламберта-Бера

Закон Бугера-Ламберта-Бера — это физический закон, определяющий ослабление интенсивности параллельного монохроматического пучка света при распространении его в поглощающей среде. Закон Бугера-Ламберта-Бера определяется следующим соотношением:

$$I = I_0 \cdot \exp(\chi \cdot C \cdot l)$$

где I_0 — интенсивность исходного потока света, I — интенсивность прошедшего потока, χ — молярный коэффициент поглощения, C — концентрация вещества, l — толщина поглощающего слоя.

Важно отметить, что добавление к раствору комплекса с переходным зарядом неполярного растворителя стабилизирует состояние с электроном на разрыхляющей орбитали и понижает энергию этой орбитали и дестабилизирует состояние с двумя электронами на связывающей МО, следовательно, энергетическая щель уменьшится и увеличится длина волны поглощаемого свет. Противоположного результата можно добиться добавлением к раствору КПЗ полярного растворителя (см. Рисунок 13.8).

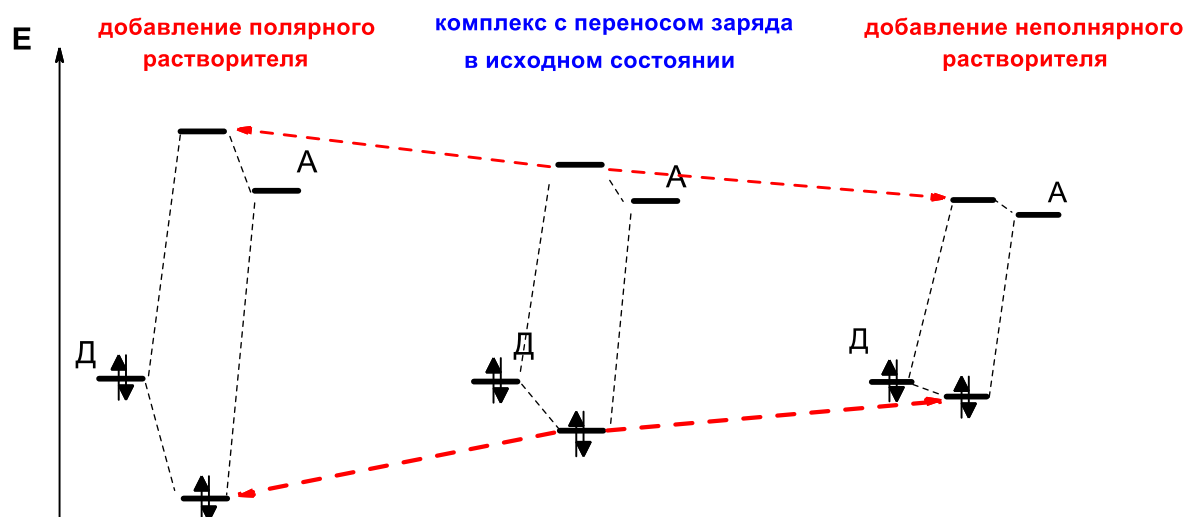


Рисунок 13.8 Иллюстрация к тексту



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ