

Міністерство освіти і науки України
Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

С.А. Циганков
О.В. Швидко
В.О. Янченко

Будова речовини з основами стереохімії

Навчальний посібник

Ніжин – 2020

Будова речовини з основами стереохімії. Навчальний посібник. – НДУ імені Миколи Гоголя, 2020. - 220 с.

Навчальний посібник призначений для студентів, що вивчають дисципліни "Неорганічна хімія", "Загальна та неорганічна хімія" і "Органічна хімія", і складено на підставі навчальних програм з даних дисциплін з урахуванням змісту державних освітніх стандартів вищої професійної освіти за напрямками підготовки дипломованих фахівців і напрямками підготовки бакалаврів.

Викладено теоретичні основи тем "Будова атому", "Періодична система Д.І. Менделєєва", "Хімічний зв'язок і будова молекул", "Комплексні сполуки", "Основи стереохімії". Значну увагу приділяється історичним аспектам формування сучасних уявлень про будову речовини. Посібник може надати істотну допомогу студентам у виконанні контрольних завдань і при підготовці до іспиту по зазначеним навчальним дисциплінам.

Рецензенти:

д. фарм. н., проф. *Демченко А.М.*,
к. х. н., доц. *Москаленко О.В.*

ББК

© Видавництво НДУ ім. М.Гоголя

© Циганков С.А., Швидко О.В.,
Янченко О.В.

Передмова

РОЗДІЛ І. БУДОВА АТОМА

1.1. Зародження ідей атомізму	8
1.2. Ранні моделі атома	8
1.3. Модель будови атому Н. Бора.....	15
1.4. Дуалістична природа світла. Теорія де Бройля.....	20
1.5. Квантово-механічна модель будови атому.....	22
1.6. Квантові числа.	27
1.7. Багатоелектронні атоми. Принцип розміщений електронів на атомних орбіталах.....	33
1.7.1. Принцип Паулі.....	33
1.7.2. Розподіл електронів по підрівнях.....	34
1.7.3. Правило Гунда.....	35
1.8. Спінова мультиплетність.....	35
1.9. Принцип найменшої енергії (правило Клечківського).....	38

**РОЗДІЛ ІІ. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА
ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д.І.МЕНДЕЛЄЄВА**

2.1. Перші спроби систематики хімічних елементів	40
2.2. Закон Мозлі.....	44
2.3. Пріоритет Д.І. Менделєєва у відкритті періодичного закону.....	46
2.4. Структура періодичної системи.....	50
2.5. Форми періодичної таблиці Д.І. Менделєєва	51
2.6. Спорідненість до електрона	52
2.7. Орбітальні радіуси атомів та йонів.....	54
2.8. Перспективи розвитку періодичної системи.....	56

РОЗДІЛ ІІІ. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

3.1. Розвиток вчення про хімічний зв'язок.....	59
3.2. Природа хімічного зв'язку	60
3.3. Ковалентний зв'язок	65
3.4. Метод валентних зв'язків.....	66
3.5. Властивості ковалентного зв'язку.....	68
3.5.1. Енергія і довжина зв'язку.....	68
3.5.2. Кратність зв'язку.....	69
3.5.3. Валентні кути.....	70
3.5.4. Полярність зв'язку	70
3.5.5. Насиченість зв'язку.....	71
3.5.6. Напрявленість зв'язку	72
3.5.8. Дипольний момент хімічного зв'язку.....	72
3.6. Орієнтація хімічних зв'язків у просторі	73
3.7. Гібридизація атомних орбіталей і просторова будова багатоатомних частинок.....	74

3.7.1. sp -гібридизація.....	77
3.7.2. sp^2 -Гібридизація.....	78
3.7.3. sp^3 -Гібридизація.....	78
3.7.4. sp^2d -Гібридизація.....	79
3.7.5. ds -Гібридизація.....	79
3.7.6. sd^3 -Гібридизація.....	79
3.7.7. dsp^2 -Гібридизація.....	80
3.7.8. sp^3d -Гібридизація.....	80
3.7.9. sp^3d^2 -Гібридизація.....	80
3.7.10. sp^3d^3 -Гібридизація.....	81
3.7.11. d^4sp^3 -Гібридизація.....	81
3.8. Резонансні структури.....	81
3.9. Теорія взаємного відштовхування електронних пар (модель Гіллеспі).....	83
3.10. Метод молекулярних орбіталей.....	86
3.10.1. Двохатомні гомоядерні молекули.....	88
3.10.2. Гетероядерні двохатомні молекули.....	95
3.10.3. Багатоатомні молекули.....	98
3.10.4. Електрондефіцитні і електроннадлишкові молекули.....	100
3.11. Йонний зв'язок.....	101
3.11.1. Визначення енергії кристалічної ґратки.....	104
3.11.2. Простотове розміщення йонів.....	105
3.12. Металічний зв'язок.....	106
3.12.1. Зонна теорія твердого тіла.....	107
3.13. Міжмолекулярна взаємодія (сили Ван дер Ваальса).....	109
3.14. Водневий зв'язок.....	110

РОЗДІЛ IV. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ

4.1. Метод валентних зв'язків.....	119
4.2. Теорія кристалічного поля.....	121
4.2.1. Низько- і високоспінові комплекси.....	129
4.2.2. Енергія стабілізації кристалічним полем.....	132
4.3. Метод молекулярних орбіталей.....	133
4.3.1. Октаедричні комплекси без π -зв'язування.....	135
4.3.2. Тетраедричні комплекси з π -зв'язуванням.....	137
4.4. Співставлення ММО, МВЗ і ТКП.....	138
4.5. Забарвлення комплексів.....	138
4.6. Спектрохімічний ряд лігандів.....	140

РОЗДІЛ V. ОСНОВИ СТЕРЕОХІМІЇ

5.1. Зародження стереохімії.....	142
5.2. Теорія оптичної ізомерії.....	145
5.3. Стереохімія і життя.....	146
5.4. Елементи симетрії в органічних молекулах.....	149
5.5. Електронна будова атомів, здатних до оптичної ізомерії.....	150

5.6. Молекулярне моделювання.....	151
5.7. Поворотна ізомерія.....	152
5.8. Способи графічного зображення конформацій і їх номенклатура	153
5.9. Хіральність та енантіомери, правила утворення проєкцій	156
5.10. Діастереомери	160
5.11. Номенклатура оптичних ізомерів	161
5.12. Стереохімія реакцій заміщення в алканах	165
5.13. Стереохімія алкенів. Геометрична ізомерія. (Z, E)-номенклатура	169
5.14. Стереоселективність методів синтезу алкенів	171
5.15. Стереохімія реакцій приєднання до алкенів.....	179
5.16. Стереохімія реакцій окислення алкенів	187
5.17. Стереохімія реакцій приєднання до ациклічної карбонільної групи.....	187
5.18. Карбоцикли. Види напружень. Номенклатура.....	195
5.19. Карбоцикли. Стереохімія хімічних перетворень	203
5.20. Конформація вуглеводів	212
5.21. Стереохімія гетероциклів	215
5. 22. Хіральні сполуки без асиметричних атомів	217

Передмова

Розділ навчальної програми з дисциплін "Будова речовини" охоплює теоретичний базис сучасної хімічної науки. Освоєння цього розділу передбачає створення основи для формування сучасного наукового світогляду, природничо-наукової картини світу, придбання необхідного рівня фундаментальної загальнотеоретичної освіти, яка дозволить згодом досягти високого професійного рівня в самих різних областях практичної діяльності.

Становлення сучасної теорії будови речовини відбувалося протягом значного періоду часу, супроводжувалося геніальними відкриттями і драматичними помилками. Впровадження квантовомеханических уявлень в хімію супроводжується зламом деяких старих уявлень, заміною їх менш наочними і більш абстрактними поняттями, необхідністю засвоєння нової мови і нового способу мислення. Тому виклад нового бачення повинно вестися з урахуванням цих труднощів і в формі, що сприяє їх подоланню. Автори прагнули показати динаміку формування теоретичних уявлень, основоположну роль експерименту, методологію наукових досліджень, співвідношення науки і практики.

На сучасному етапі розвитку органічної хімії стерехімія стала одним з наріжних каменів. Сучасні уявлення про будову органічних молекул повинні базуватись на розміщенні молекули та її замісників в просторі. Саме це обумовлює правильне засвоєння теоретичного матеріалу та пояснює особливості протікання хімічних реакцій.

Існуючі підручники з хімії не відповідають новим вимогам, тому виникла нагальна потреба у виданні посібника, який хоча б частково ліквідувало розрив між зростанням теоретичним рівнем викладання і можливостями навчальної літератури. В посібнику поєднано доступність і простота викладу з достатньою науковою строгістю. Це видання призначене студентам, які вивчають дисципліни хімічного циклу. Зміст навчального матеріалу передбачає наявність базових знань з хімії, отриманих у середній школі. Тим не менш, автори вважав за доцільне повторити деякі базові моменти теорії будови речовини, що вивчаються в школі, в допомогу тим студента, які мають значну перерву в навчанні.

У першому розділі розкрито основні етапи і діалектика розвитку вчення про будову атома, квантовий характер поглинання і випромінювання енергії, корпускулярно-хвильовий дуалізм та хвильові властивості мікрочастинок, характер руху електронів в атомі, електронні енергетичні рівні атома, фізичний зміст квантових чисел, принципи та правила, що визначають послідовність заповнення атомних орбіталей електронами тощо. Другий розділ розкриває історичні аспекти відкриття та становлення Періодичного закону Д.І. Менделєєва і його пояснення в світлі сучасної теорії будови атомів, структуру періодичної системи елементів її варіанти, періодичність у зміні властивостей елементів тощо. Третій розділ описує природу хімічного зв'язку, механізм його утворення, типи хімічного зв'язку, фізико-хімічні властивості сполук з ковалентним, йонним і металічним зв'язком, експериментальні характеристики зв'язків, метод валентних зв'язків, гібридизацію атомних орбіталей, йонний зв'язок та його властивості, будову та властивості сполук з йонним

типом зв'язку, металічний зв'язок, основні положення методу молекулярних орбіталей, міжмолекулярні взаємодії тощо. У четвертому розділі розкрито відомості про природу хімічного зв'язку в комплексних сполуках, метод валентних зв'язків, теорію кристалічного поля, метод молекулярних орбіталей спектральні та магнітні властивості комплексних сполук. У п'ятому розділі наведено основи стереохімії органічних сполук, а саме: теорія оптичної ізомерії, поворотна ізомерія, способи графічного зображення конформацій і їх номенклатура, хіральність та енантіомери, номенклатура оптичних ізомерів. Розглянуто стереохімічні аспекти реакцій заміщення, елімінування, приєднання, окиснення та відновлення.

Автором 1,3 та 4 розділів є С.А. Циганков, другого – О.В. Швидко, а п'ятого - В.О. Янченко.

Посібник може бути корисним також студентам вузів нехімічного профілю, викладачам середніх шкіл, школярам старших класів і всім, хто вперше знайомиться з квантовомеханічними уявленнями в хімії та стереохімією.

РОЗДІЛ I. БУДОВА АТОМА

1.1. Зародження ідей атомізму

Уявленням про атом як основу матерії більше двох тисяч років. Основним автором гіпотези атомізму є давньогрецький філософ Демокріт. Він продовжив розвиток вчення Левкіппа про “атом” – неподільну частинку речовини, яка має істинне буття, не руйнується і не виникає спонтанно. Демокріт описав світ як систему атомів у порожнечі, відкидаючи нескінченну подільність матерії, постулюючи не тільки нескінченність числа атомів у Всесвіті, але і нескінченність їх форм. Згідно його теорії:

– атоми рухаються в порожньому просторі хаотично, стикаються і згідно відповідності форм, розмірів, положень і порядків або об’єднуються, або розлітаються. Утворені сполуки і утворюють складні тіла;

– рух – основна властивість, яка природно притаманна атомам;

– тіла – це комбінації атомів. Різноманітність тіл зумовлена як відмінністю об’єднаних атомів, так і відмінністю порядку з’єднання;

– атоми не можуть стикатися, оскільки все, що не має всередині себе порожнечі, є неподільним, тобто єдиним атомом. Отже, між двома атомами завжди є хоча б маленькі проміжки порожнечі, – відтак навіть у звичайних тілах є порожнеча. Відповідно, при зближенні атомів на дуже маленькі відстані між ними починають діяти сили відштовхування. Водночас, між атомами можливе взаємне притягання за принципом “подібне притягується подібним”.

Ідеї Демокріта мали багато прихильників, але не впливали на розвиток науки, оскільки його гіпотеза було виключно теоретичною, а тому – бездоказовою; вона суперечила вченню Арістотеля, авторитет якого був беззаперечним.

Основні ідеї атомістики Демокріта збереглися завдяки поемі Тита Лукреція Кара “De rerum nature”, у якій викладена вся натурфілософія, в т.ч. і учення про атоми. Гіпотеза атомізму відродилася лише в XVII ст. Цьому сприяли відкриття основних законів хімії, фізики, а також накопичення значного експериментального матеріалу в області фізики і хімії, що свідчили про помилковість уявлень про неподільність атому. Наприклад, при високих температурах або під дією електричного розряду, перебуваючи в газоподібному стані, речовини дають випромінювання, що складається з набору окремих різких ліній. При цьому кожному елементу відповідає свій автентичний набір спектральних ліній, що не залежить від того, до складу якої сполуки входить цей елемент. Це породжувало припущення про те, що особливості атомних спектрів обумовлені внутрішньоатомними явищами. І якщо така складна спектральна картина народжується всередині атома – значить атом має складну будову.

1.2. Ранні моделі атома

Розвиток хімії і фізики у XIX ст. ознаменувався рядом відкриттів, які показали, що атом має складну структуру і складається із субатомних частинок. Перші з цих відкриттів ґрунтувалося на вивченні променів, які випромінюються негативно зарядженим електродом – катодом, і тому одержали назву катодних. Існування катодних променів було показано Круксом і Гольдштейном у 70-ті роки XIX ст.

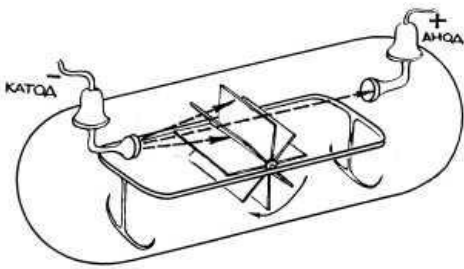


Рис. 1.1. Прилад Крукса

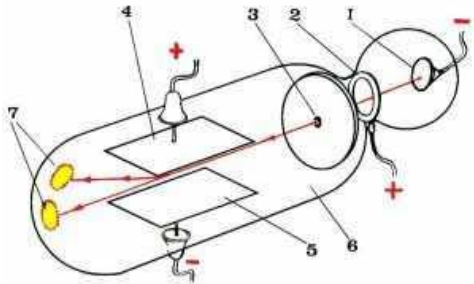


Рис. 1.2. Прилад Томсона для вимірювання відхилення катодних променів 1 - катод, 2 - анод, 3 - отвір, 4, 5 - пластини конденсатора, 6 - частина трубки, покрита зсередини шаром речовини, що світиться під дією катодних променів, 7 - світиться пляма.

– негативно заряджені, оскільки спрямовані до позитивного полюса трубки.

У 1897 р. Дж.Дж. Томсон провів дослід, метою якого було вимірювання відхилення катодних променів у електричному полі (рис. 1.2).

Напругу, що подається на пластини 4 і 5, між якими проходили катодні промені, можна було зменшувати або збільшувати. Чим вище була напруга на пластинках 4 і 5, тим сильніше відхилявся від прямолінійної траєкторії потік катодних променів. Експерименти з газорозрядними трубками показали, що до складу атомів повинні входити негативно заряджені частинки.

У 1885 р. Й. Бальмер експериментально встановив співвідношення між довжинами хвиль у спектрі випускання (емісійному спектрі) атому водню: довжина хвилі визначається порядковим номером лінії.

У 1895 р., виконуючи дослід з катодними променями, В.К. Рентген виявив слабе світіння екрану. Таким чином були відкриті Х-промені, які пізніше отримали назву рентгенівських променів (у США, Великій Британії та Франції збереглася назва, яка була дана власне Рентгеном, – “X-Rays”, тобто “Х-промені”). Ученим були встановлені властивості Х-променів, а саме: висока проникна здатність крізь більшість непрозорих матеріалів (при цьому вони не відбиваються і не заломлюються), а також їх іонізуюча дія. Сама природа Х-променів (електромагнітні коливання з малою довжиною хвилі) стала зрозуміла пізніше¹.

У 1853 р. А. Массон провів дослід з пропусканням електричних розрядів через скляну трубку, з якої було відкачане повітря. Згодом Вільям Крукс провів безліч дослідів з розрядженими трубками, і відтоді їх називають круксовими (їх “нащадки” – електронно-променеві телевізори та монітори) (рис. 1.1). У скляну трубку впаювали 2 електроди, потім трубку вакумували до тиску 0,013 Па. На електроди подавали високу напругу і за світінням стінок трубки та залишкових газів спостерігали потік часток від катоду до аноду. Якщо на шляху цього пучка встановлювали будь-яку перешкоду, наприклад, вертушку – вона починала обертатися, вказуючи, що частки мають кінцеву масу.

Описуючи катодні промені, Крукс відзначав такі їх властивості:

- викликають світіння деяких речовин, нанесених на внутрішню поверхню трубки;
- мають кінетичну енергією і здатні передавати механічний рух вертушці з лопатями;
- відхиляються магнітним полем;

¹ На думку багатьох істориків науки і вчених-фізиків Іван Пулюй та Нікола Тесла, які провели цілий ряд досліджень з газорозрядними трубками, виявилися найближче до розгадки природи випромінювання, що породжується катодними променями. У 1880-1882 рр. І. Пулюй докладно описав видимі катодні промені. А в 1881 р. сконструйована ним трубка, що випромінює Х-промені - прообраз сучасних рентгенівських апаратів, була визнана гідною Срібної медалі на

Роком пізніше А. Беккерель установив, що солі урану самовільно випромінюють невидимі, схожі на рентгенівські, промені. Цей учений дослідив властивості такого випромінювання і намагався визначити його природу. Але йому це не вдалося: Беккерель помилково припустив, що відкрите ним випромінювання є однією з форм фосфоресценції. “Промені Беккереля” пізніше були ретельно вивчені П. Кюрі та його дружиною М. Кюрі і отримали назву “радіоактивність”.

У 1889 р. О.Г. Столетов відкрив явище фотоэффекту – випускання поверхнею металу негативно заряджених частинок під дією короткохвильового випромінювання. Те ж саме відбувається під час розжарювання металів – термоемісія. Всі ці експериментальні дані підтверджували гіпотезу про складність будови атомів.

У 1899 р. Е. Резерфордом установлено, що радіоактивні елементи випускають 2 види випромінювань – α - та β -променями. Пізніше було встановлено, що радіоактивні речовини можуть випускати 3 види випромінювань: α , β та γ . Дослідження радіоактивного випромінювання продовжили Е. Резерфорд і Ф. Содді. Вони встановили природу радіоактивності: α -промені – потік позитивно заряджених частинок – ядер атому гелію і, відповідно, α -частки мають масу 4 а.е.м. і заряд +2; β -промені – потік електронів; γ -промені – електромагнітне випромінювання з короткою довжиною хвилі (порядку 0,005–0,0001 нм).

Заряд α -частинок удвічі більший, ніж заряд електрону, вони мають швидкість 20000 км/с і сильно іонізують повітря: при сутиканні з молекулами кисню і азоту α -частинки “вибивають” з них електрони; в тому місці, де вони пройшли, залишається “хвіст” заряджених молекул (газові іони). Одна α -частинка може створити 200000 пар газових іонів, тому вона досить швидко витрачає свою енергію та зупиняється. α -Частинки проходять у повітрі досить короткий шлях – від 7 до 20 см. Навіть листок паперу повністю затримує їх. Слід відмітити, що α -частинки виносять основну частину енергії радіоактивного розпаду.

β -Розпад – тип радіоактивного розпаду, який обумовлений слабкою взаємодією² і змінює заряд ядра на одиницю. При цьому ядро може випромінювати β -частинку (електрон або позитрон). У випадку випромінювання електрону він називається “ β -мінус” (β^-), а у випадку випромінювання позитрону – “ β -плюс” (β^+) розпадом. Окрім β^- -розпаду та β^+ -розпаду, до бета-розпадів також належать електронний

Міжнародній електротехнічній виставці в Парижі. У всьому світі вона стала відома як «лампа Пулюя» і навіть протягом деякого часу випускалася серійно. Сконструйована за 14 років до відкриття В.К. Рентгена, вона генерувала промені, названі згодом за пропозицією анатома Коллікера рентгенівськими. За допомогою цього пристрою І. П. Пулюй вперше у світовій практиці зробив знімок зламаної руки 13-річного хлопчика, знімок руки своєї дочки зі шпилькою, що лежить під нею, а також знімок скелета мертвнонародженої дитини. Серія рентгенограм органів людини, виконана Пулюєм, була настільки чіткою, що дозволила виявити патологічні зміни в тілах пацієнтів. Однак відсутність належним чином обладнаної лабораторії і матеріальні труднощі гальмували дослідження вченого.

² **Слабка взаємодія, або слабка ядерна взаємодія** – одна із чотирьох фундаментальних взаємодій в природі, наприклад, β -розпад. Ця взаємодія називається слабкою, оскільки дві інші взаємодії (сильна і електромагнітна) характеризуються значно більшою інтенсивністю. Слабка взаємодія є короткодіючою - вона проявляється на відстанях, значно менших розмірам атомного ядра (характерний радіус взаємодії 10^{-18} м).

захват – коли ядро захоплює електрон атома. В усіх випадках β -розпаду ядро випромінює електронне нейтрино (β^+ -розпад, електронний захват) або антинейтрино (β^- -розпад).

У 1913 р. К. Фаянсом та Ф. Содді було відкрито закон радіоактивного зсуву: під час випускання атомом радіоактивної речовини α -частинки, порядковий номер одержаного елементу на 2 одиниці менше порядкового номера вихідного елементу. Адже α -частинка має подвійний позитивний заряд: вона забирає з ядра 2 одиниці заряду, і позаяк заряд дорівнює порядковому номеру – то і порядковий номер повинен зменшитися на 2 одиниці. Викидання радіоактивним ядром β -частинки (електрону) має привести до зростання порядкового номера на одиницю, оскільки зменшення негативного заряду рівноцінне збільшенню позитивного.

Першим із субатомних частинок був відкритий електрон. Про його існування згадувалося в середині XVIII ст. Формально термін “електрон” уведений у 1891 р. Дж. Стоней, для позначення деякого елементарного негативного електричного заряду. Але конкретизація і уточнення поняття “електрон” стало можливою після робіт із дослідження природи катодних променів Дж.Дж. Томсона, якого вважають першовідкривачем електрону. Ним було встановлено співвідношення між масою та зарядом електрона. У 1909 р. Р.Е. Міллікен, виконуючи експерименти з краплинами олії, визначив заряд електрона ($1,6022 \cdot 10^{-19}$ Кл). Поєднання із співвідношенням e/m дозволило обрахувати масу m електрона ($9,10960 \cdot 10^{-28}$ г).

У 1886 р. Е. Гольдштейн спостерігав випромінювання перфорованим катодом позитивно заряджених променів, які він назвав *каналовими променями*. В 1914 р. у процесі створення моделі атому, Е. Резерфорд передбачив існування протона та показав, що його маса у 1800 разів повинна перевищувати масу електрона. На існування протона вказували результати експериментів з досліджень радіоактивності і, приблизно до 1920 р., були встановлені його властивості: $p = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл, $m_p = 1,673 \cdot 10^{-24}$ г. Серед інших субатомних частинок, Е. Резерфордом було передбачено існування нейтральної субатомної частинки – нейтрону. Підтвердженням існування нейтрону було встановлено Дж. Чедвіком у 1932 р. під час вивчення результатів бомбардування атомів берилію α -часточками. Маса нейтрона складає $1,675 \cdot 10^{-24}$ г.

До робіт П.А.М. Дірака вважали, що існують лише 3 елементарні частинки – електрон, протон і нейтрон. Однак, після передбачення Діраком існування античастинок інші фізики висунули припущення про існування нових елементарних частинок. Так, у 1935 р. Х. Юкава припустив існування мезону. Відтоді було передбачено і експериментально виявлено велику кількість елементарних частинок.

На сьогодні істинно фундаментальними (елементарними, тобто первинними елементами матерії) вважають *кварки та лептони*. Кварки були передбачені незалежно один від іншого М. Гелл-Маном і Дж. Цвейгом у 1964 р. Згідно кваркової моделі будови матерії, протони та нейтрони збудовані з кварків, а електрон відноситься до лептонів – другий клас неподільних частинок. Кварки можна розподілити на 6 типів. Всі вони мають дробний заряд. Так, протон збудований з кварків із зарядами $+\frac{2}{3}$, $+\frac{2}{3}$ і $-\frac{1}{3}$ (сумарний заряд +1), а нейтрон – з кварків із зарядами $-\frac{1}{3}$, $-\frac{1}{3}$ і $+\frac{2}{3}$ (сумарний заряд 0) (табл. 1.1).

Таблиця 1.1.

Фундаментальні (елементарні) елементи матерії.

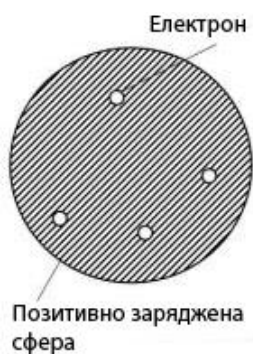
Назва частинки		Символ		Маса		Спін в одиницях \hbar	Електричний заряд, кратний заряду електрона e (частинка-античастинка)		Час життя, s		
		Частинки	Античастинки	В масах електрона m_e	В MeV						
Фотон		γ		0	0	1	0		Стабільний		
Лептони	Електронне нейтрино			0	0	$1/2$	0		Стабільний		
	Мюонне нейтрино			0	0	$1/2$	0		Стабільний		
	Тау-нейтрино			0	0	$1/2$	0		Стабільний		
	Електрон	e^-	e^+	0	0,511	$1/2$	-1	1	Стабільний		
	Мюон	μ^-	μ^+	207	105,66	$1/2$	-1	1	$2,2 \cdot 10^{-6}$		
	Тау-лептон	τ^-	τ^+	3492	1782	$1/2$	-1	1	$1,46 \cdot 10^{-12}$		
Адрони	Мезони	Пі-мезони		π^0		264,1	134,96	0	0	$1,83 \cdot 10^{-16}$	
				π^+	π^-	273,1	139,57	0	1	-1	$2,6 \cdot 10^{-8}$
		Ка-мезони		K^+		966,4	493,67	0	1	-1	$1,2 \cdot 10^{-8}$
				K^0		974,1	437,7	0	0		
	Ета-нуль-мезон				1074	548,8	0	0		$2,4 \cdot 10^{-19}$	
	Нуклони	Протон		p		1836,1	933,28	$1/2$	1	-1	Стабільний (?)
		Нейтрон		n		1838,6	939,57	$1/2$	0		10^3
	Гіперони	Лямбда-гіперон		Λ		2183,1	1115,6	$1/2$	0		$2,63 \cdot 10^{-10}$
		Сигма-гіперони				2327,6	1189,4	$1/2$	1	-1	$8 \cdot 10^{-11}$
						2333,6	1192,5	$1/2$	0		$5,558 \cdot 10^{-20}$
				2343,1	1197,4	$1/2$	-1	1	$1,48 \cdot 10^{-10}$		

По мірі накопичення експериментальних даних були запропоновані різні моделі будови атому. До 1902 р. було проведено достатню кількість експериментів, які однозначно вказували, що атом має складну будову і повинен містити електрони. Оскільки атом у цілому є електронейтральною часткою, то негативний заряд електронів компенсується позитивним зарядом.

Наприкінці XIX – на початку XX ст. існували різні уявлення про будову атома. Деякі вчені-фізики вважали, що атом має планетарну будову. Так, у 1891р. Д. Стоней припустив, що “електрони рухаються навколо атому подібно супутника планет”. Ж. Перрен вважав, що атом має “нуклеарно-планетарну структуру”. Японський фізик Х. Нагаока в 1902 р. стверджував: “простір усередині атому великий у порівнянні з величинами утворюючих їх електричних ядерців. Іншими словами атом являє собою складну астрономічну систему, яка схожа на кільця Сатурна”. За роботами Нікольсона, який розвинув ідеї Нагаоки, атом складається з центральної пози-

тивної зарядженої частинки, навколо якої з однаковою кутовою швидкістю обертаються кільця, заповнені електронами. Спектри атомів пояснюються коливанням кільця. Такі уявлення про структуру атома не мали популярності поміж більшості фізиків, оскільки суперечили законам електродинаміки. Згідно цих законів, електрон, обертаючись по коловій орбіті, безперервно випромінює енергію. Внаслідок цього він має наближатися до ядра і через 10^{-8} с після початку обертання впасти на ядро. Падіння електрона на ядро означає припинення існування атома, відтак, атоми повинні бути нестійкими. Такий висновок суперечить фактам. По-друге, згідно законів електродинаміки частота випромінювання електрона визначається частотою обертання його навколо ядра. Оскільки через втрату енергії частота обертання плавно змінюється, то і частота випромінювання змінюється безперервно. Тому спектр атома повинен бути суцільним, а не дискретним.

Згідно інших поглядів, електрони в атомі зв'язані з ядром певними силами, подібними до спіралей різної пружності (модель "квазіпружного атома"). Відтак при коливанні електрони дають випромінювання різної частоти. Логічним наслідком цієї моделі було припущення, що число ліній у спектрі елемента дорівнює числу електронів у його атомах. Але у спектрах атомів дуже багато ліній. Наприклад, у спектрі атома заліза їх більше 3000. Керуючись моделлю "квазіпружного атома", слід припустити, що атоми мають досить велику кількість електронів. Од-



нак, це суперечило експериментальним даним, накопиченим на той час: Дж. Дж. Томсон, вивчаючи розсіювання рентгенівських променів на атомах різних елементів, установив, що число електронів у атомах порівняно невелике і дорівнює приблизно половині атомної маси елемента.

У 1903 р. Дж. Дж. Томсон пропонує першу модель атома, за якою позитивний заряд рівномірно заповнює весь об'єм атома, а негативний заряд – електрони, вкраплені у цю позитивно заряджену сферу. Така модель одержала назву "пудинг Томсона" (рис. 1.3). Більш чіткого характеру модель Дж. Дж. Томсона набула, після опублікування робіт У. Томсона (лорда Кельвіна). Останній вбачав атом як сукупність центрального позитивного заряду, рівномірно "розмазаного" по сфері, і електронів, які розташовуються по сферичній поверхні.

Скориставшись гіпотезою лорда Кельвіна, Дж. Дж. Томсон у 1904 р. запропонував наступну модель будови атома: електрони розташовуються в одній площині всередині позитивно зарядженої сфери. Якщо електронів багато, то вони розташовані в атомі за групами. Таким чином, геніальною здогадкою Дж. Дж. Томсона була шарувата структура атома.

Усі отримані до того часу експериментальні дані модель Дж. Дж. Томсона пояснити не могла. Вона, в деякій мірі, пояснювала досліди Фарадея і експерименти з газорозрядними трубками, але не могла відповісти на головне питання: "чи може

існувати така система електричних зарядів?”³ Незважаючи на це, вчені деякий час усе ж користувалися цією моделлю.

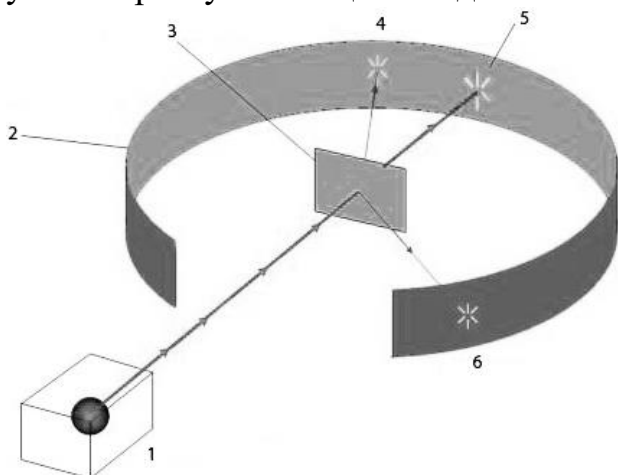


Рис. 1.4. Дослід Е.Резерфорда. 1 – джерело α -частинок, 2 – екран, 3 – золота фольга; 4 – відхилена α -частинка, 5 – не розсіяні α -частинки, 6 – відбита α -частинка.

яючи траєкторії свого руху. Це підтверджувало правильність моделі атома Дж. Дж. Томсона. Деякі частки відхилилися від початкової траєкторії – приблизно 1 з 8000 α -часточок⁴ відхилилася на кут близький до 180° .

Згідно результатів цього експерименту було зроблено наступні висновки:

- 1) в атомі є “перешкода”, яку було названо ядром;
- 2) ядро має позитивний заряд (позитивно заряджені α -частинки не відбивалися б назад);

3) ядро має дуже маленькі розміри порівняно з розмірами самого атома (незначна частина α -частинок змінювала напрямок руху);

- 4) ядро має велику масу порівняно з масою α -частинок.

Експерименти з розсіювання α -частинок дозволили також визначити розмір ядра і атома:

- ядро має діаметр порядку $10^{-15} - 10^{-14}$ м;
- атом має діаметр порядку 10^{-10} м.

Заперечуючи твердження Дж. Дж. Томсона, Резерфорд запропонував тезу, що позитивний заряд у атомі локалізований: атом складається з позитивно зарядженого ядра, яке займає в атомі дуже малий об’єм. Навколо ядра рухаються негативно заряджені електрони.



Рис. 1.5. Планетарна модель будови атому Е. Резерфорда

³ Однією з основних теорем електростатики є теорема С. Ерншоу: твердження про те, що в системі електричних зарядів, які не взаємодіють між собою через жодні інші сили, крім кулонівських, неможлива стійка рівновага. Тобто, електрон і ядро, не можуть залишатися в стані спокою. Якщо електрон обертається навколо ядра, то він рухається з прискоренням і повинен випромінювати електромагнітні хвилі, втрачаючи енергію. Ці міркування, виходячи із засад класичної фізики, створювали свого часу складність для планетарної моделі атома.

⁴ За різними літературними джерелами: від 5000 до 20000 α -часток

електрони. При цьому сумарний негативний заряд електронів і позитивний заряд ядра компенсують один одного, відтак атом є електронейтральною системою. Для пояснення отриманих результатів Резерфорд запропонував планетарну модель будови атому: у центрі – ядро, що містить основну масу та весь позитивний заряд атома, навколо ядра обертаються електрони (рис. 1.5).

Цю модель досить добре пояснював накопичений до того часу експериментальний матеріал. Але така модель мала і певні недоліки. Рух електронів є стійким, якщо сила притягання до ядра урівнювалася доцентровою силою:

$$\frac{e^2 Z}{r^2} = \frac{mv^2}{r},$$

де, e – заряд електрону; eZ – заряд ядра (для атому водню $Z = 1$); r – відстань від центру ядра до електрону (радіус орбіти, яка передбачалася круговою); m – маса; v – швидкість руху електрону (умова Резерфорда).

З точки зору класичної фізики модель Резерфорда не могла бути стійкою, оскільки рух електрону по коловій орбіті є рух із прискоренням, яке направлене до центру обертання, а прискорений рух електричного заряду супроводжується випромінюванням і поступовою втратою енергії. Електрон при втраті енергії під час випромінювання, має впасти на ядро, рухаючись по спіральній траєкторії. При цьому час існування атому оцінювався часовим інтервалом у 10^{-10} с. Безупинна зміна траєкторії електрона сприяє безупинній зміні частоти випромінювання і безупинному спектру випромінювання. Але експерименти показували, що спектр випромінювання атомів водню, а також інших атомів, що знаходяться в газоподібному стані, складається з декількох смуг, тобто має дискретний характер.

Питання про те, як знайти вихід із цієї ситуації, залишався відкритим, поки до досліджень будови атома не були залучені нові фізичні ідеї, які становлять основу квантової механіки.

1.3. Модель будови атому Н. Бора.

Вихід із положення було знайдено у 1913 р. Н. Бором, який запропонував власну теорію будови атома Гідрогену, яка водночас розв’язувала проблему стійкості планетарної моделі атома та пояснювала спектри атома Гідрогену. Теорія Н. Бора базується на понятті квантування енергії і була сформульована у вигляді двох постулатів. При цьому Н. Бор цілком не відкидав гіпотезу планетарної моделі будови атому, але для пояснення стійкості такої системи зробив припущення, що закони класичної фізики не спроможні для опису таких систем, як атоми (рис. 1.6).



Рис. 1.6. Модель будови атому Н. Бора

У 1900 р. М. Планк, вивчаючи проблему розподілу енергії у спектрі абсолютно чорного тіла, дійшов висновку, що атом поглинає енергію невеликими порціями – квантами, причому між величиною “порції енергії” ε і частотою ν хвилі існує залежність:

$$\varepsilon = h\nu, \quad (1.1)$$

де h – коефіцієнт пропорційності, який має значення $6,62 \cdot 10^{-27}$ ергс.

У 1913 р. Н. Бор запропонував нову модель будови атома. Головним у ній було припущення про “стаціонарні орбіти”. Основні положення цієї теорії викладені у постулатах:

Перший постулат Бора. Електрони можуть обертатися навколо ядра за строго визначеними стаціонарними орбітами, при цьому вони не випромінюють і не поглинають енергію.

Другий постулат Бора. При переході з однієї орбіти на іншу електрон поглинає або випускає порцію енергії.

Якщо позначити енергію атома до переходу електрону E_1 , а після переходу E_2 , то, відповідно, справедливим буде рівняння:

$$E_1 - E_2 = h\nu. \quad (1.2)$$

Згідно теорії Бора, в атомі радіуси орбіт не можуть приймати будь-які довільні значення. Згідно з класичними законами фізики до умови Резерфорда необхідно додати ще одну – квантову умову. Оскільки енергія атома змінюється порціями, то і величини, пов’язані з енергією – наприклад імпульс – теж мають змінюватися на деякі порції, тобто безперервно. Імпульсу в прямолінійному русі відповідає момент імпульсу в обертальному русі. У прямолінійному русі:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}, \quad (1.3)$$

де $p = mv$, E – кінетична енергія.

Обертальний рух характеризується кутовою швидкістю:

$$\omega = \frac{v}{r}, \quad (1.4)$$

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{m\omega^2 r^2}{2},$$

$mr^2 = I$ називається моментом інерції і відіграє роль, яка аналогічна масі:

$$E = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{I^2\omega^2}{2I} = \frac{(I\omega)^2}{2I}, \quad (1.5)$$

це рівняння відповідає рівнянню:

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad (1.6)$$

де p відповідає $I\omega = mvr$ – моменту імпульсу.

Н. Бор припустив, що момент імпульсу mvr для електрона в атомі може приймати дискретні значення, рівні цілому числу квантів дії $h/2\pi$, – відтак одержав другу умову, яка повинна виконуватися для того, щоб рух електрону був стійким. Математично це може бути виражено наступним чином:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}, \quad (1.7)$$

де m – маса електрона, v – лінійна швидкість його обертання, r – радіус орбіти, n – головне квантове число, що набуває цілочисленних значень від 1 до нескінченності, а $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж/с – стала Планка. Це рівняння є математичним виразом першого постулату Бора.

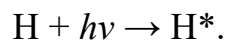
Величина r визначається числом n , оскільки можливі радіуси відносяться як $1^2 : 2^2 : 3^2 \dots$. Енергія електрону (сума кінетичної та потенціальної енергії), згідно Бора, дорівнює:

$$E = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 h^2}, \quad (1.8)$$

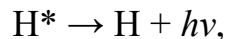
тобто вона залежить від цілого числа n , яке є головним квантовим числом.

У цьому рівнянні всі величини, крім n , є константами. Тому, енергія електрона в атомі визначається значенням головного квантового числа. Коли електрон перебуває на першій “борівській” орбіті ($n = 1$) атом має максимальну стійкість. Для атома водню при $n = 1$, $E = 2,176 \cdot 10^{-18}$ Дж, або 13,6 eV (1 електронвольт – це енергія, якої набуває електрон, проходячи різницю потенціалів у 1 вольт, і дорівнює $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж). У разі ж збільшення n потенціальна енергія електрона зростає доки не стане дорівнювати нулю (при $n \rightarrow \infty$).

У атомі Гідрогену електрон має мінімальну енергію на першій орбіті. Такий стан електрона є *основним* або *не збудженим*. Якщо надати йому достатньої кількості енергії, то він може перейти на іншу орбіту з більшим радіусом. Такий стан є *нестійким* або *збудженим*:



Збуджений атом (H^*) прагне позбутися надлишку енергії (здебільшого час перебування атома у збудженому стані становить $\approx 10^{-8}$ с) і переходить у нормальний стан з випромінюванням того самого кванту енергії:



Якщо перехід відбувається з “далекої” орбіти на ближчу до ядра, квант енергії випромінюється; якщо з близької на більш віддалену – атом поглинає квант енергії.

Таким чином, енергія електрону в теорії Бора визначається тим же квантовим числом n , що і момент кількості руху. Знаючи енергію атому в двох станах, які відрізняються положенням електрона, можна обрахувати і частоту коливань, що відповідає переходу електрону.

Теорія Бора дозволила обчислити частоти ліній спектру атому Гідрогену, а практична спектроскопія могла або спростувати, або підтвердити цю теорію. На той час було відомо, що лінії спектру випускання Гідрогену групуються в серії. Довжини хвиль кожної лінії серій вдається обрахувати з більшою точністю за рівнянням, що є узагальненим емпіричним рівнянням Бальмера:

$$\nu_H = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (1.9)$$

де, R_H – стала величина – константа Рідберга. Відтак, частоти ліній залежали від цілих чисел, фізичний зміст яких залишався незрозумілим. Згідно Бора, такий результат є закономірним, оскільки квантове число, яке визначає величину енергії E , може набувати лише цілих значень.

Частота, яка випромінюється при переході з квантового стану E_1 у квантовий стан E_2 дорівнює

$$\nu = \frac{(E_1 - E_2)}{h}. \quad (1.10)$$

Якщо у рівняння (1.10) замість енергії E_1 і E_2 підставити значення енергії з (1.8), а частоту на хвильове число $\left(\nu = \frac{\nu}{c}\right)$, матимемо:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (1.11)$$

Якщо параметр n_1 дорівнює 2, то вираз (4.9) перетвориться на рівняння Бальмера. Множник у рівнянні (1.11) $\frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3}$ повинен дорівнювати сталій Рідберга (R_H). Обчислення величини сталої Рідберга збіглося зі значенням, встановленим експериментальним шляхом: $R_{\text{експ.}} = 109677,581 \text{ см}^{-1}$; $R_{\text{теор.}} = 109681 \text{ см}^{-1}$, що стало підтвердженням правильних припущень про існування в атомі стаціонарних орбіт і справедливості теорії Бора.

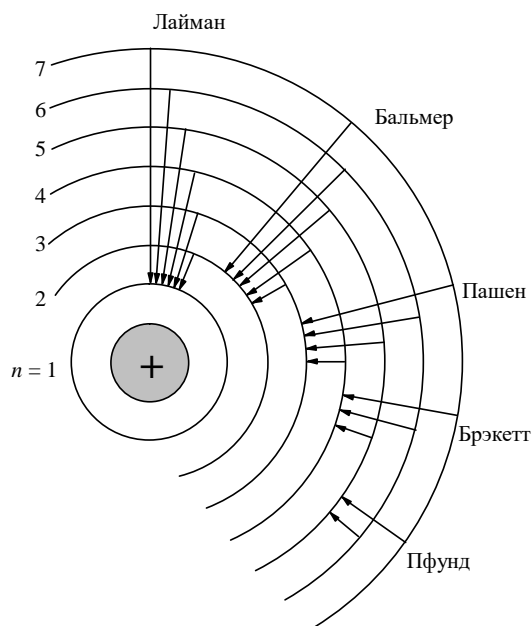


Рис. 1.7. Електронні переходи в атомі водню, що відповідають різним серіям

На рис. 1.7. схематично показано як виникають спектральні серії атомарного Гідрогену за Бором. Якщо електрон переходить з 3, 4, 5... квантових рівнів на другий квантовий рівень, виникає серія Бальмера (видима серія). Аналогічна картина простежується для ліній серії Лаймана (ультрафіолетова серія), для якої квантовий рівень, на який повертаються електрони з вищих квантових рівнів, є 1; для серії Пашена (інфрачервона серія) електрони повертаються на третій квантовий рівень. Цікаво, що на момент, коли була розроблена модель атома Бора, відомими були лише серії Лаймана, Бальмера та Пашена. Серії Бреккетта і Пфунда були передбачені теорією Бора. Останню з п'яти серій (серію Пфунда) було відкрито у 1924 р.

Частота випромінювання при переході електрона з однієї орбіти на іншу пов'язана з енергією рівнянням:

$$E = h\nu \text{ або } E = \frac{hc}{\lambda}$$

де c – швидкість світла у вакуумі рівна $3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$. Тому частота випромінювання залежить від різниці між енергіями рівнів (ΔE). Тому енергія кванта тим більша, чим вища частота випромінювання. Мале значення сталої Планка ($6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$) відповідає досить малому значенню енергії, яка “укладається” у кожному кванті. Тому у великих кількостях енергії її дискретна природа практично не виявляється.

Розрахунки Бора співпали з експериментальними даними (табл. 1.2.).

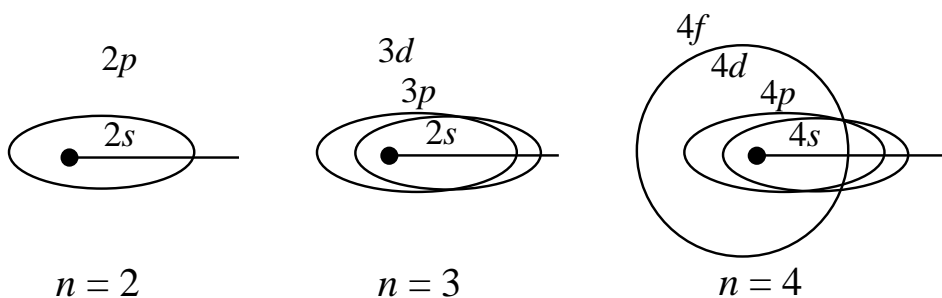
Проте теорія Бора обмежується лише атомом Гідрогену. Відносно атома Гелію ця теорія є малоефективною, розрахунки ж для складних атомів взагалі не можна було виконати на основі спрощених уявлень Бора.

Таблиця 1.2.

Довжини хвиль спектральних ліній у серії Бальмера (видима область)

λ , нм (експеримент)	λ , нм (розрахункові)
656,466	656,47
486,271	486,28
434,171	434,17
410,291	410,293
397,12	397,123

При детальному вивченні спектральних ліній виявилось, що деякі з них представляють собою не одну, а декілька близько розташованих ліній. Це вказувало на те, що існують різні орбіти, на якій електрони мають близькі значення енергії. Для пояснення цього факту А. Зоммерфельд припустив, що електрони обертаються не лише по круговим, але і еліптичним орбітам. Ним уведено поняття другого квантового числа, яке напряму пов'язане з орбітальним рухом електронів. Це дозволило пояснити розходження в енергії підрівнів з однаковим головним квантовим числом n , можливістю проникнення електрона на еліптичній орбіті в близьку до ядра область (рис. 1.8.). Для атома водню, що має ядро із зарядом $+1$, енергія всіх підрівнів з однаковим n має бути однакою. Але для атома літію, в якому ядро із зарядом $+3$ екранується двома внутрішніми електронами, третій зовнішній електрон відчуває притягання ефективного заряду $+1$. Електрон на еліптичній орбіті проникає під екрануючу оболонку і тому на частині своєї траєкторії витримує дію позитивного заряду $+3$. Звідси випливає, що сильно витягнуті еліптичні орбіти мають



додаткову стабільність.

Найбільш еліптичні з усіх орбіталей – s -орбіталі, які, згідно моделі Зоммерфельда, відповідають найбільш стабільним серед

Рис. 1.8. Зоммерфельдівські орбіти

усіх підрівнів. У багатоелектронних атомах, ядро яких оточене екрануючими підрівнями внутрішніх електронів, електрони на найбільш витягнутих еліптичних орбітах, проникаючи через ці оболонки, повинні відчувати більш сильне притягання ядра. Тому такі орбіталі виявляються більш стабільними і мають меншу енергію. Так, $4p$ -підрівень повинен розташовуватися нижче, ніж $4f$ -підрівень.

Модель Зоммерфельда дозволила пояснити атомні спектри лише до лужних металів.

Крім того, теорія Бора також не могла пояснити ефекту Зеемана: розщеплення спектральних ліній під дією магнітного поля. На рис. 1.9 показано розщеплення кожної з двох близько розташованих ліній (дублету) в натрієвому спектрі на ще дві лінії у слабкому магнітному полі. Пояснити це явище можна за умови введення третього квантового числа.

Таким чином, для опису електрону необхідно 3 квантових числа. Кожне нове квантове число вводилося для того, щоб описати результати експерименту. Проте,

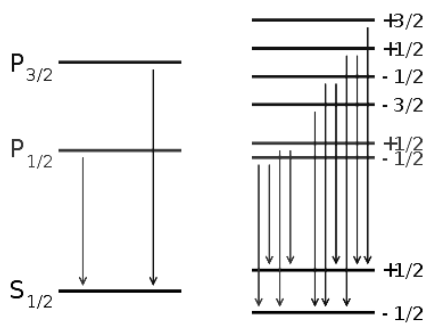


Рис. 1.9. Ефект Зеемана для переходу між дублетними S і P термами (наприклад, альфа перехід у Лайманівській серії). Зліва – незбурені рівні. Справа – рівні, розщеплені під дією магнітного поля. Стрілками показано дипольно-дозволені переходи.

навіть за наявності трьох квантових чисел неможливо було пояснити всі особливості утворення лінійчатих спектрів гідрогенподібних атомів. Але, основним недоліком теорії Бора було те, що з її позицій неможливо було пояснити атомні спектри решти хімічних елементів. Навіть атоми лужних металів (Li, Na, K, Rb, Cs), в яких на зовнішньому енергетичному рівні знаходиться один електрон, дають спектри, які не узгоджуються з теорією Бора.

Дану проблему можна оминати, якщо підходити до опису будови атома з позицій більш широкої теорії – квантової механіки, що розглядає поведінку часточок у мікросвіті. Закони, що описують явища мікросвіту, суттєво відрізняються від законів, що описують поведінку тіл у макросвіті.

Застосування квантової механіки до теорії будови атома дозволило пояснити деякі експериментальні дані, які не можливо пояснити з позицій теорії Бора.

1.4. Дуалістична природа світла. Теорія де Бройля

Двоїста природа мікросвіту була уперше встановлена для світла. Відоме рівняння $\epsilon = h\nu$, всі наслідки з якого підтверджувалися експериментально, прямо вказувало на двоїсту природу випромінювання. Це рівняння ліворуч містить “порцію енергії” – квант, а праворуч – частоту, тобто характеристику безперервного процесу розповсюдження електромагнітної хвилі. Тому, світло, яке до цього розглядали як суто хвильовий процес, за певних умов виявляє властивості, характерні для часточок. З одного боку для світла характерні такі явища, як інтерференція та дифракція, що можуть бути поясненими лише з позицій хвильової природи. З іншого – явище фотоэффекту, яке з позицій цієї теорії описати неможливо. Останнє можна зробити, припустивши, що світло має корпускулярну природу.

У 1905 р. А. Ейнштейн припустив, що світло випромінюється у вигляді часток, названих фотонами або квантами. Розвиток уявлень М. Планка та А. Ейнштейна показали, що справджуються не лише хвильова теорія Гюйгенса, а і ранні уявлення Ньютона про корпускулярну природу світла. Підтвердженням цього є досліди Комптона, згідно яких фотон і електрон, при зіткненні, поведуть себе як елементарні частинки.

Як відомо, для фотону існує зв'язок між хвильовими та корпускулярними властивостями. Кожен фотон має енергією, яка обумовлена рівнянням:

$$E = h\nu \text{ або } E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (10)$$

де ν – частота, зв'язана з хвильовим рухом, а E – енергія, яка може бути виражена через такі корпускулярні характеристики, як маса та швидкість (імпульс).

З корпускулярної природи світла впливало, що фотони повинні мати визначену масу. Маса спокою фотона дорівнює нулю, але під час руху він набуває

динамічної маси. Для обчислення цієї маси, Ейнштейном запропоновано рівняння еквівалентності маси і енергії:

$$E = mc^2. \quad (12)$$

де c – швидкість світла у вакуумі.

Поєднуючи рівняння (10) і (12) одержимо:

$$m = \frac{h}{\lambda c}; \quad p = mc = \frac{h}{\lambda} \quad \text{або} \quad \lambda = \frac{h}{p}, \quad (13)$$

де p – імпульс фотона.

У 1924 р. Л. де Бройлем запропоновано гіпотезу, згідно якої не лише світло, але і матеріальні частинки мають двоїсту природу – властивості хвилі та частинки. Відповідно, для електрону характерні властивості електромагнітних хвиль, і для нього можна розрахувати довжину хвилі, яка ціле число раз $2\pi r = n\lambda$ укладається на орбіті руху електрону. Тобто де Бройль порівняв її із стоячою хвилею. Прикладом стоячої хвилі можуть бути коливання закріпленої з обох кінців струни, яка може коливатися тільки з певною частотою. Коли хвиля коливається як одне ціле, то видає основний тон; при коливанні з більш короткою довжиною хвилі видаються обертони. Коливання з довжиною хвилі, при якій амплітуда не стає рівною нулю на кінцях закріпленої струни, не можуть здійснюватися (рис. 1.10). Точка на струні, де амплітуда стоячої хвилі дорівнює нулю, називається *вузлом*, а точка з максимальною амплітудою коливання – *пучністю*.

Однак, згідно з припущень Бора про квантування кутового моменту електрону (рівняння (4.3)) впливає:

$$2\pi r = n \left(\frac{h}{m_e v} \right).$$

Таким чином, уявлення про виникнення стоячих хвиль на орбітах дає співвідношення, що пов'язує масу електрона m_e , його швидкість v і довжину хвилі λ :

$$\lambda = \frac{h}{m_e v}. \quad (4.10)$$

Для перевірки своїх припущень де Бройль обчислив довжину хвилі електрону, який перебуває на “борівських” орбітах. Для цього необхідно знати лінійну швидкість руху електрона. Вираз для визначення швидкості руху електрона на будь-якому квантовому рівні можна знайти з рівнянь (4.2) і (4.3):

$$v = \frac{2\pi e^2}{h} \cdot \frac{1}{n}.$$

Підставивши всі відомі величини в це рівняння, отримаємо:

$$v = 2,187 \cdot 10^6 \cdot \frac{1}{n} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

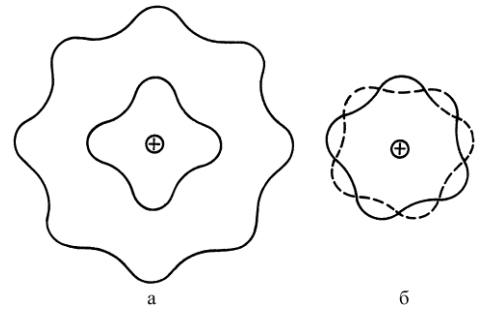


Рис. 1.10. Гіпотеза де Бройля: а - стоячі хвилі; при обертанні електрона навколо ядра положення *max* і *min* хвиль зберігаються; б - картина хвильового руху не відповідає розв'язання рівняння Шредингера; *max* при одному обертанні електрону повністю гаситься *min* при наступному обертанні.

Отже, на першій “борівській” орбіті електрон рухається майже у 137 разів повільніше, ніж світло у вакуумі.

Швидкості електрона на різних “борівських” орбітах співвідносяться між собою як обернені числа натурального ряду:

$$v_1 : v_2 : v_3 : \dots : v_n = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \dots : \frac{1}{n}.$$

Довжину хвилі такої частинки часто називають довжиною хвилі де Бройля. Використовуючи формулу де Бройля, можна визначити довжину хвилі будь-якої матеріальної частинки. Для цього достатньо знати її кінетичну енергію та швидкість. Кінетичну енергію визначають експериментально:

$$E = \frac{mv^2}{2}$$

E електрону на K -підрівні атому Гідрогену дорівнює $0,218 \cdot 10^{-17}$ Дж. Звідси:

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}}, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{6,62 \cdot 10^{-27}}{\sqrt{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-28} \cdot 0,218 \cdot 10^{-10}}} = 0,333 \text{ нм}$$

Якщо розрахувати довжину хвилі для мікрочастинок, наприклад для частинки з масою 1 г , яка рухається зі швидкістю 1 см/с , то отримаємо $\lambda = 6,6 \cdot 10^{-27} \text{ см}$, а це означає, що макрочастинки хвильових властивостей практично не виявляють.

Експериментальне підтвердження гіпотези де Бройля було отримано у 1927 р. американськими фізиками К. Девіссоном і Л. Джермером, а також англійським ученим Томсоном і П.С. Тартаковским, які спостерігали дифракцію електронів на кристалах металів (кристал нікелю). Нині є беззаперечні докази хвильових властивостей нейтрона та інших елементарних частинок. Довжину хвилі електрону та нейтрону можна використовувати для розрахунків відстаней у кристалічній ґратці. Глушення сенсу цієї хвилі було запропоновано М. Борном: змінною величиною є ймовірність знаходження частки в заданому місці простору. М. Борн виходив із принципу невизначеності В. Гейзенбергом.

У 1929 р. Штерн виявив подібну дифракцію під час проходження через речовину атомних і молекулярних пучків.

У теорію Бора принцип квантування був уведений довільно і базувався на законах класичної механіки. Відкриття хвильових властивостей електрона, фотоефекту, досліди з абсолютно чорним тілом привели до створення нового розділу фізики – квантової механіки. Квантовомеханічна модель атома не така наочна, як модель Бора; математичний апарат квантової механіки складніший.

1.5. Квантово-механічна модель будови атому

Враховуючи велику швидкість електрону та малий радіус першої “борівської” орбіти, уявити рух електрона по певній траєкторії неможливо, оскільки замкнута стояча хвиля електрона охоплює цілий атом, формуючи довкола атомного ядра “електронну хмаринку”. Тому у встановленні точних координат електрону завжди існує певна невизначеність.

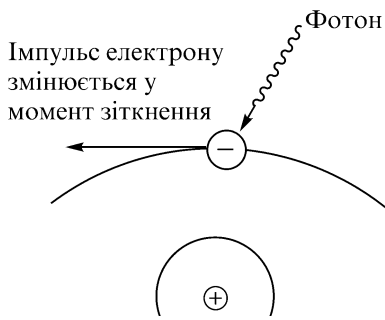


Рис. 1.11. Визначення положення електрона в атомі за допомогою фотонів великої енергії (Х- або γ -променів)

тощо) і реєструється відбитий сигнал (як це широко використовується в радіолокації), причому чим сильніший вплив на об'єкт, за яким спостерігають, тим сильніший (при інших рівних умовах) відбитий сигнал і надійнішою є його реєстрація. Наприклад, дія електромагнітного випромінювання (світло, радіохвилі тощо) на макрооб'єкти не змінюють їх положення і швидкості. При спостереженні за об'єктами мікросвіту, дія кванту світла на електрон суттєво впливає на його швидкість та положення. Тому, визначивши під час дії фотона положення електрона в якійсь момент часу, ми не в змозі, в цю же мить, визначити його швидкість – вона уже змінилася (рис. 1.11).

У 1927 р. В. Гейзенбергом було запропоновано співвідношення, що одержало назву “співвідношення невизначеності”, який сформульовано для невизначеності координати та імпульсу:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi m_e} \quad \text{або} \quad \Delta p \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}, \quad (14)$$

де Δp – невизначеність імпульсу частки, а Δx – невизначеність у її координатах.

З цього співвідношення випливає, що чим точніше визначено координати електрона, тим з меншою точністю буде визначено його імпульс, і навпаки.

Точніше співвідношення можна записати через стандартні відхилення:

де кутові дужки означають усереднення, а x_0 та p_{x0} - математичні сподівання.

Аналіз цього принципу призводить до висновку, що властивості елементарних частинок не можуть бути описані окремо з позицій хвильової або корпускулярної теорій. Тобто, неможливо точно встановити орбіту, якою рухається електрон. Обчисленню піддається лише вірогідність знаходження електрона на заданій відстані від ядра. Іншими словами, говорити про траєкторію електрона не має сенсу, оскільки необхідно точно знати як координати електрона, так і його імпульс у кожен момент часу (що було закладено в модель атома Бора). Необхідний зовсім інший метод опису поведінки електрона в атомі. Цей метод дає квантова механіка.

Для опису поведінки електрона квантова механіка оперує наступними положеннями:

- 1) рух електрона має хвильовий характер;
- 2) наші знання про стан електрона мають імовірний характер.

Згідно з принципом невизначеності Гейзенберга неможливо точно установити місце перебування частки. Єдине, що можна зробити – вказати імовірність, з якою частка буде знаходитися в області простору $\Delta V = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$.

У 1926 р. Е. Шредінгер запропонував рівняння, у якому для опису поведінки електрона в атомі була введена хвильова функція Ψ – величина, яка характеризує хвилеподібне розповсюдження збурення. Зміщення положення рівноваги у кожній точці простору періодично змінюється з часом за гармонічним законом, тобто згідно закону синусу та косинусу. І для хвиль де Бройля $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$ – гармонічна функція від часу. В основу рівняння Шредінгера покладено рівняння стоячої електромагнітної хвилі:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 A = 0,$$

де A – амплітуда, λ – довжина хвилі.

Оскільки положення електрону в просторі невизначене, його рух описується хвильовою функцією ψ , яка є функцією просторових координат – x, y, z . Фізичний зміст ψ полягає в тому, що її квадрат $|\Psi|^2$ пропорційний вірогідності знаходження електрона в елементарному об'ємі простору (dv) з координатами x, y і z .

Якщо замінити у рівнянні електромагнітної хвилі амплітуду коливання A на хвильову функцію ψ (за принципом невизначеності Гейзенберга) та підставивши $\frac{h}{m_e v}$ замість λ (за рівнянням де Бройля), то одержимо:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2 m_e^2 v^2}{h^2} \psi = 0,$$

де, m – маса електрону; h – стала Планка; x, y, z – координати простору, які визначають положення електрону в атомі, за умови, що ядро знаходиться на початку координат; U – потенціальна енергія електрону – енергія електростатичної взаємодії електрону з ядром і залежить від відстані електрону до ядра, тобто від координат x, y, z ; E – повна енергія електрону; ψ – функція координат x, y, z – хвильова функція і є основною характеристикою стану електрону в атомі.

За умови врахування повної енергії (E), яка складається з сум кінетичної ($E_K = \frac{mv^2}{2}$) і потенціальної (E_n , або U) енергій, тобто $\frac{mv^2}{2} = E - U$, одержимо рівняння Шредінгера:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - U) \psi = 0. \quad (4.12)$$

Для спрощення рівняння Шредінгера вводять оператор Лапласа Δ :

При цьому рівняння (4.12) набуває вигляду:

$$(4.13)$$

Рівняння (4.13) це є рівняння руху частинки у потенціальному полі (рух електрону у полі ядра або декількох ядер). У залежності від умов, потенціальна енергія змінюється, а повна енергія системи залишається незмінною величиною у рівнянні (4.13). Якщо потенціальна енергія $U = 0$, то вираз

$$(4.14)$$

описує рух вільної частинки, на яку не діють будь-які сили.

Розв'язати рівняння Шредінгера – знайти хвильову функцію, яка описує стаціонарний стан системи. Рівняння (4.13) є диференціальним лінійним рівнянням другого порядку і має велику кількість розв'язань, серед яких слід виділити ті, для яких значення ψ^2 не протирічить фізичним уявленням. Тому для розв'язання рівняння (4.13) необхідне виконання наступних вимог:

– хвильова функція ψ повинна бути закінченою (ψ та її квадрат ψ^2 не можуть бути нескінченно великими), однозначною (вірогідність знайти частинку в одиничному об'ємі завжди строго визначена. Вона може бути великою, або малою, або рівною нулю, але лише одна) та неперервною (нема такого елемента об'єму, де неможливо визначити вірогідність знаходження частинки);

– при нескінченності функція ψ повинна перетворюватися в нуль (гранична умова, яка означає, що частинку завжди можна знайти в певному, локалізованому об'ємі простору).

Розв'язання рівняння Шредінгера дає значення електронної густини у кожній точці x, y, z простору навколо ядра. У деяких ділянках простору функція ψ набуває додатних, а в інших – від'ємних значень (як амплітуда хвилі). Оскільки вірогідність перебування електрона у просторі не може бути від'ємною величиною, а може змінюватися від 0 до 1, то цю вірогідність характеризують квадратом хвильової функції ψ^2 . Фізичний зміст має не сама хвильова функція, а лише квадрат її модуля $|\Psi_{(x, y, z)}|^2$. Якщо розглядати єдину частинку, то квадрат амплітуди визначає імовірність перебування електрона у даній області простору.

Точне розв'язання рівняння Шредінгера можливе лише для Гідрогену і атомів які мають один електрон. В усіх інших випадках рівняння розв'язується лише наближено.

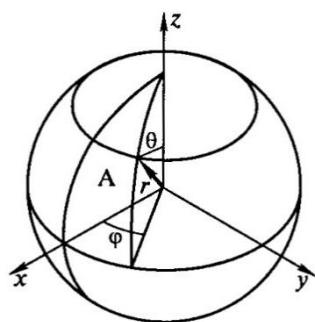


Рис. 1.12. Сферична система координат (положення точки А у просторі визначається відстанню r та кутами φ і θ

$$z = r \cdot \cos\theta$$

$$x = r \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi$$

$$y = r \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi$$

Параметри r, Θ, φ змінюються в межах:

Для розв'язання рівняння Шредінгера декартову систему координат переводять у полярну, оскільки поле ядра сферично симетричне і зручніше користуватися сферичними координатами: радіусом-вектором r (відстань від частинки до центру системи координат) і кутами: довготи θ та широти φ (рис. 1.12). Зв'язок між декартовими і полярними координатами легко встановити із подоби трикутників, які потім розділяють на 3 окремі функції – *радіальну R, азимутальну та кутову*. Рівняння Шредінгера, у простих випадках, дає можливість знайти хвильові функції, які показують зміну вірогідності у залежності від величини радіусу (радіальна функція R) та від кутів (кутові функції φ та θ).

$$r(0 \div \infty)$$

$$\theta(0 \div \pi)$$

$$\varphi(0 \div 2\pi)$$

Хвильова функція ψ зв'язаного з ядром електрону, має ряд особливостей: у кожній точці вона має лише єдине, точно визначене значення, за виключенням нескінченно великого i , при $r \rightarrow \infty$, наближається до нуля. Хвильову функцію, яка задовольняє цим умовам, знаходять із точного розв'язання рівняння Шредінгера у вигляді добутку *радіальної* $R(r)$ і *кутової* $\Upsilon(\theta, \varphi)$ частин хвильової функції:

$$\psi = N[R(r)][\Theta(\theta)\Phi(\varphi)] \quad (4.15)$$

Стала нормування N у рівнянні (4.15) задається за умови стовідсоткової вірогідності знаходження електрону будь-якій області простору. Квадрат радіальної частини $R^2(r)$ хвильової функції визначає вірогідність положення електрону на певній відстані від ядра. Квадрат кутової частини $\psi^2(\theta, \varphi)$ – вірогідність положення електрону від напрямку, тобто, від значень кутів θ і φ . Радіальна та кутова частини хвильової функції залежать від позитивних цілих чисел.

Наявність трьох ступенів свободи призводить до того, що у розв'язанні рівняння (4.12) з'являються три величини, які можуть набувати лише цілочисленні значення - три квантових числа n , l і m_l . Ці величини входять у вирази радіальної і кутової складових хвильової функції. У загальному вигляді розв'язання рівняння Шредінгера для атома Гідрогену набуває вигляду

$$R(r) = f_1(n, l); \Theta(\theta) = f_2(l, m_l); \Phi(\varphi) = f_3(m_l).$$

Розподіл вірогідності залежно від кута φ описується функцією Φ і визначається магнітним квантовим числом m ; функція θ залежить від m і від цілих значень числа l – азимутального квантового числа; функція R залежить від цілих значень n і l і утворює набір радіальних функцій (набір можливих значень радіуса r).

Орбіталь	Квантові числа n, l	Число вузлів, $n - l - 1$	$R_{nl}(r), \rho = \frac{r}{a_0}$
1s	1, 0	0	$R_{10} = 2\exp(-\rho)$
2s	2, 0	1	$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$
2p	2, 1	0	$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \rho \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$
3s	3, 0	2	$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right) \exp\left(-\frac{\rho}{3}\right)$
3p	3, 1	1	$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}} \rho \left(1 - \frac{1}{6}\rho\right) \exp\left(-\frac{\rho}{3}\right)$
3d	3, 2	0	$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \rho^2 \exp\left(-\frac{\rho}{3}\right)$

$\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ або $\Phi\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)$ – кутова складова хвильової функції – визначає форму

окреслюючих простір поверхонь, у якому вірогідність знаходження електрона становить не менше 95%. Об'ємні фігури – “електронні хмари”, які вимальовуються у процесі обчислення ψ , називають *атомними орбіталями*. Вони характеризуються формою та відстанню від ядра. Кожна орбіталь (хвильова функція) воднеподібної системи характеризується трьома квантовими числами.

1.6. Квантові числа.

Квантові числа дають можливість описати енергетичний стан кожного електрона і визначити його положення в атомі. З радіальною складовою хвильової функції $R(r)$ пов'язані 2 квантові числа – n і l , тобто $R(r) = f_1(n, l)$.

Орбіталь	Квантові числа l, m	Число вузлів, l	$Y_{nl}(\theta, \varphi)$
s	0, 0	0	$Y_{00} = 1$
p_z	1, 0	1	$Y_{10} = \sqrt{3} \cos \theta$
$p_{x, y}$	1, ± 1	1	$Y_{1, \pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \exp(\pm i\varphi)$
d_{z^2}	2, 0	2	$Y_{20} = \frac{\sqrt{5}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$d_{xy, yz}$	2, ± 1	2	$Y_{2, \pm 1} = \pm \sqrt{\frac{15}{2}} \cos \theta \sin \theta \exp(\pm i\varphi)$
$d_{xy, x^2 - y^2}$	2, ± 2	2	$Y_{2, \pm 2} = \pm \sqrt{\frac{15}{8}} \sin^2 \theta \exp(\pm 2i\varphi)$

Головне квантове число (n) – визначає загальну енергію електрона та відстань від ядра атома до максимальної електронної густини (найбільшої вірогідності знаходження електрона), тобто середній радіус орбіталі (rn)

Для реальних атомів n може набувати цілочисельних значень від 1 до нескінченності і визначати:

- номер енергетичного рівня (у теорії Бора – номер орбіти);
- інтервал енергій електронів, що знаходяться на цьому рівні;
- розміри орбіталей (у теорії Бора – радіуси орбіт);
- число підрівнів даного енергетичного рівня (перший рівень складаються з одного підрівня, другий – з двох, третій – з трьох і т.д.).

г) у Періодичній системі Д.І. Менделєєва значенню головного квантового числа відповідає номер періоду.

Сукупність електронів в атомі, що мають однакові значення n , і визначають середню відстань електрону від ядра, називають *електронним рівнем (шаром)*. За спектроскопічною номенклатурою відповідні цим числам електронні рівні (рівні енергії) позначають великими латинськими літерами (табл. 1.3).

Таблиця 1.3

Буквені позначення головного квантового числа					
Чисельні значення n	1	2	3	4	5
Буквене позначення	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>

Орбітальне (азимутальне) квантове число (l) – у межах енергетичного рівня характеризує точне значення енергії електрона та форму орбіталей на підрівні, визначає його момент кількості руху (момент імпульсу).

Поняття “орбіталь” нагадує слово “орбіта”, але має зовсім інший зміст. Орбіталь – це область простору, в якому імовірність перебування електрона має визначене значення (90–95 %). Іноді орбіталлю називають граничну поверхню цієї області, а на малюнках, переважно, зображують перетин цієї області площиною, що

проходить через початок координат і лежить у площині малюнка. У початку координат знаходиться центр ядра атома. Поняття орбіталі – на відміну від орбіти – не припускає знання точних координат електрона. Орбітальне квантове число залежить від головного квантового числа і набуває наступні значення $l = 0, 1, \dots, (n-1)$, причому кожному значенню головного квантового числа n відповідає n значень орбітального квантового числа l . Якщо $n = 1$, то l приймає лише одне значення ($l = 0$) при $n = 2$ величина $l = 0, 1$ тощо. Кожному чисельному значенню l відповідає визначена геометрична форма орбіталей і якій приписують буквене позначення. Перші чотири мають історичне походження і пов'язані з характером спектральних ліній, що відповідають електронним переходам між цими підрівнями: s, p, d, f – перші букви англійських слів, використаних для назви спектральних ліній *sharp* (різкий), *principal* (головний), *diffuse* (дифузійний), *fundamental* (основний). Позначення інших підрівнів ідуть в алфавітному порядку: g, h, \dots тощо (рис. 1.13–1.16).

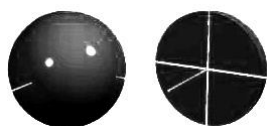


Рис. 1.13. Граничні поверхні 1s-орбіталей

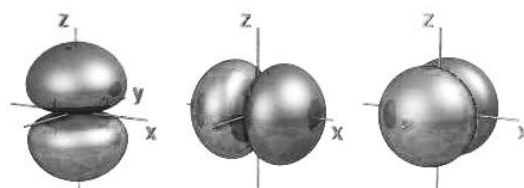


Рис. 1.14. Граничні поверхні 2p-орбіталей

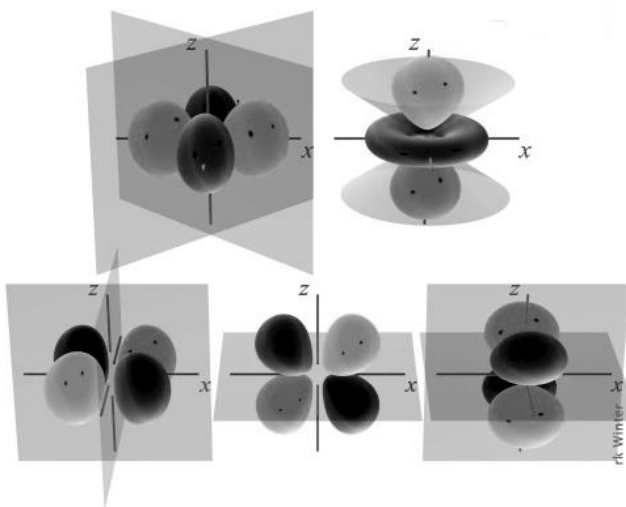


Рис. 1.15. Граничні поверхні 3d-орбіталей

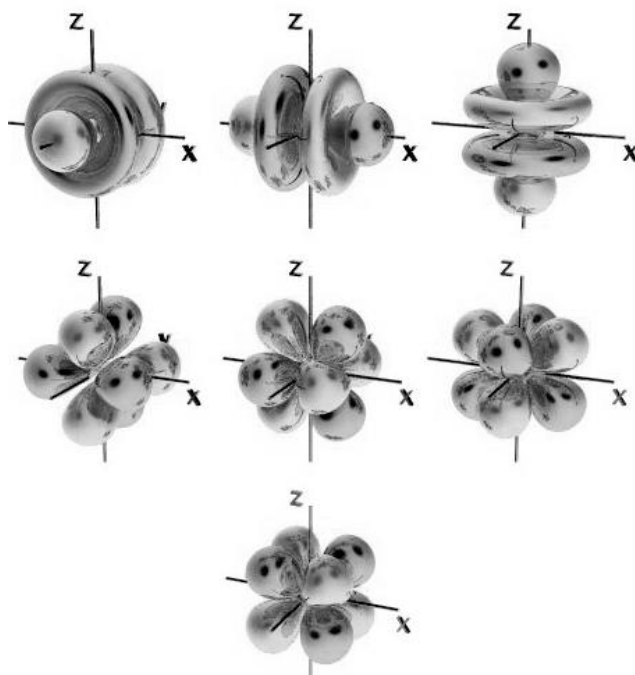


Рис. 1.16. Граничні поверхні 4f-орбіталей

Будь-який підрівень визначається двома квантовими числами – головним (при записі зазвичай вказують чисельне значення) і орбітальним (при записі зазвичай використовують буквене позначення). Наприклад, енергетичний підрівень, для якого $n = 2$ і $l = 1$ варто записати так: $2p$ -підрівень. Усі орбіталі з однаковими значеннями l мають однакову геометричну форму і, залежно від значення головного квантового числа, розрізняються розмірами – тобто є подібними фігурами. Наприклад, усі орбіталі, для яких $l = 0$ (s -орбіталі), мають форму сфери, але розрізняються

радіусами залежно від значення головного квантового числа n . Чим більше значення n , тим більші розміри орбіталей (наприклад, $1s$ -орбіталь має найменші розміри, радіус $2s$ -орбіталі більше, $3s$ -орбіталі – ще більше) (табл. 3).

Таблиця 3

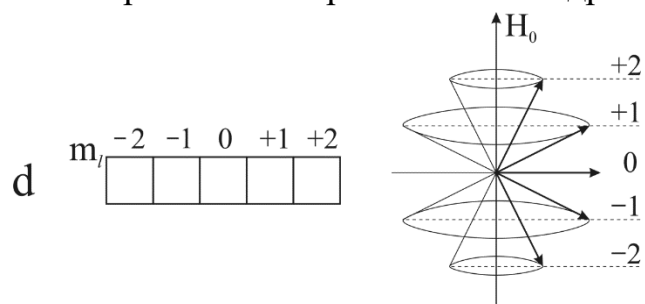
Число підрівнів, обумовлених значенням n

Значення n	1	2		3			4				5				
Значення l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4
Буквене позначення l	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	g
Число підрівнів	1	2		3			4				5				

З кутовою частиною хвильової функції, крім l , пов'язане третє квантове число – магнітне (m), тобто $\Theta(\varphi) \Phi(\varphi) = f_2(l, ml) f_3(ml)$

Магнітне квантове число (m_l) – визначає орієнтацію електронних орбіталей у просторі та напрямок орбітального кутового моменту

Обертання електрона навколо ядра можна порівняти з рухом струму по замкнутому контуру. При цьому виникає



магнітне поле, напруженість якого спрямована перпендикулярно площині обертання електрона. Якщо атом знаходиться в зовнішньому магнітному полі, то, згідно квантовомеханічної уяві, його електрони повинні розташуватися так, аби проекції їх магнітних моментів на напрямок цього поля набували цілочисельних значень (рис. 1.17). При цьому

Рис. 1.17. Дозволені орієнтації орбітального моменту при $l = 2$ (H_0 – напруженість зовнішнього магнітного поля).

вони можуть приймати як негативні, так і позитивні значення, включаючи нульове.

Чисельне значення проекції магнітного моменту є магнітним квантовим числом. Величина проекції цього моменту на одну з осей координат набуває певних значень, які характеризують просторову орієнтацію орбіталей. На кожному підрівні є стільки орієнтацій орбіталей, скільки значень має m_l . Для кожного підрівня із заданим значенням l m_l набуває значень $(2l+1)$, починаючи від $+l$ через 0 до $-l$

У ізольованому атомі всі орбіталі, що відносяться до одного і того ж підрівня, за звичайних умов мають однакову енергію і називаються виродженими. За умов, коли атом взаємодіє з іншими атомами або з електричним полем, просторове розташування та енергія орбіталей змінюються. Значення m_l характеризують дозволені орієнтації електронної хмаринки у магнітному полі, під дією якого виродження орбіталей знімається, і орбітальні енергії стають квантовими (дискретними). Число таких дозволених орієнтацій пов'язане з геометричною формою орбіталей. Кількість значень цього квантового числа дозволяє визначити число орбіталей на даному енергетичному підрівні. Загальне число можливих значень m_l показує скількома способами можна розташувати орбіталі даного підрівня в просторі (тобто загальне число орбіталей на підрівні). Кожен підрівень складається з певним чином орієнтованих у просторі ділянок, у яких вірогідність перебування електрона найвища. Такі ділянки називають атомними орбіталями (АО), і їх кількість у кожному

підрівні дорівнює кількості значень m_l . Знаходження АО щодо центра атома визначається значеннями трьох квантових чисел (табл. 4).

Таблиця 4

Число орбіталей на підрівні

n	l	m_l	Число орбіталей на підрівні	Форми орієнтації АО у просторі
1	0	0	1	s
2	0	0	1	s
	1	-1, 0, +1	3	p_x, p_y, p_z
3	0	0	1	s
	1	-1, 0, +1	3	p_x, p_y, p_z
	2	-2, -1, 0, +1, +2	5	$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2}, d_{x^2-y^2}$
4	0	0	1	s
	1	-1, 0, +1	3	p_x, p_y, p_z
	2	-2, -1, 0, +1, +2	5	$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2}, d_{x^2-y^2}$
	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	$f_{z^3}, f_{xz^2}, f_{yz^2}, f_{y(3x^2-y^2)}, f_{x(x^2-3y^2)}, f_{xyz}, f_{z(x^2-y^2)}$

Орбітальному квантовому числу $l=0$ відповідає єдине значення магнітного квантового числа $m_l=0$. Всі орбіталі з нульовим кутовим моментом називаються s -орбітальями. Оскільки у цьому випадку магнітне квантове число набуває лише одного значення, кожен із s -підрівнів складається лише з однієї орбіталі. s -Орбіталь з найнижчим значенням енергії ($n=1, l=0, m=0$) називається $1s$ -орбітальною. Якщо $n=2$ і $l=0$, то це $2s$ -орбіталь. Її енергія вища, ніж енергія $1s$ -орбіталі. Розподіл електронної густини відносно ядра зображують за допомогою кривої радіального розподілу імовірності (рис. 1.18). Ця крива показує ймовірність знаходження електрону в тонкому концентричному кульовому прошарку радіусом r і товщиною dr навколо ядра. Об'єм цього прошарку $dV = 4\pi r^2 dr$. Загальна імовірність знаходження електрона у цьому прошарку $(4\pi r^2 dr)\psi^2$.

На рис. 1.18 відображено залежність $4\pi r^2 dr$ від r . Як видно, електрон на будь-якій орбіталі певний час знаходиться в області яка близько розміщена до ядра. При цьому ймовірність знаходження електрону поблизу ядра при певному значенні n для s -електрона найбільша, менша – для p -електрона, ще менша – для d -електрону тощо. Електронна густина по орбітальях розподіляється нерівномірно. Нульові положення на кривій називаються вузлами⁵.

Залежність зміни енергії між $1s$ - та $2s$ -орбітальями обумовлено двома причинами: по-перше, вона має радіальний вузол (рис. 1.18), що являє собою сферичну поверхню, всередині і зовні якої хвильова функція має різні знаки, і на самій цій поверхні електронна густина дорівнює нулю. Поява вузлів на будь-якій орбіталі підвищує енергію електрону, який займає цю орбіталь і, чим більше вузлів, тим більша енергія орбіталі.

⁵ Число максимумів на кривій розподілу електронної густини визначається n . Для s -електронів число максимумів на кривій імовірності знаходження електрона чисельно дорівнює значенню n , для p -електронів – на одиницю менше, а для d -електронів – на дві одиниці менше значення n .

Це пов'язано з тим, що із збільшенням числа вузлів, довжина хвилі електрону зменшується, тобто велика кількість на півхвиль припадає на одну і ту ж область простору і його кінетична енергія зростає. По-друге, зростання енергії $2s$ -орбіталі, у порівнянні з $1s$ -орбіталю, пов'язано з тим, що $2s$ -орбіталь простягається на більшу відстань від ядра, і тому потенційна енергія електрона на ній вища, ніж на $1s$ -орбіталі. Така ж тенденція спостерігається для $3s$ -, $4s$ -, $5s$ -, $6s$ -орбіталей.

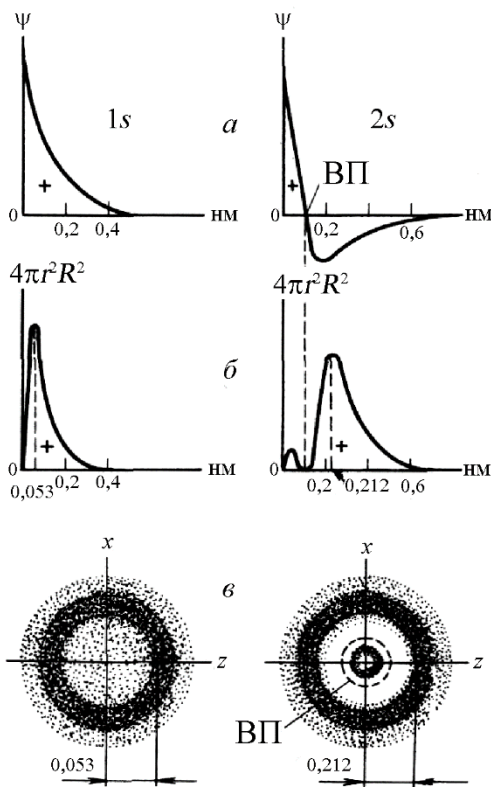


Рис. 1.18. Зміна радіальної частини (а), радіального розподілу вірогідності (б) і розріз електронної густини у площині xz для $1s$ - і $2s$ -станів атому Гідрогену (ВП – вузлова поверхня, «+», «-» знаки хвильової функції).

процес відкидання електрона від ядра орбітальним кутовим моментом. Сила кулонівського притягання електрона до ядра пропорційна $1/r^2$ где r - відстань від ядра, а центробіжна сила, що відштовхує електрони від ядра, пропорційна J^2/r^3 (J – кутовий момент). Тому, якщо кутовий момент $J \neq 0$, при досить малих значеннях r відцентрова сила перевищує кулонівську. Цей відцентровий ефект також виявляється в АО з $l = 2$ (d -орбіталі), $l = 3$ (f -орбіталі) та більш високих орбіталях (g -, h -, j -орбіталі). Оскільки $l \neq 0$ всі ці орбіталі мають нульову амплітуду біля ядра і, відповідно, вірогідність знайти електрони у цій області дорівнює нулю.

$2p$ -Орбіталі не мають радіального вузла, але у $3p$ -орбіталях з'являється радіальний вузол. Світлі і затемнені області - це місця, де хвильова функція має різні знаки. Оскільки вибір знака довільний, неважливо як співвідносити затемнені області з позитивним, а світлі області з негативним знаком хвильової функції або навпаки. Межа між світлою і темною областями орбіталей - вузол, те місце, де хвильова функція дорівнює нулю тобто місце, де хвильова функція змінює знак на протилежний. Чим більше вузлів, тим вище енергія електрона на АО.

При $l = 1$ орбіталі мають форму гантелі (об'ємні «вісімки»), магнітне квантове число набуває значень $m_l = -1, 0, +1$ (три значення). Відповідно, p -підрівень складається з трьох орбіталей, ці орбіталі розташовуються уздовж трьох осей координат і, відповідно, позначаються p_x, p_y, p_z .

Якщо $n = 0$, то єдиним значенням для l є нуль, при $n = 2$, квантове число орбітального кутового моменту може набувати значення 0 ($2s$ -орбіталь) або ± 1 . Якщо $l = 1$, атомні орбіталі називають p -орбіталі. При $n = 2, l = 1$ утворюється $2p$ -орбіталь. Вона відрізняється від $2s$ -орбіталі тим, що електрон, що знаходиться на ній, має орбітальним кутовий момент величиною $(2)^{1/2}\hbar$.

Кутовий момент є наслідком наявності кутового вузла (рис. 20), який, «вводить кривизну в кутову зміну хвильової функції» (тобто, куля перетворюється в гантель). Наявність орбітального кутового моменту має сильний вплив на радіальну форму орбіталей. Оскільки всі s -орбіталі біля ядра мають ненульове значення, p -орбіталі там відсутні. Це можна уявити як процес

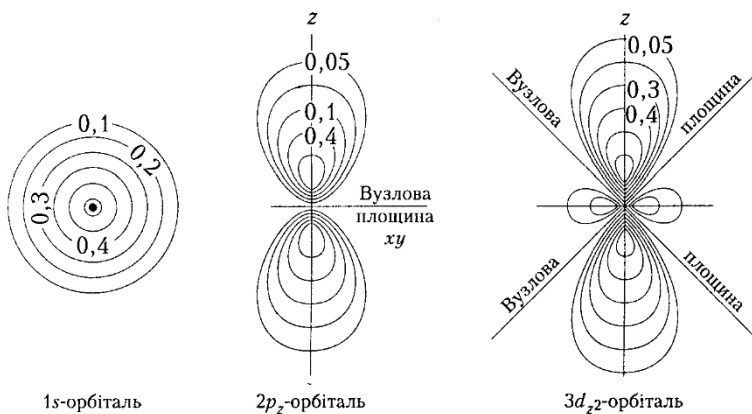


Рис. 1.19. Вузлові властивості і симетрія АО. Якщо $n = 1$ вузли відсутні. Орбіталі з $n = 2$ мають один вузол, з $n = 3$ – два вузли тощо. Відносно операції симетрії інверсії – всі s -орбіталі симетричні, всі p -орбіталі антисиметричні, всі d -орбіталі симетричні тощо.

Всі s -орбіталі симетричні, всі p -орбіталі антисиметричні, всі d -орбіталі симетричні тощо. Дві інші p -орбіталі можна уявити аналогічним чином з орієнтацією пелюсток уздовж осей x і y , тому вони називаються p_x - і p_y -орбітальями.

При $n = 3$ $l = 0, 1$ і 2 і відповідно утворюється одна $3s$ -орбіталь, три $3p$ -орбіталі і п'ять $3d$ -орбіталей. $3d$ -Орбіталей п'ять, оскільки при $l = 2$ m може приймати значення $2, 1, 0, -1$ і -2 . Всі $3d$ -орбіталі мають нульову амплітуду біля ядра. Вони не мають радіальних вузлів (у $4d$ -орбіталей радіальні вузли з'являються), але у кожній є дві вузлові площини (рис. 17). Чотири з п'яти d -орбіталей мають форму чотирьохпелюсткових розеток, кожна з яких утворена двома “гантелями”, п'ята орбіталь представляє собою “гантель” з тором у екваторіальній площині (d_{z^2} -орбіталь) і розташована вздовж осі z . Орбіталі $d_{x^2-y^2}$ розташовані вздовж осей x і y . Орбіталі d_{xy} , d_{xz} і d_{yz} розташовані між відповідними осями.

Четвертий енергетичний рівень складається з чотирьох підрівнів – s, p, d і f та має по три вузлові площини. Перші три аналогічні тим, що розглянуті вище, а четвертий – f -підрівень складається із семи орбіталей. Граничні поверхні f -орбіталей зображають у вигляді складних восьмипелюсткових фігур (рис. 1.16). Внесок цих орбіталей у хімічні властивості стає помітним лише для атомів f -елементів.

Спінове квантове число (спін електрону) m_s .

Дослідження тонкої структури спектрів показало, що до трьох квантових чисел: головного, побічного та магнітного необхідно додати ще одне. Електрон має власний момент кількості руху, і хоча таке уявлення про електрон є лише грубим наближенням – усе ж модель електрону, який обертається навколо своєї осі, краща, ніж модель електрона, яка позбавлена обертання.

У 1926 р. Уленбек і Голдсміт показали, що крім орбітального руху електрон обертається навколо власної осі. Тому електрон має власний момент імпульсу, а оскільки він є зарядженою часткою, то і магнітний момент.

Оскільки для p -орбіталей $l = 0$, квантове число m може приймати значення $+1, 0$ і -1 . Різні значення m відповідають орбітальним із різними орієнтаціями орбітального кутового моменту. p -Орбіталь з $m = 0$ має нульову проекцію кутового моменту на вісь z (рис. 1.19), і з цієї причини її називають p_z -орбітальною. Вигляд p_z -орбіталі (рис. 1.14 і 1.19) говорить про те, що електронна густина сконцентрована вздовж осі z . У цьому випадку існує горизонтальна вуз-

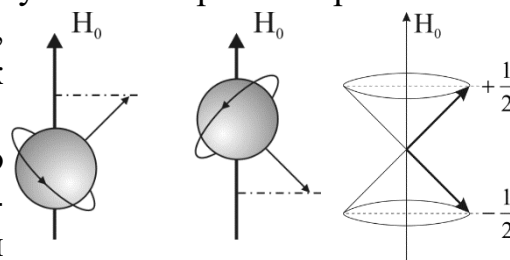


Рис. 1.20. Можливі орієнтації власного магнітного моменту електрону в зовнішньому магнітному полі H_0

Момент кількості руху, який відповідає обертанню електрону навколо власної осі (спін електрону s), може набувати 2 значень: $+1/2\hbar/2\pi$ або $-1/2\hbar/2\pi$ – залежно від того, чи збігається напрямок обертання з напрямком руху електрона навколо ядра, чи протилежний йому (рис. 1.20). Одиницею виміру моменту і тут слугує величина $\hbar/2\pi$, а число $\pm 1/2$ називається спіновим квантовим числом.

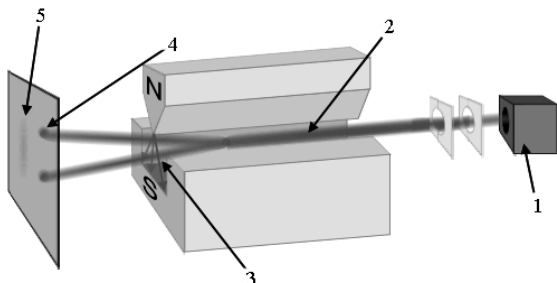


Рис. 1.21. Схема досліду Штерна-Герлаха: 1 – нагрівач; атоми срібла; 3 – неоднорідне магнітне поле; 4 – результат експерименту; 5 – передбачення класичної теорії.

атомів Аргентуму з різними спінами (рис. 1.21).

Таким чином, для опису електрона до радіальної та кутової функцій треба додати також спінову функцію, яка показує ймовірність того, що спін електрона набуде того чи іншого значення. З радіальних, кутових і спінових функцій складається повна хвильова функція – повна характеристика стану електрона. Отже, стан електрона в атомі описується набором значень чотирьох квантових чисел.

Якщо при опису будови атома Гідрогену не виникає особливих проблем – один електрон, що займає орбіталь із мінімальною енергією, то при описі будови багатоелектронних атомів необхідно враховувати взаємодію електрона не лише з ядром, але і з іншими електронами.

1.7. Багатоелектронні атоми. Принцип розміщення електронів на атомних орбіталах

Хвильове рівняння Шредингера можна записати для будь-якого атому ПС, але вони точного розв'язку не мають. Для їх розв'язку застосовують наближені методи. Як і атом Гідрогену, так і електрони рештки елементів ПС можуть бути описані квантовими числами і такими самими електронними функціями вірогідності чи хмаринками електронної густини (атомними орбіталами).

1.7.1. Принцип Паулі

Стан електронів у багатоелектронних атомах відповідає квантовомеханічному закону, який було сформульовано Паулі (*правило заборони*). Згідно нього в атомі не може бути двох електронів з однаковим набором значень усіх чотирьох квантових чисел. Це означає, що електрони повинні відрізнятися значенням хоча б одного квантового числа: якщо у двох електронів однакові n , l , m , то спіни у них повинні бути протилежними. З цього випливає, що на одній орбіталі можуть знаходитися лише два електрони з протилежними спінами: $+1/2$ та $-1/2$. Максимальне число електронів у атомі при значеннях n дорівнює $2n^2$.

1.7.2. Розподіл електронів по підрівнях

Електрони, що мають однакове значення n , утворюють енергетичний рівень. Електрони, які відрізняються значенням l при одному і тому ж значенні n , утворюють підрівень (табл. 5).

Таблиця 5

Максимальна електронна ємність перших трьох енергетичних рівнів

n	l	m_l	s	число електронів на підрівні	
1	0(s)	0	$\pm 1/2$	2	2
2	0(s)	0	$\pm 1/2$	2	8
	1(p)	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	6	
3	0(s)	0	$\pm 1/2$	2	18
	1(p)	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	6	
	2(d)	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm 1/2$	10	

Використовуючи принцип Паулі, можна підрахувати максимальне число електронів (N), які мають дане значення n . Кожному n відповідає n значень l (0, 1, 2... $n-1$), кожному l – $(2l+1)$ значень m . З таблиці видно, що орбіталі на даному енергетичному рівні залежно від значення n утворюють арифметичну прогресію, де перший член $a_1 = 1$, а останній – $a_n = 2l + 1$. Різниця прогресії рівна 2, а число членів – n . Сума S_n прогресії в цьому випадку буде рівна:

$$S_n = \frac{a_1 + a_n}{2} n = \frac{(1 + 2l + 1)n}{2} = (l + 1)n,$$

а з урахуванням того, що $l = n - 1$

$$S_n = (n - 1 + 1)n = n^2.$$

Таким чином, загальне число орбіталей на енергетичному рівні із значенням n дорівнює n^2 . Оскільки на одній орбіталі може міститися лише 2 електрони, то максимальна електронна ємність енергетичного рівня складає $2n^2$.

Принцип Паулі зв'язує періодичну систему з висновками теорії будови атому і дозволяє написати схеми будови атомів у всіх періодах. Послідовність заповнення енергетичних підрівнів має ряд особливостей.

У атомі Гідрогену при $n = 1$ s -орбіталь має сферичний розподіл електронної густини навколо ядра. Більше двох електронів на підрівні зі значенням головного квантового числа $n = 1$ розмістити неможливо. При $n = 1$, $l = 0$ і $m = 2l + 1 = 1$ спіни набувають значень $+1/2$ або $-1/2$, тобто всього 2 електрони. Таким чином, максимальна електронна ємність першого енергетичного рівня дорівнює 2. Цей рівень починає заповнюватися з Гідрогену і у Гелію – він повністю заповнений.

Існують визначені форми запису розподілу електронів по підрівнях – за допомогою квантових комірок. Орбіталі у цьому випадку прийнято умовно позначати квадратами, а електрони – стрілками \uparrow або \downarrow , залежно від знака спіну⁶:



⁶ Існує визначена форма запису стану електрона в атомі. Наприклад, для атому водню вона виглядає так:



Спін, визначається власним моментом імпульсу електрону, є вектором, тому він позначається стрілкою. Сумарний спін дорівнює нулю.

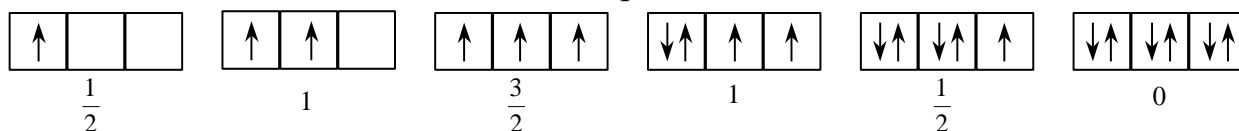
Для побудови електронних конфігурації інших атомів, тобто для створення чіткої картини періодичних змін у електронній оболонці атомів елементів, які розміщені у ПС після Гідрогену, необхідне ретельне вивчення фізичних властивостей речовин, особливо спектрів. На сьогодні електронні конфігурації атомів більшості елементів можна вважати встановленими.

1.7.3. Правило Гунда

При послідовному заповненні електронних рівнів і підрівнів виникає питання про розміщення електронів між орбітальми. Кожній квантовій комірці відповідає певна орбіталь. Якщо, $l = 0$ (s -орбіталь) заповнені, а атом має ще три p -орбіталі, то на енергетичному підрівні, можна розмістити 2 електрони на кожну з них. Це не порушує принцип Паулі, якщо у електронів протилежні спіни. Водночас, можна розмістити два електрони на різних p -орбітальх, тоді їх спіни можуть бути однакові. Квантова механіка і аналіз спектрів показує, що заповнення квантових комірок, які відповідають найнижчому енергетичному стану атому, відбувається наступним чином. При заповненні підрівня, електрони спочатку розташовуються по комірках, відповідно до значень магнітного квантового числа, і лише після того як всі комірки на підрівні будуть заповнені, то при подальшому додаванні електронів у комірках відбувається їх спарювання (за умови антипаралельних спінів). Іншими словами, заповнення енергетичних підрівнів відбувається таким чином, щоб сумарний спін був максимальним.

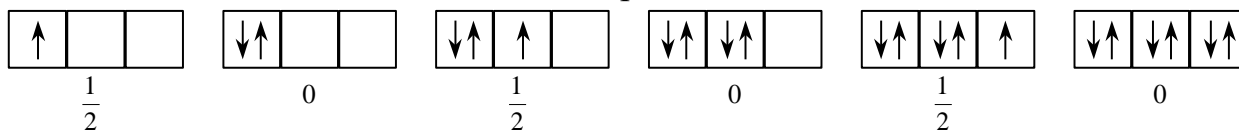
Такий тип розміщення електронів є енергетично більш вигідним і відповідає правилу Гунда: “У межах одного підрівня електрони розташовуються по орбітальх таким чином, щоб їх сумарний спін був максимальним, тобто на підрівні повинно бути максимальне число неспарених електронів”.

1 варіант



сумарний спін

2 варіант



сумарний спін

Заповнення орбіталей відбувається за першим варіантом: спочатку електрони заселяють усі вакантні орбіталі і тільки потім відбувається їх спарювання.

1.8. Спінова мультиплетність

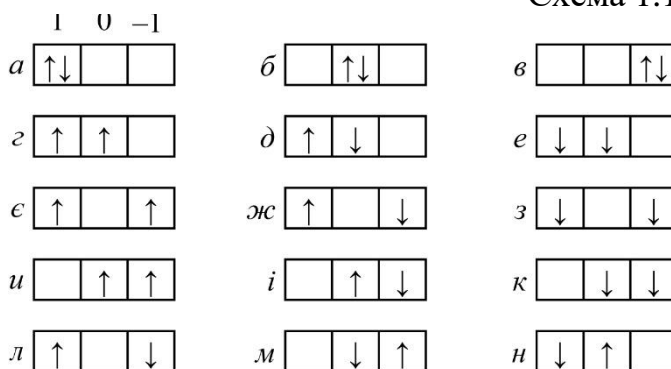
Для пояснення деяких хімічних і спектральних властивостей атомів необхідно знати розміщення електронів у межах одного підрівня, якщо він має кілька рівноцінних АО. Якщо підрівень повністю заселений (закрита конфігурація) – це означає, що на кожній АО знаходиться по 2 електрони (згідно принципу Паулі) і існує

єдиний спосіб розподілу електронів по орбіталях. Прикладом є атоми благородних газів (p^6). За умови незакритої конфігурації існує декілька варіантів розміщення електронів на АО. Наприклад, для атому Карбону це стосується двох електронів на трьох p -орбіталях L -рівня; для Mn – 5 електронів – на п'яти d -орбіталях M -рівня. Деякі з цих конфігурацій можуть мати однакову енергію і утворювати набір вироджених станів. Енергії кожної конфігурації можна обрахувати за допомогою методів квантової механіки.

Схема 1.1

Розглянемо варіанти розміщення 2-х електронів атому С на трьох p -орбіталях (схема 1.1).

Для атому Карбону розподіл електронів на $2p$ -підрівні можна описати 15 варіантами. Для вибору оптимального варіанту, необхідно знайти значення суми магнітного (M_L) та спінового (M_S) квантових



чисел для кожного електрону. Повне орбітальне квантове число M_L може набувати лише позитивних цілочисельних значень та нулю (заповнені підрівні s^2, p^6, d^{10}, f^{14}) і його визначають як суму значень орбітальних квантових чисел l_1 окремих електронів. Для обчислення M_L різних електронних систем розглядають лише незаповнені підрівні. Для двох електронів з квантовими числами l_1 і l_2 квантове число M_L набуває значення:

$$M_L = m_{l(1)} + m_{l(2)} + \dots + m_{l(z)}$$

Аналогічно обчислюють значення сумарного спінового числа (M_S)

$$M_S = m_{s(1)} + m_{s(2)} + \dots + m_{s(z)}$$

Внесок електронів повністю заповнених підрівнів (для С – $1s^2$ і $2s^2$, для Mn – $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$ і $4s^2$) у значення M_L і M_S завжди дорівнює нулю. Тому для значень M_L і M_S достатньо, у випадку, атому С необхідно обрахувати для двох $2p$ -електронів, а у випадку Mn – для п'яти $3d$ -електронів.

Таблиця 6.

Значення M_L і M_S для кожного з варіантів розміщення двох електронів на p -орбіталях атому Карбону

M_S	M_L				
	+2	+1	0	-1	-2
+1	–	г	є	и	–
0	а	д, н	б, ж, л	і, м	в
–	–	е	з	к	–

Обчислення суми для квантових чисел M_L і M_S проводять окремо для різних комбінацій (схема 1.1), наприклад, для варіанту а (табл. 6):

$$M_L = m_{l(1)} + m_{l(2)} = (+1) + (+1) = +2;$$

$$M_S = m_{s(1)} + m_{s(2)} = (+1/2) + (-1/2) = 0.$$

Для атома С таких станів 6: г, е, є, з, и, к. За умови однакових значень M_S , з кількох варіантів обирають той стан, який характеризується найбільшим значенням M_L . Для атому Карбону можливе розміщення електронів на АО показано 4 рівноцінними варіантами: г, е, и, к. Оскільки квантове число l пов'язане з m_l , а спін s – m_s ,

M_L багатоелектронної системи залежить від сумарного орбітального моменту L , а M_S – від сумарного спінового моменту S :

$$M_L = L, 0, -L \text{ і } M_S = S, 0, -S.$$

Для варіантів *a* та *b* M_L набуває значення $+2$ і -2 при $L = 2$, а $M_S = 0$, при $S = 0$. Для варіантів *c*, *e*, *u*, *κ* $L = 1$ і $S = 1$ тощо. Значеннями L і S характеризують можливі електронні стани атома, які записують у вигляді термів атома ^{2S+1}L . $2S + 1$ – мультиплетність, що визначається величиною повного спіну S , та показує число можливих значень проєкцій повного спінового моменту. Мультиплетні стани записуються наступним чином:

$S = 0$	$2S + 1 = 1$	синглетний стан;
$S = 1/2$	$2S + 1 = 2$	дублетний стан;
$S = 1$	$2S + 1 = 3$	триплетний стан;
$S = 3/2$	$2S + 1 = 4$	квартетний стан.

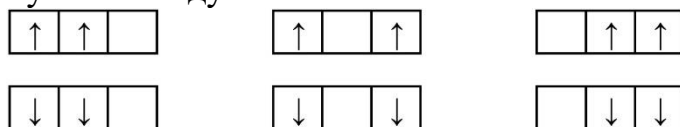
Терм атома Карбону для різних варіантів можна записати як 1D , 3P тощо. Так же, як і в атомі водню, стан з різними значеннями L мають літерні позначення (як і для позначень атомних орбіталей *s*, *p*, *d*, *f*...):

L	0	1	2	3	4	5
Символ терму	S	P	D	F	G	H

Терми атому Карбону будуть мати вигляд 1D , 3P тощо. Число в термі атома вказує на кількість можливих станів орієнтації спінів електронів, яку називають *спіновою мультиплетністю*. Якщо мультиплетність 1, то $M_S = 0$ ($2 \cdot 0 + 1 = 1$), тобто можливий лише один спосіб орієнтації 2-х електронів на одній АО:



Якщо мультиплетність дорівнює 3, то $M_S = 1$ ($2 \cdot 1 + 1 = 3$), орієнтація електронів на різних АО набуває вигляду:

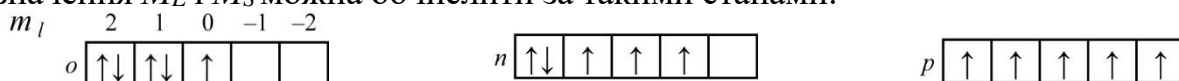


В основному стані електрони повинні мати максимальну кількість можливих варіантів орієнтації спінів, тобто найбільшу спінову мультиплетність. У такому випадку правило Гунда можна сформулювати наступним чином:

1. Терм основного стану завжди має максимальне значення спінової мультиплетності.
2. Якщо декілька термів мають однакову мультиплетність, то найбільш стабільним є той, який має максимальне значення L .

Отже, терм атома Карбону в основному стані – 3P , що відповідає варіантами *c*, *κ*, *e* і *u* (схема 1).

Для атома Mn кількість можливих варіантів розміщення 5 електронів на п'яти *d*-орбіталах *M*-рівня зростає до 68. Але, оскільки деякі варіанти є рівноцінними, то значення M_L і M_S можна обчислити за такими станами:



Для варіанту *o* $M_L = 2 + 2 + 1 + 1 + 0 = 6$ і $M_S = +1/2$ (терм 2I), для варіанту *n* $M_L = 2 + 2 + 1 + 0 - 1 = 4$ і $M_S = +1/2 + 1/2 + 1/2 = 1 1/2$ (терм 4G) і для варіанту *p* $M_L = 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 0$ і $M_S = +1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 = 5/2$.

Згідно правила Гунда заселення електронами d -орбіталей атома Mn в основному стані відповідає варіанту p . Терми 4G і 2I , менш стійкі і можуть з'являтися у разі збудження атома.

Знання розміщення електронів на АО у межах одного рівня дає змогу оцінити здатність атома до утворення хімічних зв'язків з іншими атомами і передбачати хімічні властивості елемента та утворюваних ним сполук.

1.9. Принцип найменшої енергії (правило Клечківського).

Заповнення енергетичних рівнів у воднеподібних атомах (система, що складається з ядра і одного електрона) відбувається з монотонним ростом головного квантового числа n ($n = 1, 2, 3 \dots$ тощо). При кожному значенні n заповнення підрівнів здійснюється в порядку зростання орбітального квантового числа l , що приймає значення від 0 до $(n-1)$. І заповнення наступного енергетичного рівня починається тільки в тому випадку, коли попередній рівень заповнений повністю. Максимальне число електронів на енергетичному рівні визначається формулою $2n^2$ і, отже, максимальна кількість електронів у періодах повинна бути наступна:

Передбачуване число електронів у періодах		Реальне число електронів у періодах	
№ періоду (n)	<i>max</i> число електронів	№ періоду (n)	<i>max</i> число електронів
1	2	1	2
2	8	2	8
3	18	3	8
4	32	4	18
5	50	5	18
		6	32
		7	32

Згідно таблиці, періоди розташовуються парами. Виняток – перший період з двома елементами і в якого заповнюється перший енергетичний рівень, що складається з одного підрівня і немає внутрішніх електронів, що могли би вплинути на будову зовнішнього рівня. Такий розподіл є приблизним і справедливим для перших двадцяти елементів у ПС; енергія рівнів змінюється при переході від одних атомів до інших. В інших випадках спостерігається наступна картина: будова третього періоду подібна другому (8 елементів), будова п'ятого періоду – четвертому (18 елементів), шостого – шостого (по 32 елемента).

Значно кращий збіг із дійсністю дає розподіл електронів по $(n + l)$ групам, запропонований В. М. Клечківським: “В атомі кожен електрон займає той підрівень, на якому його енергія буде мінімальною”.

Вище зазначалося, що енергія електрона визначається не тільки значенням головного квантового числа, але і значенням орбітального, тому аби визначити, який підрівень буде заповнюватися електронами першим, необхідно враховувати значення обох квантових чисел.

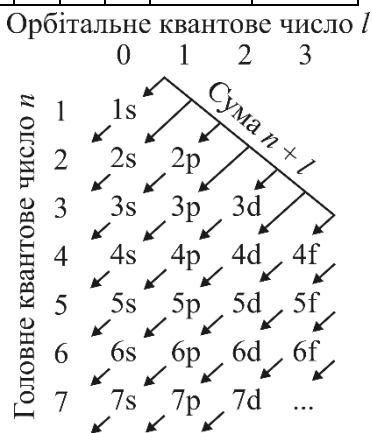
Для практичного застосування правило Клечківського сформулюється так:

- “Заповнення підрівнів електронами відбувається в послідовності збільшення суми відповідних їм значень головного і орбітального квантового числа.
- “У випадку однакових значень суми для декількох підрівнів, спочатку заповнюється той, для якого головне квантове число n має найменше значення”.

Сума значень головного та побічного квантового числа

n	1		2		3		4			5				6							
l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	5
$n+l$	1	2	3	3	4	5	4	5	6	7	5	6	7	8	9	6	7	8	9	10	11

Для перших двох значень сум ($n+l$), рівних відповідно 1 та 2, немає альтернативних варіантів і заповнення підрівнів відбуваються в наступній послідовності: $1s$, потім – $2s$. Починаючи зі значення суми рівної 3, виникають 2 варіанти: заповнювати $2p$ -підрівень чи $3s$ -підрівень. Відповідно до правила Клечківського, вибираємо той підрівень, для який n має менше значення – тобто $2p$ -підрівень. Потім заповнюється $3s$ -підрівень. Далі $n+l=4$. Таких значень знову два: для $3p$ -підрівня та для $4s$ -підрівня (випадок, аналогічний попередньому). Спочатку буде заповнюватися $3p$ -підрівень, потім – $4s$ -підрівень. $3d$ -підрівень залишається вільним, оскільки сума $n+l$ для нього більше, ніж для $4s$ -підрівня.



Застосовуючи правило Клечківського, одержимо послідовність заповнення енергетичних підрівнів:

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 4f \ 5d.$$

Але таке заповнення відбувається до певного моменту. Якщо розглянути зміну енергії підрівнів зі збільшенням заряду ядра атома (рис 1.22), то видно, що енергія всіх підрівнів знижується. Проте швидкість зниження енергії для різних підрівнів неоднакова. Тому, якщо до Ca $3d$ -підрівень був за енергією вище $4s$ -підрівня, то починаючи зі Sc та наступних елементів його енергія різко знижується, про що говорить електронна будова $\text{Fe}^{2+} (3d^6 4s^0)$.

З наведеної електронної будови іона видно, що два валентні електрони заліза пішли з менш енергетично вигідного $4s$ -підрівня. Аналогічна інверсія енергії спостерігається в $5s$ -, $4f$ -, а також у $6s$ - та $5f$ -підрівнях (рис. 1.22).

У подальшому було встановлено, що цілком і наполовину заповнені підрівні мають підвищену стійкість. Так, для d -підрівня стійкими електронними конфігураціями є d^{10} та d^5 , а для f -підрівня – відповідно f^{14} та f^7 . Цим пояснюються аномалії в будові зовнішніх енергетичних рівнів деяких елементів, наприклад, для атома Cr валентними електронами є $3d^4 4s^2$, а реально – $3d^5 4s^1$; атом Cu повинен мати електронну конфігурацію $3d^9 4s^2$, а насправді – $3d^{10} 4s^1$. Аналогічні переходи електронів із s -підрівня на d -підрівень спостерігаються в Mo, Ag, Au, а також у f -елементів.

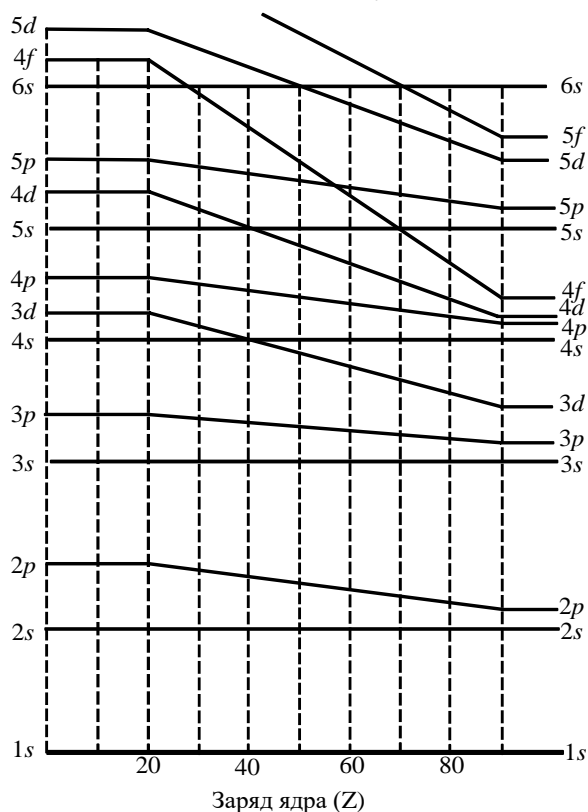


Рис. 1.22. Схема зміни енергії підрівнів зі зростанням заряду ядра.

РОЗДІЛ II. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д.І.МЕНДЕЛЄЄВА

Сучасна теорія будови атому характеризує атом не лише масою, але і іншими параметрами, які тісно зв'язані з зарядом ядра та енергетичним станом електронних оболонок: атомні об'єми, температури плавлення і кипіння, питомі теплоємності, магнітні властивості, теплоти утворення сполук, енергії їх дисоціації тощо. Зміна цих параметрів закономірно простежується по періодах системи Д.І. Менделєєва. Вивчення залежності фізичних властивостей атому від його порядкового номеру дає можливість зрозуміти не лише хімічні властивості елементів, але і ті періодичні залежності, які виявляються у властивостях простих та складних сполук. Найбільш яскраво виявляється періодичний характер у таких властивостях, які безпосередньо зв'язані зі структурою зовнішніх електронних оболонок. До основних параметрів атому відносяться радіус атому, потенціал іонізації, спорідненість до електрону та відносна електронегативність, оскільки вони дозволяють пояснити більшість хімічних властивостей елементів, а також властивості утворюваних ними хімічних зв'язків.

2.1. Перші спроби систематики хімічних елементів.

Кінець XVIII – початок XIX століття ознаменувався лавиноподібним ростом експериментальних даних. Це період накоплення значного фактичного матеріалу, який потребував систематизації та осмислення. Вперше хімічні елементи спробував класифікувати А.Л. Лавуаз'є. Він поділив усі елементи на метали та неметали. Цю класифікацію підтримував і Я. Берцеліус, користуючись своїм правилом електрохімічного дуалізму. Перша класифікація елементів, що бере початок з кінця XVIII ст., при всій обмеженості не позбавлена логічної основи. Ще й тепер ми користуємось певними ґрунтовними ознаками, які властиві металам, для детального опису властивостей того або іншого елемента.

У XIX ст. з відкриттям подібності у властивостях багатьох елементів дослідники починають шукати певний взаємозв'язок між хімічними елементами. Цікавою в цьому відношенні була спроба йєнського професора хімії І.В. Деберейнера, який звернув увагу на існування ряду потрійних аналогій серед хімічних елементів. Він проаналізував перехід від часткових ознак подібності до особливих, але не зумів розкрити загального взаємозв'язку між елементами. В опублікованій у 1829 р. роботі І.В. Деберейнер сформулював правило тріад, згідно з яким наводиться кілька рядів подібних елементів.

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	I

Між трьома спорідненими елементами в кожному з п'яти рядів існує залежність; атомна маса середнього елемента є середнім арифметичним атомних мас легшого та важчого елементів. Наприклад: елемент літій має атомну масу 6,94, а калій – 39,10. Обчислення атомної маси натрію слід провадити так:

$$\frac{6,94 + 39,10}{2} = 23,02$$

Рис. ____ . Тріади Деберейнера.

Але Деберейнер не зміг згрупувати всі елементи у тріади. Як видно з табл. 11, він уяснив подібності лише в таких потрійних групах: літій, натрій, калій; кальцій, стронцій, барій; фосфор, арсен, стибій; сірка, селен, телур; хлор, бром, йод. Відкритим ним часткове правило нічого не говорило про можливість наукового передбачення, а отже, й не змогло відповісти на ті питання, що висувала хімія ХІХ ст.

Ідея Деберейнера одержала розвиток у дослідженнях Д.П. Кука і М. Петтенкофера. Останній у 1850 р. звернув увагу на те, що хімічні еквіваленти подібних між собою елементів відрізняються частіше всього на числа, кратні 8. Таблиця Петтенкофера включала вже 18 елементів.

Класифікаційний принцип Деберейнера–Петтенкофера був підтриманий працями Ж.Б. Дюма, який поділив всі відомі елементи на шість груп, що включали схожі елементи: водень; фтор, хлор, бром; кисень, сірка, селен; азот, фосфор, арсен; вуглець, силіцій; бор. Дюма відмічав, що атомна маса і хімічні властивості середніх елементів у таких групах є ніби середнім арифметичним властивостей і атомних мас крайніх елементів.

У 1857 р. Е. Ленсен створив класифікацію елементів, в якій об'єднав двадцять тріад одноразово. Окремі тріади у Ленсена представлені поодинокими елементами, іноді двома. Другу групу класифікації елементів складають спроби об'єднати подібні елементи у групи за валентністю або ж за іншими ознаками. У 1857 р. Ф.В. Гінрікс, наприклад, розробив радіальноколову таблицю, в якій наводилось 11 радіусів. На кожному радіусі розташовувались подібні між собою елементи (галогени; N, P, As, Sb і Bi; O, S, Se і Te; лужні метали тощо). Ф.В. Гінрікс спробував розподілити кілька рядів елементів з різних груп на дугах, що пересікали відповідні радіуси.

Цікаву класифікацію, що давала вказівку на споріднення елементів за їх походженням, створив французький геолог А. де Шанкуртуа (1863 р.). Він розташував всі елементи в порядку зростання їх атомної маси по висхідній спіралі, нанесеній на поверхню циліндра (під кутом 45° до основи), що поділена шістнадцятьма вертикальними лініями. Кожний наступний елемент займав місце в точці перетину спіралі з вертикальною лінією. Ним було розподілено у просторовий ряд до 50 елементів. Завдяки цьому в багатьох випадках подібні елементи розміщувались вздовж по вертикалі. А. де Шанкуртуа вперше розглядав водень як аналог галогенів.

У 1864 р. англійський хімік Дж. Ньюлендс помітив, що при послідовному розташуванні елементів у ряд відповідно до зростання їх атомних мас (еквівалентів) кожний восьмий елемент повторює властивості першого. Він виділив вісім груп подібних елементів. Але й у цьому випадку елементи розташовувались не закономірно, а випадково, підганялись під емпіричне правило.

№	№	№	№	№	№	№	№	№	№	№
H 1	F 8	Cl 15	Co i Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt i Ir 50			
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Tl 53			
G 3	Mg 10	Cd 17	Zn 24	Sr 31	Cd 38	Ba i V 45	Pb 54			
Jo 4	Al 11	Cr 18	Y 25	Ce i La 32	U 40	Ta 46	Th 56			
C 5	Si 12	Ti 19	In 26	Zr 33	Sn 39	W 47	Hg 52			
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di* i Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55			
O 7	S 14	Fe 21	Sc 28	Ro* i Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51			

При такому розподілі часто дуже схожі елементи не попадали в один ряд і, навпаки, відмінні за властивостями елементи знаходились один від одного через сім на восьмому місці. Отже, і правило октав Ньюлендса не могло поширитись

на всі елементи, оскільки в його основі лежала механістична ідея найпростішого і різкого розподілу елементів за групами. Заслугою Ньюлендса є те, що він перший оперує поняттям «порядковий номер».

Можна було б вказати і на спробу класифікації елементів, зроблену англійським ученим В. Одлінгом (1857 р.), який спочатку вважав за доцільне розбити всі відомі елементи на 13 груп (головним чином за тріадами), а пізніше (1864 р.) намагався побудувати систематику хімічних елементів за зміною атомної маси. Число горизонтальних рядів схожих елементів у другій спробі класифікації він збільшив до 15. Число ж вертикальних стовпчиків було знижено до п'яти. Одлінг вважав, що існує якась невідома закономірність зміни атомних мас елементів у горизонтальних та вертикальних рядах.

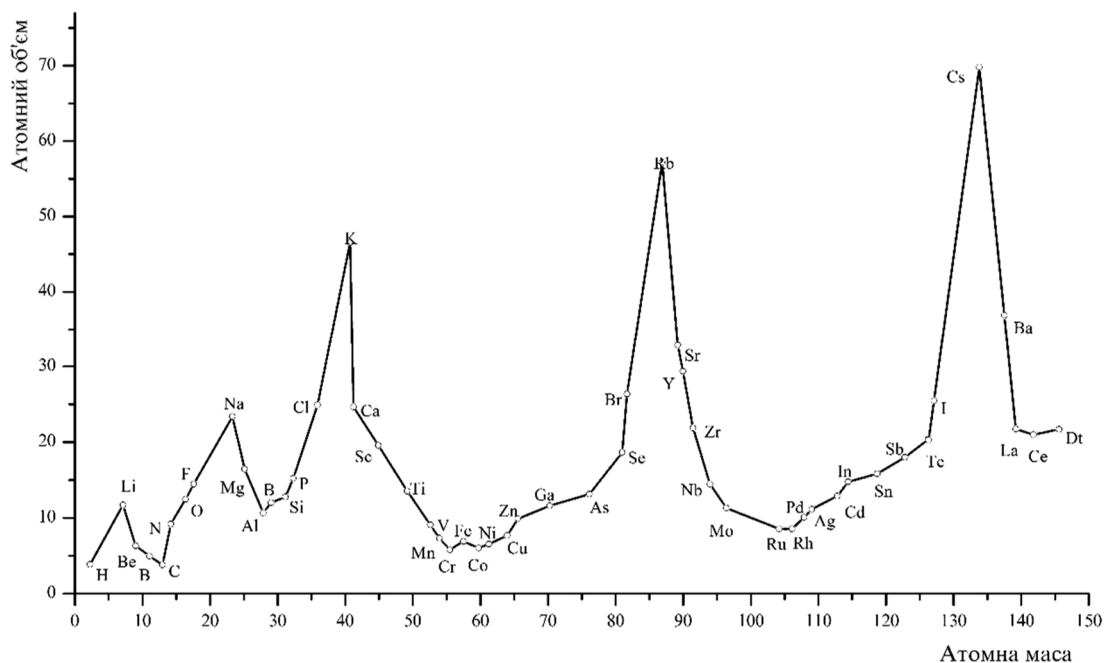
				Mo	96	W	184
				Pd	106,5	Au	196,5
Li	7	Na	23	Ag	108	Pt	197
G	9	Mg	24	Zn	65	Hg	200
B	11	Al	27,5	Cd	112	Tl	203
C	12	Si	28	Sn	118	Pb	207
N	14	P	31	As	75	Bi	210
O	16	S	32	Se	79,5	Te	–
F	19	Cl	35,5	Br	80	I	–
		K	39	Rb	85	Cs	133
		Ca	40	Sr	87,5	Ba	137
		Tl	48	Zr	89,5	V	138
		Cr	52,5		–		–
		Mn	55		–	Th	231

У 1864 р. німецький хімік Л. Мейер опублікував схему, в якій елементи були розбиті на шість груп за ознакою однакової валентності. Він помітив, що у схожих елементів з однаковою валентністю атомна маса має однакову різницю.

	Валентність IV	Валентність III	Валентність II	Валентність I	Валентність I	Валентність II	Різниця мас
I ряд					Li	Be	~16
II ряд	C	N	O	F	Na	Mg	~16
III ряд	Si	P	S	Cl	K	Ca	~45
IV ряд		As	Se	Br	Rb	Sr	~45
V ряд	Sn	Sb	Te	I	Cs	Ba	~90
VI ряд	Pb	Bi			Tl		~90

Але класифікаційний принцип, в основу якого покладена валентність, не міг привести до відкриття взаємозв'язку між всіма елементами, оскільки він не допускав змінного характеру валентності. У таблиці Л. Мейєра часто була відсутня аналогія у вертикальних стовпчиках елементів. Вона відображала ті аналогії, на які вже вказував В. Одлінг (1857 р.), і значно поступались перед принципами, якими керувались Шанкуртуа і Ньюлендс.

У 1870 р. Л. Мейєр вдруге запропонував таблицю, де всі елементи розподілено вже на 9 колонок; у пояснювальному тексті він навіть говорить про хімічну періодичність. Але ця робота була виконана на рік пізніше повідомлення Менделєєва про періодичну систему і носила на собі вплив останнього. Л. Мейєр, слідом за Ж. Дюма і Д. І. Менделєєвим, дав графічне зображення залежності атомних об'ємів елементів від величини атомної маси, яке досить наочно ілюструвало існування періодичності властивостей елементів.



У 50–60-х роках минулого століття багато хіміків звертаються до проблеми систематики елементів; робляться спроби знайти загальну залежність між елементами. Проте всі згадані вчені не зуміли повністю розкрити таку залежність, бо їм не вдалось знайти об'єктивний закон, що лежить в основі взаємозв'язку між хімічними елементами.

Фундаментальні принципи систематизації елементів створив Д.І. Менделєєв в березні 1869 р. Опісля декілька місяців, в грудні 1869 г, німецький учений Л. Майер опублікував таблицю хімічних елементів, що також відображає періодичність в зміні властивостей елементів залежно від їх атомних мас.

Авторське формулювання періодичного закону наступне:

"Властивості простих речовин, а також форми і властивості сполук елементів, знаходяться в періодичній залежності від 4 атомних вагів елементів". Але Менделєєв краще за своїх сучасників розумів, що основоположною характеристикою елементів є не атомна маса, а якась важливіша внутрішня властивість атома. Цим можна пояснити розподіл хімічних елементів в періодичній системі з порушенням послідовності збільшення атомних мас (Ar – K, Co – Ni, Te – I).

H = 1	Be = 9,4 B = 11 C = 12 N = 14 O = 16 F = 19 Na = 23	Mg = 24 Al = 27,4 Si = 28 P = 31 S = 32 Cl = 35,5 K = 39 Ca = 40 ? = 45 ?Er = 56 ?Yt = 60 ?In = 75,6	Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
			Zn = 65,2	Cd = 112	
			? = 68	Ur = 116	Au = 197?
			? = 70	Sn = 118	
			As = 75	Sb = 122	Bi = 210
			Sc = 79,4	Te = 128?	
			Br = 80	I = 127	
			Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207			
Ce = 92					
La = 94					
Di = 95					
Th = 118?					

Таблиця елементів стала ілюстрацією виявленої Д. І. Менделєєвим закономірності, названої ним *періодичним законом*. Йому вдалося виявити загальний зв'язок між окремими елементами, групами подібних і несхожих елементів, тобто дати природну класифікацію хімічних елементів у цілому. Атомні маси слугували підставою для класифікації, проте, не були єдиним основоположним моментом в розташуванні елементів. Чисто арифметичні співвідношення між атомними масами елементів не ставилися в главу кута. Положення елементів в таблиці базувалося передусім на їхні властивості, а також форм їх сполук. Відомості про властивості та склад сполук, що публікувалися в той час в науковій пресі, були часом суперечливими і неповними, що спонукало Д.І. Менделєєва взятися за самостійні дослідження.

Ряд	Група I R ₂ O	Група II RO	Група III R ₂ O ₃	Група IV RH ₄ RO ₂	Група V RH ₃ R ₂ O ₅	Група VI RH ₂ RO ₃	Група VII RH R ₂ O ₇	Група VIII RO ₄	
1	II = 1								
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19		
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5		
4	K = 39	Ca = 40	-- = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56	Co = 59
								Ni = 59	Cu = 63
5	(Cu = 63)	Zn = 65	-- = 68	-- = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80		
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	-- = 100	Ru = 104	Rh = 104
								Pd = 106	Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	I = 127		
8	Cs = 133	Ba = 137	?Dl = 138	?Ce = 140	--	--	--		
9	(-)	--	--	--	--	--	--	--	--
10	--	--	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	--	Os = 195	Ir = 197
								Pt = 198	Au = 199
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208				
12	--	--	--	Th = 231	--	U = 240	--	--	--

Після відкриття електрона і розробки теорії будови ядра атома голландський фізик А. Ван ден Брук в 1911 р. висловив припущення, що заряд атома того або іншого елемента рівний порядковому номеру елемента в періодичній системі. Ця гіпотеза отримала експериментальне підтвердження в роботах фізика Р. Мозлі, який встановив, що порядкові номери елементів дійсно відповідають значенням ядерних зарядів їх атомів. Після робіт Г. Мозлі стало ясно, що елементи в періодичній системі розташовуються в порядку зростання зарядів ядер атомів. В даний час періодичний закон формулюється наступним чином: "Властивості простих речовин, а також форми і властивості сполук елементів, знаходяться в періодичній залежності від зарядів ядер атомів елементів".

2.2. Закон Мозлі

Усі елементи періодичної системи пронумеровані в тому порядку, в якому вони слідує один за другим. Такі номери елементів називають *порядковими*. Часто використовують поняття *атомний номер елемента*. Він чисельно дорівнює заряду ядра його атома. Таким чином, елементові відповідає атомний номер, який дорівнює числу електронів у атомі та заряду його ядра. Атомний номер елемента позначають *Z*.

У 1913 році англійський фізик Генрі Дж. Мозлі встановив, що атомний номер будь-якого елемента можна визначити за результатом вивчення його рентгєнівського спектра.

У цих трубках катод є джерелом електронів, а анод виготовляють із платини або вольфраму, на які наносять тонкий шар простої речовини досліджуваного еле-

мента або його сполуку (рис. 5). Рентгенівські промені не відхиляються у магнітному та електричному полях, вони є короткохвильовим електромагнітним випромінюванням з високою проникною здатністю, яке іонізує повітря та спричиняє почорніння фотографічної пластинки. Воно виникає внаслідок взаємодії електронів, що рухаються з великою швидкістю, з атомами елемента, нанесеного на анод, рентгенівський спектр якого необхідно отримати. При їх співударі з внутрішніх електронних шарів атома вириваються електрони, а на звільнені атомні орбітали, випромінюючи енергію, переходять електрони зовнішніх енергетичних рівнів (рис. 6).

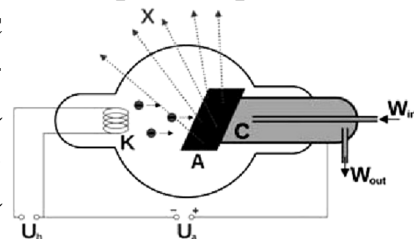


Схема рентгенівської трубки. X – рентгенівські промені, K – катод, A – анод (антикатод), C – тепловідвід, U_h – напруга нагріву катоду, U_a – прискорююча напруга, W_{in} – впуск водяного охолодження, W_{out} – випуск водяного охолодження

Потік електронів 2, який випромінює катод 1, направляють на анод 4 рентгенівської трубки. Рентгенівські промені 3, які виникають, пропускають крізь дифракційну решітку на фотографічну пластинку і, таким чином, одержують рентгенівський спектр випромінювання елемента. Він є лінійчастим і складається з невеликого числа серій ліній, які позначають латинськими літерами K, L, M, N, O, P. Лінії, які складають окремі серії, позначають грецькими літерами α , β , γ .

Вивчаючи рентгенівські спектри випромінювання різних хімічних елементів, Мозлі встановив, що при збільшенні атомного номера елемента довжини хвиль для однакових ліній однотипових серій (наприклад, K) закономірно зміщуються до більш коротких довжин хвиль.

На основі експериментально встановленої залежності у 1913 році Мозлі сформулював закон, згідно з яким *корінь квадратний із частоти конкретної лінії однакової серії характеристичного рентгенівського спектра випромінювання елемента прямо пропорційний його атомному номеру.*

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(Z - b) \quad \text{або} \quad \sqrt{\nu} = a(Z - b).$$

де λ – довжина хвилі, ν – частота випромінювання, Z – атомний номер елемента, a та b – експериментально визначені константи, однакові для аналогічних ліній даної серії рентгенівського випромінювання (наприклад, K_α , L_α , M_α).

Залежність зміни довжин хвиль рентгенівського випромінювання від атомного номера елемента часто зображають графічно за допомогою діаграми Мозлі. Приклад діаграми для елементів від Al до Zn наведений на рисунку 7.

За допомогою діаграм Мозлі визначають атомні номери відомих та ще не відкритих елементів, а також число елементів, розміщених між воднем та ураном.

У 1920 році англійський фізик Д. Чедвік визначив заряди ядер деяких хімічних елементів. В усіх випадках знайдені Д. Чедвіком значення зарядів ядер співпадали з величиною Z у формулі закону Мозлі.

На основі робіт Мозлі встановлено, що дійсною причиною періодичної зміни властивостей елементів є не атомні маси, а позитивні заряди ядер атомів, які чисе-

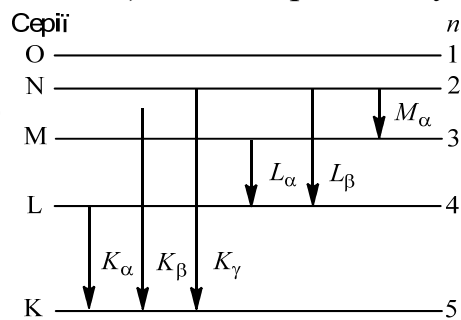


Схема виникнення рентгенівського спектру (n - головне квантове число)

льно дорівнюють атомним номерам елементів. Тому періодичний закон формулюють так: *властивості хімічних елементів, також форми та властивості їх сполук, знаходяться у періодичній залежності від величини заряду ядер їх атомів.*

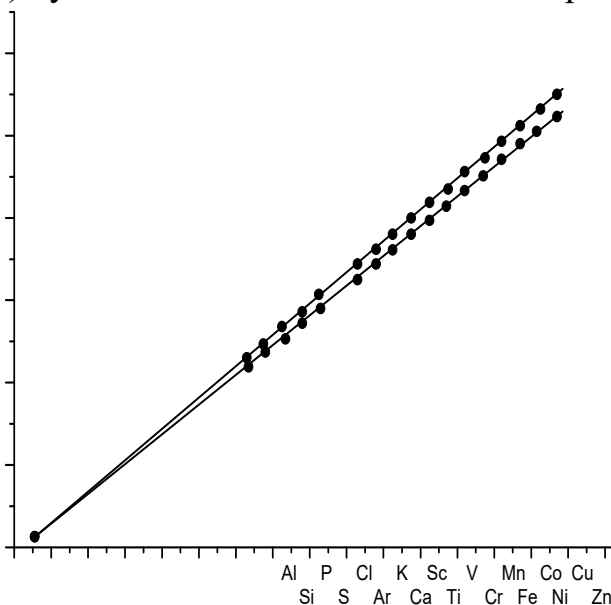
Досліди Мозлі підтвердили правильність розміщення у періодичній системі елементів, які за значенням атомних мас знаходились не на своїх місцях. Так, згідно хімічних властивостей, ${}_{27}\text{Co}$ ($A_r = 58,9$) був поставлений Менделєєвим перед ${}_{28}\text{Ni}$ ($A_r = 58,7$), ${}_{52}\text{Te}$ ($A_r = 127,6$) перед ${}_{53}\text{I}$ ($A_r = 126,9$), а ${}_{18}\text{Ar}$ ($A_r = 39,9$) перед ${}_{19}\text{K}$ ($A_r = 39,1$). Після визначення зарядів ядер елементів виявилось, що усі вказані елементи розміщені у періодичній системі за значенням їх атомних номерів.

Англійський фізик Г.Дж. Мозлі (1913), вивчаючи рентгенівські спектри, які випромінюють різні хімічні елементи (метали), встановив, що довжина хвилі характеристичного X-випромінювання (рис. 1.6) залежить від природи хімічного елемента. Графік залежності оберненого значення квадратного кореня з довжини хвилі

$\left(\frac{1}{\sqrt{\lambda}}\right)$ X-променів від порядкового номера елемента в періодичній системі показано на рис. 4.9. Мозлі зробив припущення, що порядковий номер елемента – це заряд ядра і що цей заряд зростає при переході від одного елемента до наступного на одиницю. Він назвав порядковий номер елемента в періодичній системі *атомним номером* і позначив його символом Z . Закон Мозлі формулюється так:

Квадратний корінь з оберненого значення довжини хвилі певних ліній однакових серій характеристичного рентгенівського спектра пропорційний атомному номеру елемента

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} \approx Z$$



Графік залежності між коренями квадратними із обернених величин довжин хвиль рентгенівського випромінювання елементів та їх положенням у періодичній системі. (з дослідів Мозлі).

2.3. Пріоритет Д.І. Менделєєва у відкритті періодичного закону

Д.И. Менделєєв (1869 р.) так формулював періодичний закон: "Властивості простих тіл, а також форми і властивості (складних) сполук знаходяться в періодичній залежності від величини атомних ваг елементів".

Періодичний закон, як відомо, мав і має передбачувальну силу. Менделєєв передбачив не відомі тоді елементи і їх властивості. У 1869 р. Менделєєв писав: "Повинно чекати відкриття багатьох ще не відомих простих тіл, наприклад, схожих з алюмінієм і кремнієм елементів з паєм (тобто з атомною вагою) 65 і 75". Два роки опісля, в 1871 р., Менделєєв детальніше описав властивості ще не відкритих елементів – аналогів бору, алюмінію і кремнію. Він назвав їх "екабор",

"екаалюміній", "екасиліцій" (приставка "ека" узята з санскритської староіндійської мови і означає "один"; так "екасиліцій" – перший аналог кремнію тощо).

Менделєєва передбачив не тільки галій (Ga – "екаалюміній"), скандій (Sc – "екабор") і германій (Ge – "екасиліцій"), але і не відомі тоді аналоги цезію – францій, барій – радій, танталу – протактіній і інші елементи. Швидко виправдалися прогнози відносно Ga, Ge, Sc. У 1875 р. Лекок де Буабодран (Франція) відкрив галій, в 1879 р. в Скандинавії Нільсоном був відкритий скандій, і в 1881 р. в Германії Вінклер відкрив германій.

Періодичний закон послужив важливою основою для відкриття інших елементів, таких як гафній (відкритий вже в ХХ в.), реній, протактіній: пошуки цих елементів велися з використанням хімічної аналогії, витікаючої з періодичного закону. Періодичний закон зіграв також важливу роль і в ідентифікації штучно синтезованих елементів.

Не менш важливим, чим прогноз ще не відкритих елементів, було виправлення Менделєєвим на основі періодичного закону атомних ваг і валентностей великого числа елементів. Це відноситься не тільки до рідкоземельних елементів, хоча і в даній області внесок Менделєєва в розвиток періодичного закону важко переоцінити. Менделєєв виправив неправильно певні атомні ваги берилія (його до Менделєєва вважали тривалентним), індію, урану, торію і ін. Такі виправлення дозволили правильно визначити місце елементу в ПС і тим самим ще більш "укріпити" (як говорив Менделєєв) періодичний закон.

За минулі 150 років таблиця Д.І. Менделєєва пережила багато спроб трансформації. Були запропоновані спіральні, пірамідальні, кругові, шароподібні, гіперболоїдні та інші форми таблиці, але основний принцип її будови залишився незмінним. На сьогодні загальноприйнятими формами періодичної таблиці є коротко- і довгоперіодні варіанти.

Менделєєвський закон заслужив усесвітнє визнання, підтверджень цьому багато. Так, наприклад, автори, що відкрили елемент №101 – американські учені Гіорсо, Харве та інші – на знак пошани до Менделєєва в 1955 р. дали цьому елементу назву "менделєєвій" (тепер говорять і пишуть "менделевій"). Вони писали, що це зроблено у визнання провідної ролі Д.І. Менделєєва, який першим використав періодичний закон для прогнозу властивостей ще не відкритих елементів, і зокрема, дав ключ до відкриття трансуранових елементів – актиноїдів.

Яскравою ілюстрацією визнання ролі Менделєєва у відкритті нових елементів є святкування в 1969 р. 100-річчя періодичного закону. Всі хіміки світу відзначали цей ювілей. Сіборг, якому належить честь отримання і ідентифікації великої кількості трансуранових елементів, брав участь в святкуванні ЮНЕСКО в Парижі в березні 1969 р., був на Менделєєвському симпозіумі Американського хімічного товариства в квітні 1969 р., виступав на конгресі на честь 100-ліття періодичного закону в Ленінграді і головував на симпозіумі на честь відкриття Менделєєва в листопаді 1969 р. в Г'юстоні (Техас, США). Сіборг писав: "У доповідях, зроблених раніше, на інших наукових зборах, присвячених розвитку періодичної системи, я підкреслював, що елегантна простота періодичної таблиці Менделєєва змусила фізиків і хіміків продовжувати пошуки взаємозв'язків між хімічними властивостями елементів".

Період	Ряд	ГРУПИ ЕЛЕМЕНТІВ														VIII		
		I	II	III	IV	V	VI	VII										
1	1	H 1.00794																He 2 4.0026
2	2	Li 6.941	Be 9.0122	B 10.811	C 12.0107	N 14.00674	O 15.9994	F 18.9984									Ne 10 20.1797	
3	3	Na 22.989769	Mg 24.305	Al 26.981538	Si 28.0855	P 30.9738	S 32.06	Cl 35.4527									Ar 18 39.948	
4	4	K 39.0983	Ca 40.078	Sc 44.956	Ti 47.867	V 50.9415	Cr 51.9961	Mn 54.938	Fe 55.845	Co 58.9332	Ni 58.6934						Kr 36 83.8018	
	5	Cu 63.546	Zn 65.39	Ga 69.723	Ge 72.61	As 74.922	Se 78.96	Br 79.904										
5	6	Rb 85.4678	Sr 87.62	Y 88.90585	Zr 91.224	Nb 92.906	Mo 95.94	Tc 98.9062	Ru 101.07	Rh 102.905	Pd 106.42						Xe 54 131.29	
	7	Ag 107.8682	Cd 112.411	In 114.818	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.6	I 126.904										
6	8	Cs 132.90545	Ba 137.327	La 138.905	Ce 140.12	Pr 140.908	Nd 144.24	Pm 144.9126	Sm 150.36	Eu 151.964	Gd 157.25	Tb 158.92534	Dy 162.5	Ho 164.93032	Er 167.26	Tm 168.93421	Yb 173.04	Lr 174.967
	9	Au 196.967	Hg 200.59	Tl 204.3833	Pb 207.2	Bi 208.98	Po 209	At 210	Rn 222									
7	10	Fr 223	Ra 226	Ac 227	Rf 261	Rg 262	Db 262	Sg 263	Bh 264	Hs 265	Mt 268							

Вищі оксиди	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄
Леткі водневі сполуки				RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR	

*Лантаноїди 58-71	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
**Актиноїди 90-103	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Короткоперіодна форма періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва

Період	Група	Groups 1...18 IUPAC 1989																18	
		Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	IXa	Xa	XIa	XIIa	XIIIa	XIVa	XVa	XVIa		XVIIa
1	1	H 1.00794																He 2 4.0026	
2	2	Li 6.941	Be 9.0122	B 10.811	C 12.0107	N 14.00674	O 15.9994	F 18.9984									Ne 10 20.1797		
3	3	Na 22.989769	Mg 24.305	Al 26.981538	Si 28.0855	P 30.9738	S 32.06	Cl 35.4527									Ar 18 39.948		
4	4	K 39.0983	Ca 40.078	Sc 44.956	Ti 47.867	V 50.9415	Cr 51.9961	Mn 54.938	Fe 55.845	Co 58.9332	Ni 58.6934	Cu 63.546	Zn 65.39	Ga 69.723	Ge 72.61	As 74.922	Se 78.96	Br 79.904	Kr 36 83.8018
	5	Rb 85.4678	Sr 87.62	Y 88.90585	Zr 91.224	Nb 92.906	Mo 95.94	Tc 98.9062	Ru 101.07	Rh 102.905	Pd 106.42	Ag 107.8682	Cd 112.411	In 114.818	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.6	I 126.904	Xe 54 131.29
6	6	Cs 132.90545	Ba 137.327	La 138.905	Ce 140.12	Pr 140.908	Nd 144.24	Pm 144.9126	Sm 150.36	Eu 151.964	Gd 157.25	Tb 158.92534	Dy 162.5	Ho 164.93032	Er 167.26	Tm 168.93421	Yb 173.04	Lr 174.967	
	7	Fr 223	Ra 226	Ac 227	Rf 261	Rg 262	Db 262	Sg 263	Bh 264	Hs 265	Mt 268								

Довгоперіодна форма періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва

Більшість наших сучасників визнають велику важливість відкриття Менделєєва. Проте багато зарубіжних істориків хімії приписують все ж таки відкриття періодичного закону не одному Менделєєву, але і німецькому хімікові Л. Майєру, який ніби то "одночасно і незалежно від Менделєєва" прийшов до тих же положень періодичного закону¹.

На початку ХХ в., у зв'язку з розробкою ядерної теорії будови атомів, експериментальним визначенням величин зарядів, атомних ядер і електрона (Мозлі, Томпсон, Резерфорд, Бор тощо) було встановлено, що заряд атомного ядра співпадає з порядковим номером елемента в періодичній системі. Якщо атом елемента знаходиться в електронейтральному стані, атомне ядро з позитивним зарядом Z оточене такою ж кількістю електронів, кожен з яких несе одиницю негативного заряду. Оскільки стало ясно, що саме заряд ядра визначає індивідуальність хімічних елементів, а атомна вага (атомна маса) елемента є величиною, залежною від заряду ядра, змінилося і формулювання періодичного закону. Сучасне формулювання полягає в наступному: "Фізичні і хімічні властивості простих речовин, а також форми і властивості утворюваних ними складних сполук перебувають в періодичній залежності від величини заряду ядра атомів".

Введення нового формулювання не означає, що стара невірна і може бути відкинута. Дійсно, між величинами атомних вагів і атомним номером (або зарядом ядра атома) є певний зв'язок: атомна вага (A) приблизно в 2–2,5 раз більше величини атомного номера Z .

Число нуклонів $A = Z + N$, де N – число нейтронів, відноситься до протонів Z як $A/Z \approx 2$. Для багатьох елементів початку періодичної системи (від ${}^4_2\text{He}$ до ${}^{16}_8\text{O}$) це відношення досить точне і рівне 2, починаючи із заліза воно збільшується від 2.1 у Fe до 2.5 у Hg і 2.6 у U. (Збільшення числа протонів в ядрах важких атомів вимагає збільшення числа нейтронів для того, щоб ядро не розпалося із-за відштовхування протонів, не "розбавлених" необхідною кількістю нейтронів). Але все таки це відношення, залежить від співвідношення числа протонів і нейтронів в атомному ядрі, близько до 2 і зберігається приблизно постійним для всіх елементів періодичної системи. Отже, A – атомна вага (закруглена величина A – число нуклонів) і Z – заряд атомного ядра – величини, що знаходяться в прямій залежності один від одного. Тому Менделєєв не зробив ніякої помилки, коли узяв за основну характеристику елемента атомну вагу. Зараз нам відомо, що ця величина прямо пропорційна заряду ядра атома (закон Мозлі, 1913 р.) і є причиною періодичної зміни хімічних властивостей елементів.

¹ Менделєєв повідомив про відкриття періодичного закону 1 березня 1869 р. (на з'їзді російських природодослідників і лікарів). Тоді ж він написав статтю про періодичний закон і направив її в друк. Майєр опублікував в "Анналах Лібіха" в 1870 р. статтю (послана в друк в грудні 1869 р.), в якій тлумачив про той же предмет. У цій статті (1870 р.) Майєр посилається на доповідь Менделєєва, який був йому знайомий по реферату. Майєр пише: "Наступна таблиця в істотних рисах тотожна тій, яку дає Менделєєв". До моменту, коли Майєр познайомився з доповіддю Менделєєва, він не висловлював ідею періодичності. Так, в раніше опублікованій статті (від 1864 р.) не було ще мови про ті закономірності, які знайшов Менделєєв, не розглядалася залежність яких-небудь властивостей елементів від атомної ваги. Тільки після доповіді Менделєєва Майєр запропонував свою добре відому криву залежності атомних об'ємів елементів від їх атомної ваги. До знайомства з доповіддю Менделєєва Майєр лише групував елементи по їх валентності і різниці в атомних ваг між рядами.

2.4. Структура періодичної системи

Розташування хімічних елементів у періодичній системі відбувається у вигляді горизонтальних і вертикальних рядів; періодів і груп.

Період – послідовний ряд елементів, в атомах яких відбувається заповнення однакового числа квантових шарів. При цьому номер періоду елемента співпадає із значенням головного квантового числа n зовнішнього шару. Елементи в періодах діляться на родини: s -елементи, p -елементи, d -елементи і f -елементи.

Якщо головне квантове число визначає положення елемента в періоді, то поєднання l , m , s – квантових чисел визначає положення елемента у відповідній групі періодичної системи. Відповідно до максимального числа електронів на зовнішньому шарі елементи періодичної системи поділені на вісім груп. Поділ на групи проводиться за числом валентних електронів.

Положення в групах s - і p -елементів визначається числом електронів зовнішнього шару; фосфор ($3s^23p^3$) має на зовнішньому шарі 5 електронів і відноситься до п'ятої групи, аргон ($3s^23p^6$) – до восьмої групи.

Положення в групах d -елементів обумовлюється загальним числом валентних s -електронів і d -електронів передостаннього шару. За цією ознакою перші шість елементів кожної родини d -елементів розташовуються в одній з відповідних груп: Sc ($3d^14s^2$) – в третій групі, Mn ($3d^54s^2$) – в сьомій групі. Цинк, у якого передостанній шар завершений і валентними є $4s^2$ -електрони, відноситься до другої групи.

По наявності на зовнішньому рівні лише одного електрону за рахунок "провалу" одного з s -електронів в d -підрівень Cu ($3d^{10}4s^2$), Ag ($4d^{10}5s^1$), Au ($5d^{10}6s^1$) відносять до першої групи. Co ($3d^74s^2$), Ni ($3d^84s^2$), Rh ($4d^85s^1$), Pd ($4d^{10}$), Ir ($5d^76s^2$), Pt ($5d^96s^1$) виявляються поза групами періодичної системи. Їх разом з Fe, Ru, і Os розміщують у восьмій групі.

Відповідно до особливостей електронних структур $4f$ -елементи і $5f$ -елементи поміщають в третю групу.

Елементи груп діляться на підгрупи: s - і p -елементи складають головну, а d - і f -елементи – побічну підгрупи.

Крім того, часто в особливу підгрупу так званих типових елементів виділяють елементи малих періодів. В цьому випадку, згідно Б.В. Некрасову, елементи групи підрозділяються на три підгрупи: типові елементи і дві підгрупи, складені з елементів великих періодів:

Типові елементи:	C	$1s^22s^22p^2$
	Si	$1s^22s^22p^63s^23p^2$
Елементи підгрупи Германію:	Ge	[Ar] $3d^{10}4s^24p^2$
	Sn	[Kr] $4d^{10}5s^25p^2$
	Pb	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Елементи підгрупи Титану:	Ti	[Ar] $3d^24s^2$
	Zr	[Kr] $4d^25s^2$
	Hf	[Xe] $4f^{14}3d^24s^2$

Всі властивості елементів, що визначаються структурою валентних квантових шарів, закономірно змінюються по періодах і групах системи.

При цьому, оскільки у ряді елементів-аналогів електронні структури схожі, але не тотожні, то при переході від одного елемента до іншого в групах і підгрупах

спостерігається не просте повторення властивостей, а їх більш менш виразно виражена закономірна зміна. Оскільки орбіталі атомів заповнюються спочатку поодинці, а потім по другому електрону, на тлі загальної періодичності і зміни властивостей елементів в періодах спостерігається ще так звана вторинна періодичність (Е.В. Біроном; пояснено С.А. Щукарьовим).

2.5. Форми періодичної таблиці Д.І. Менделєєва²

Менделєєв запропонував декілька способів побудови, декілька форм періодичної таблиці. Першим був "вертикальний варіант", де періоди розташовувалися у вигляді вертикальних стовпців. У 1871 р. Менделєєва замінив вертикальний варіант таблиці "горизонтальним" варіантом, так званою короткою формою. Перший період ("попередній") і два малі періоди в короткій формі періодичної системи займають по одному горизонтальному рядку, а великі періоди – по два рядки. В наші дні принцип короткої форми є найбільш уживаним, але використовується і "довга" форма таблиці, також запропонована самим Менделєєвим. У довгій формі великі періоди так само, як і малі, займають тільки один горизонтальний рядок. У середній частині рядків великих періодів розташовуються так звані перехідні елементи, а неперехідні елементи розірвані на дві групи і розміщуються зліва і праворуч від перехідних.

У останньому прижиттєвому виданні "Основ хімії" Менделєєва їм наведена як найбільш зручна для хіміків коротка форма, що відрізняється від сучасних варіантів таблиць головним чином тим, що в ній були ще багато порожніх клітинок, які пізніше були заповнені знов відкритими елементами. Крім того, за часів Менделєєва ще не було остаточно вирішено питання про розташування в періодичній системі рідкоземельних елементів, а групи актиноїдів практично ще не існувало.

Значні зміни періодична таблиця зазнала тільки у зв'язку з відкриттям трансуранових елементів. Проблема їх розміщення в періодичній системі вирішується неоднозначно. Сіборг висунув гіпотезу, згідно якої існує аналогія між лантаноїдами і актиноїдами – елементами, наступними за актинієм. При цьому передбачається, що електронна оболонка атомів актиноїдів формується шляхом заповнення *глибоколежачого* 5f-електронного підрівня, і, починаючи з урану, ак-

² Альтернативні форми ПС є поданням хімічних елементів, які відрізняються від періодичної таблиці Менделєєва. На даний час запропоновано безліч варіантів, які в основному націлені на дидактичне опанування матеріалу, оскільки не всі кореляції між хімічними елементами видно із стандартної Періодичної системи. Альтернативні періодичні таблиці часто розробляються для того, щоб виділити або підкреслити різні хімічні або фізичні властивості елементів, очевидність яких важко прослідковується із традиційних періодичних таблиць. Наприклад, у лівосторонній системі Жанета (1928) елементи розташовані згідно заповнення атомних орбіталей. Її сучасна версія, відома як ADOMAN Periodic Table (2006), зручна для написання електронної конфігурації атомів. У періодичній системі Теодора Бенфея (1960) елементи утворюють двомірну спіраль, яка, розвиваючись, оперізує острова з перехідними металами, лантаноїдами і актиноїдів. У даній моделі з'являються ще не відкриті, передбачені g-елементи (з атомними числами від 121 до 138). Їй подібна «Хімічна Галактика» Філіпа Стюарта. У розширеній версії Періодичної таблиці (Г.Т. Сиборг, 1969 р.) зарезервовані місця до елемента з атомним номером 218. Фізична періодична система Тіммоті Стове, є тривимірною з трьома осями, на яких відкладені головне, орбітальне і магнітне квантові числа. У таблиці Рональда Річа хімічний елемент може з'являтися в таблиці при необхідності кілька разів. Варіант, названий «Квіткою Менделєєва», являє собою тривимірну багатопелюсткову квітку, в якій кожна пелюстка представлена атомами з певним орбітальним квантовим числом.

тиноїди знижують характерний для них (високу до урану включно) ступінь окиснення, стаючи, як лантаноїди, переважно тривалентними в своїх сполуках. Число актиноїдів, згідно Сіборга, повинне бути рівне числу лантаноїдів, тобто 14. Услід за останнім елементом ряду актиноїдів (Lr №103) повинні розташовуватися елементи з властивостями, схожими з властивостями гафнію (його важкий аналог – елемент №104) і, потім, танталу (його аналог – №105) і так далі

Гіпотеза Сіборга має багато прихильників. У публікованих зараз варіантах періодичної системи актиноїди, так само як і лантаноїди, знаходяться в одній клітинці з родоначалником ряду – актинієм, а розшифровка ряду дається в особливому рядку в нижній частині періодичної таблиці. В той же час часта актиноїдна гіпотеза трактується невірно. Ряд авторів необгрунтовано наполягають на повній аналогії актиноїдів і лантаноїдів. Дійсно, навіть найзагальніше знайомство з хімічними властивостями елементів початку ряду актиноїдів – Th, U, Np, Pu – указує на принципові відмінності у властивостях актиноїдів і лантаноїдів. Так, для лантаноїдів найбільш характерний ступінь окиснення (III), тоді як згадані актиноїди стійкі у вищих ступенях окиснення (IV, VI).

Останнім часом роботами співробітників Інституту фізичної хімії РАН показано, що Np і Pu (на відміну від прогнозів актинидної гіпотези) можуть бути отримані в стані окиснення (VII), тобто можливий для них вищий ступінь окиснення не нижчий, а вище, ніж у урану. Синтезовано 20 твердих сполук Np, Pu (VII). На відміну від актиноїдів максимальний ступінь окиснення для лантаноїдів – (IV). Вона реалізується тільки при проведенні синтезу в жорстких умовах і лише у Ce, Pr і Tb. Таким чином, різниця в хімічних властивостях і, отже, в електронній будові атомів цих груп елементів є дуже істотною. Згідно В.І. Гольданського, енергетика електронних станів атомів лантаноїдів і актиноїдів різна завдяки релятивістським ефектам і спин-орбітальній взаємодії. Наприклад, для лоуренсію стан $7s^2 7p^1$ вигідніший, на 0.5 eV, ніж стан $6d^1 7s^2$, аналогічно стану "останнього" лантаноїду лютецію. Таким чином, лоуренсій більш схожий на p-елемент, ніж на d-елемент (аналог лютецію). Гібридизація 5f-, 6d-, 7s-, 7p-електронних станів у трансуранових елементів є дуже істотною, що виключає скільки-небудь повну аналогію у властивостях актиноїдів (принаймні, членів першої половини ряду) і лантаноїдів.

Якою мірою описані в літературі експерименти вільні від помилок, покаже майбутнє. В усякому разі, дуже цікавий той факт, що ідентифікація трансуранів, отриманих з використанням складних фізичних приладів, проводиться потім на основі закономірностей, витікаючих з періодичного закону, хімічними методами, які для такого малого числа атомів знов синтезованих елементів виявляються надійнішими, ніж методи фізичної ідентифікації.

2.6. Спорідненість до електрона

Кількість енергії E , яка виділяється або поглинається при приєднанні електрону чи електронів до нейтрального атома з перетворенням його на негативний іон, називається спорідненістю до електрона

$$E^0 + e^- = E^-.$$

Розмірність кДж/моль или eV/атом.

Значення спорідненості до електрона атомів знайдені лише для 72 елементів. Наявні дані показують, що в періодах і групах спорідненість до електрона атомів змінюється закономірно відповідно до характеру електронних структур атомів елементів. Найбільшою спорідненістю до електрона мають р-елементи 7 групи. Найменшу або навіть негативну спорідненість до електрона мають атоми з конфігурацією s^2 (Be, Mg, Zn) і s^2p^6 (Ne, Ar, Kr) або з наполовину заповненим p -рівнем (N, P, As). Це служить додатковим доказом стійкості вказаних конфігурацій.

Найбільшу спорідненість до електрона мають галогени: F – 3.45 eV, Cl – 3.61 eV, Br – 3.36 eV, I – 3.06 eV.

Лужні метали мають малу спорідненість до електрону: Li – 0.54 eV, Na – 0.74 eV.

Берилій, магній, азот і інертні гази мають навіть негативні величини енергій спорідненості до електрона: Be (–0.6 eV), Mg (–0.3 eV), N (–0.2 eV), He (–0.22 eV), Ne (–0.22 eV).

Для того, щоб вирішити питання про те, легко або важко атом втрачає або приймає електрон, враховують обидві характеристики: енергію іонізації і спорідненість до електрона. Величина, що враховує здатність атома приєднати або віддати електрон, називається електронегативністю. Часто під електронегативністю розуміють здатність атомів в молекулі притягати електрони.

У 1930 р. Л. Полінг запропонував характеризувати електронегативність величиною χ

$$\chi = \sqrt{\Delta E}, \text{ де } \Delta E = E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2},$$

де E_{AA} , E_{BB} и E_{AB} - енергії зв'язку між атомами А і В в молекулах АА, ВВ, АВ. Шкала електронегативності Полінга найбільш поширена. За цією шкалою найвищу електронегативність має атом фтору (4.0). Окрім шкали Електронегативностей Полінга, відома шкала Маллікена, згідно якої

$$\chi = \frac{E_{\text{іоніз}} + E_{\text{спор}}}{2}$$

Шкала електронегативності Олреда і Рохова, розрахована за формулою:

$$\chi = \frac{0,359z}{r^2} + 0,744.$$

де z - ефективний заряд ядра, який діє на зовнішній електрон; r - середній радіус орбіталі (часто рівний ковалентному радіусу атома).

Електронегативність зростає в кожному періоді і зменшується в групах:

Li	Be	B	C	N	OF
1.0	1.5	2,0	2.5	3.1	3.5 4.1
		Al	Si		Cl
		1.5	1.9		2.9
		Ga	Ge		Br
		1.8	2.02		2.8
		In	Sn		I
		1.5	1.96		2.2
		Tl	Pb		At
		1.5	2.33		2.0

Але це зменшення не монотонне. Як видно з наведеного прикладу, монотонність порушується у елементів четвертого і шостого періодів. Причиною порушення є $3d$ - і $4f$ -стиснення.

Електронегативність - дуже зручна характеристика атома. Її широко використовують в хімії для оцінки характеру хімічного зв'язку між атомами. При різниці електронегативностей взаємодіючих атомів більше 2 утворюється іонний зв'язок. Якщо різниця електронегативностей $0,4-2,0$, то утворюється ковалентний зв'язок з частково іонним внеском. Якщо ж різниця електронегативностей менше $0,4$, то зв'язок вважається чисто ковалентним.

2.7. Орбітальні радіуси атомів та йонів

Атомні та йонні радіуси визначають геометричні розміри атомів та йонів, які суттєво впливають властивості як самих елементів, так і їх сполук. Ці параметри періодично змінюються залежно від порядкового номеру елемента.

Згідно квантової механіки, електрон може знаходитися в будь-якій точці навколо ядра атома. Тому межі атомів невизначені. В той же час квантова механіка дозволяє провести розрахунок вірогідності розподілу електронів навколо ядра і положення максимумів електронної густини для кожної з орбіталей атома. Теоретично розраховане положення головного максимуму електронної густини окремих орбіталей називається їх орбітальним радіусом. Радіус зовнішньої орбіталі атома або іона визначає атомний або іонний орбітальний радіус. Електронна густина в багатоелектронному атомі розраховується на основі того або іншого наближення квантової механіки. Тому величина орбітального радіусу не є абсолютною. Але співвідношення орбітальних радіусів правильно передають загальні закономірності електронної будови атомів, їх залежності від квантових чисел або заряду ядер.

Атомні радіуси зменшуються в межах періоду приблизно з такою ж "швидкістю", як збільшуються в межах підгруп: переміщення з однієї клітинки періодичної системи в іншу по горизонталі супроводжується приблизно такою ж зміною радіуса, як і переміщення з однієї клітинки в іншу по вертикалі (тільки в першому випадку він зменшується, а в другому – зростає). Це призводить до того, що радіуси атомів, розташованих у ПС по діагоналі (наприклад, $Li-Mg$, $Be-Al$) виявляються близькими за величиною. Близькість атомних радіусів зумовлює появу і деяких аналогій у властивостях. Подібне явище отримало назву *діагональної періодичності*.

Розрахунок орбітальних радіусів виявили ряд важливих особливостей. Так, серед ns -підрівнів тільки $1s$ має один максимум. Решта ns -підрівнів має ряд дрібніших максимумів, розташованих ближче до ядра, тобто електрони цих підрівнів не тільки можуть проникати в глибші частини атома, але і знаходитися там з великою часткою вірогідності. Число додаткових внутрішніх максимумів на одиницю менше головного квантового числа n , відповідного ns -підрівня ($2s$ – має один додатковий максимум, $3s$ - два додаткові максимуми). Меншою проникаючою здатністю мають p -електрони, потім d - і f -електрони. При цьому перші підрівні цих електронів $2p$, $3d$, $4f$ - мають також єдиний максимум. А подальші (наприклад, $3p$, $4d$, $5f$ і так далі) мають по декілька додаткових максимумів ($n-1$ -

додатковий максимум). Підрівні $1s$, $2p$, $3d$, $4f$ називають кайносиметричними, а відповідні електрони – кайносиметриками ("кайнос" – грец. "новий", тобто кайносиметрики є першими серед s , p , d , f -електронів).

Величина атомного орбітального радіуса не завжди співпадає з орбітальним радіусом орбіталі з максимальним значенням l . Наприклад:

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1.586	1.040	0.796	0.620	0.512	0.450	0.396	0.354
		0.776	0.956	0.487	0.413	0.359	0.317
				0.488	0.414	0.360	0.318

Атомні орбітальні радіуси для елементів, що знаходяться за бором, відповідають головному максимуму не $2p$ -, а $2s$ -електронів. Це пов'язано з тим, що головний максимум електронної густини кайносиметриків може бути ближче до ядра, ніж у орбіталей з тим же значенням n і l , меншим на одиницю. Тому головні максимуми $3d$ -орбіталей, від Mn і до Kr, є меншими головних максимумів $3p$ -орбіталей тих же атомів. Аналогічно і у $4f$ -електронів. Для решти атомів величина атомного орбітального радіусу співпадає з орбітальним радіусом орбіталі.

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0,713	1,279	1,044	0,904				
		1,312	1,068	0,916	0,806	0,722	0,655
				0,919	0,810	0,725	0,659

Аналіз змін атомних орбітальних радіусів показує:

1. Величини орбітальних радіусів ($r_{\text{орб}}$) є преривистою функцією z : у кожному періоді вони зменшуються із зростанням z ;

2. На тлі головної періодичності, починаючи з елементів 3 періоду, виявляється внутрішня періодичність - своя для s -, p -, d - і f -елементів відповідно (загалом зменшується);

3. На тлі внутрішньої періодичності для d і f -елементів спостерігається вторинна періодичність в зміні $r_{\text{орб}}$ унаслідок заповнення d - і f -орбіталей поодиноці або по два електрони.

По групах зверху вниз радіуси ростуть, але це зростання не монотонне.

	$r_{\text{орб}}$, нм		$r_{\text{орб}}$, нм
Al	0.1312	Si	0.1068
Ga	0.1254	Ge	0.1090
In	0.1382	Sn	0.1240
Tl	0.1319	Pb	0.1215

Так, у Ga спостерігається навіть зменшення $r_{\text{орб}}$ в порівнянні з Al. Аналогічно у Tl в порівнянні з In і у Pb в порівнянні з Sn. Це пояснюється тим, що Ga знаходиться за $3d$ -елементами, у яких заповнюється $3d$ -підрівень (передостанній підрівень - $3d$ -кайносиметрик - має один головний максимум і сильніше взаємодіє з ядром, а це призводить до d -стиснення оболонки електронів, і $r_{\text{орб}}$ зменшується). Ще сильніше виявляється f -стиснення або лантаноїдне стиснення. Як вже указували вище, орбітальні радіуси - це величини розрахункові. Насправді ж ми маємо справу з реальними речовинами, в яких атоми мають певні розміри. У хімії використовують поняття «Атомний радіус», який поділяють на металічний, атомний, ковалентний. Досить часто використовують поняття «іонний радіус». Ці величини є умовними

та обчислюються з міжатомних відстаней, які залежать не лише від природи атомів, але і від типу хімічного зв'язку і від агрегатного стану речовини.

При описі простих речовин, а також органічних сполук, використовують поняття «атомні радіуси» $r_{\text{ат}}$. При вивченні іонних сполук – «іонні радіуси».

Атомні радіуси поділяють на металічні і ковалентні радіуси неметалів. Металічні радіуси – половина відстані між центрами будь-яких двох суміжних атомів у кристалічній ґратці металу.

Невелике зменшення радіусів у d -ряді відбувається внаслідок d -стиснення, яке викликане поступовим підвищенням заряду ядер і посиленням кулонівського тяжіння електронів до ядра. У групі радіус помітно зростає при переході від $3d$ - до $4d$ -елементів, а при переході від $4d$ - до $5d$ -елементів спостерігається незначне зростання. Близькість радіусів елементів-аналогів другого і третього перехідних рядів пов'язана із заповненням $4f$ -підрівня, який передуює заселення $5d$. Зменшення атомного радіусу за рахунок зменшення розміру внутрішніх f -орбіталей (лантаноїдне стиснення) практично повністю компенсує зростання $r_{\text{ат}}$, яке пов'язане з появою нового енергетичного рівня. Це зумовлює близькість хімії перехідних елементів початку ряду – Zr і Hf, в меншій мірі – Nb і Ta. На атомні радіуси, а також на енергії іонізації $5d$ перехідних елементів суттєвий вплив мають релятивістські ефекти.

Якщо кристал складається з іонів, то межядерна відстань розглядається як сума іонних радіусів. Для іонних радіусів характерні наступні закономірності:

1. Для іонів, які мають однаковий заряд, із схожою електронною будовою радіус росте із збільшенням числа електронних шарів.

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
$r_{\text{йону}}$, нм	0,068	0,097	0,133	0,167

2. Для іонів з однаковим числом електронів розміри йону зменшуються із зростанням заряду.

	S ²⁻	Cl ⁻	K ⁺	Ca ²⁺
$r_{\text{йону}}$, нм	0,174	0,181	0,133	0,099

Позитивний йон сильніше притягає електрони, а в негативних – вони відштовхуються.

3. Йони з s^2p^6 оболонкою мають більші радіуси, ніж з d -оболонкою (d -стиснення).

2.8. Перспективи розвитку періодичної системи

У зв'язку з синтезом надважких елементів перед теоретиками і експериментаторами виникає питання: де кінець періодичної системи? Систему атомних ядер Сі-борг і Свяжецький алегорично зобразили наступним чином. У морі нестійкості знаходиться материк стабільності (сукупність атомних ядер елементів періодичної системи, що мають стабільні ізотопи). На материк стабільності, а також в морі нестійкості, що оточує його, є центри підвищеної стабільності атомних ядер.

Як правило, ядра підвищеної стійкості характеризуються "магічним" числом протонів або нейтронів. Особливо стійкі "двічі магічні елементи", у яких і число протонів, і число нейтронів в ядрі магічне, тобто виражається числами 2, 8, 20, 50, 82, 114, 126, 164. Дивно, що багато елементів з числом протонів, магічним числом,

що відповідають, потрапляють в IV групу періодичної системи, хоча немає прямого зв'язку між зарядом ядра і стабільністю ядер. Не виключено, що після западини нестійкості, яка слідує за елементами №104–106, що відрізняються досить низькою стабільністю, є острів стабільності, на якому знаходитимуться ядра з так званими замкнутими протонними і нейтронними оболонками (ті ядра, кількість протонів і нейтронів в яких відповідає магічним числам або близько до них).

Зокрема, Сіборг передбачає високу стабільність елементів з $Z = 110$ і $N = 184$ ($^{294}_{110}\text{E}$) і елементу №114 і №200 ($^{314}_{114}\text{E}$). Флеров мав надію на синтез нуклідів, розташованих поблизу ядер із замкнутими нуклонними оболонками. Як приклад, ядра з нейтронною оболонкою, де число нейтронів рівне 152. Ізотопи з таким числом нейтронів особливо стійкі для елементів №96–102. Саме завдяки стабілізуючій дії цієї підоболонки, період напіврозпаду деяких ізотопів елементу №102 виявився достатньо великим - порядку однієї хвилини.

Згідно припущення, що елемент №114 володітиме властивостями екасвинцю, Сіборг вважав, що VII період, після завершення ряду актиноїдів (№90–103) буде заповнено трансактиноїдами – *6f*- і *7p*-елементами (від №104 до №118). Далі, в VIII періоді після аналогів лужних і лужноземельних елементів (№119, №120) і №121 розташовуються *f*- і *g*-елементи (суперактиноїди №122–153). За ними – *d*- і *p*-елементи (№154–168), причому №168 – інертний газ.

Слід зазначити, що прогноз властивостей елементів Fl (№114), Nh (№113) та інших, що знаходяться поблизу острова стабільності, Сіборг описує згідно періодичного закону. Наприклад, елемент Fl повинен бути двовалентним у своїх сполуках, оскільки в підгрупі германію, надважким аналогом якого є цей елемент, спостерігається тенденція до пониження ступеня окиснення від (IV) до (II) при переході від легких аналогів до важких. При цьому Сіборг посилається на термодинамічні розрахунки, згідно яким від Ge до Pb зменшується міцність ковалентного зв'язку, і вірогіднішим виявляється не sp^3 -гібридний стан валентних електронів, а *p*-стан.

Перспективи синтезу надважких елементів, перевірка припущень про відносну стабільність ряду ізотопів деяких елементів вимагають розробки нових методів ядерного синтезу. При одержанні важких актиноїдів і трансактиноїдів (штучних елементів VII періоду) Сіборг і Гіорсо використовували опромінення нейтронами легших ядер. При цьому заряд нових ядер збільшувався на один нуклон (реакція багатократного захоплення нейтронів в інтенсивних нейтронних потоках реакторів і ядерних вибухів). Флеров із співробітниками для тих же цілей використовували метод бомбардування атомних ядер прискореними ядрами неону. При такому бомбардуванні заряд ядра збільшувався відразу на декілька одиниць. Застосовуючи різні методи синтезу надважких ядер було синтезовано різні ізотопи надважких елементів. Крім того, використання неоднакових методів їх ідентифікації призводило до тривалих суперечок між ученими за пріоритет у відкритті нових елементів.

Обидва способи мають свої «+» і «-», але абсолютно очевидно, що обидва вони непридатні для синтезу елементів, наступних за западиною нестійкості і розташованих на передбачуваному острові стабільності. Наприклад, для синтезу елементу №114, згідно старої методики, мати для опромінення легкими нуклонами (найважчий з них - ядро неону) деяку кількість атомів легших попередників елементу №114, але ці елементи потрапляють в западину нестійкості і не можуть бути синтезовані.

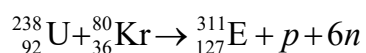
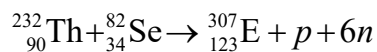
Очевидно, що отримати надважкі атомні ядра можна лише методами, що виключають необхідність попереднього отримання нестабільних ядер. Такими методами, згідно Флерова, можуть бути наступні:

1. Синтез елементу №114 бомбардуванням актиноїдів потоком важких іонів (Ar і Ca). Недолік цього методу полягає в тому, що при синтезі виходять нейтронодефіцитні ядра з кількістю нейтронів, далекою від магічного числа №184.

2. Зменшення нейтронного дефіциту досягається, наприклад, при бомбардуванні плутонію ядрами цинку. Число нейтронів в ядрі елементу №124, що виходить таким чином, наближається до магічного №184. Проте ясно, що прискорити ядра ^{30}Zn до великих енергій - важке завдання.

3. Синтез елементу №114 (і його сусідів по ПС) бомбардуванням нейтрононадлишкових продуктів ділення прискореними іонами Ксенону. При поділу ядер актиноїдів утворюються ізотопи, збагачені нейтронами (в порівнянні з природними ізотопами тих же елементів). Так, опромінення урану Ксеноном приведе до синтезу стабільних, нейтроннедефіцитних ізотопів елементів з $Z = 114-126$ і $N \sim 184$.

Досягнення "Острова стабільності" можливе з використанням важких ядер:



Перспективне також бомбардування урану ураном або урану Ксеноном.

Синтез нових надважких елементів, досягнення "острова стабільності" і, найменш, експериментальна перевірка згаданих гіпотез стримуються зараз відсутністю надзвичайно могутніх прискорювачів важких іонів. Проте існує спосіб перевірки існуючих гіпотез. Він пов'язаний з пошуком надважких елементів в природі. Дійсно, можна припустити, що деякі ізотопи елементів, що знаходяться в районі "острова стабільності", достатньо стійкі до спонтанного розпаду і тому можуть бути виявлені на Землі і в Космосі. Наприклад, згідно розрахунків Сіборга, ядро елементу №114 з двічі магічним числом нуклонів ($Z = 114$ $N = 184$) повинно мати період спонтанного напіврозпаду, рівний 10^{16} років, а період напіврозпаду, що супроводжується α -випромінюванням, рівний ~ 1 року (β -розпад не передбачається).

Можна припустити, що в земній корі є довгоживучий випромінювач, що спонтанно ділиться. Сліди його ділення спостерігалися в деяких зразках свинцевого скла. Сліди ділення не можна приписати звичайному свинцю, але вони можуть належати його важкому аналогу. Якщо період напіврозпаду екасвинцю більший, ніж 10^8 років, то вміст його в зразках достатньо для виявлення. Для цих цілей використовується надзвичайно чутлива апаратура - так звані пропорційні лічильники, в яких фон, визначуваний космічним випромінюванням, зведений до мінімуму, - 1 імпульс за 30 діб. У таких умовах акти розпаду передбачуваного екасвинцю, що фіксуються, складають 85-90% від загальної активності, що фіксується.

Слід відмітити, що не всі дослідники згодні з тим, що виявлений спонтанний розпад належить екасвинцю. Із їх точки зору період напіврозпаду виявленого елементу дуже малий для того, щоб даний ізотоп до нашого часу міг зберегтися. Не виключено, що помилка полягає не в факті виявлення, а у визначенні періоду напіврозпаду. Так або інакше пошуки надважких елементів в природі (космічний пил в снігах Арктики, свинцеві руди, метеорити і так далі) продовжуються.

РОЗДІЛ III. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

3.1. Розвиток вчення про хімічний зв'язок

Основу теоретичної хімії становить вчення про хімічний зв'язок – результат ядерно-електронної взаємодії між атомами, яка зумовлює утворення молекул, іонів, радикалів. Хімічний зв'язок утворюється при взаємодії атомів і супроводжується їх перегрупуванням у молекулі. При цьому зв'язки, які існували між атомами до початку реакції, зникають, а замість них виникають нові. Головною передумовою утворення хімічного зв'язку є перекривання атомних орбіталей (АО). При цьому повна енергія системи (сума кінетичної і потенціальної) знижується порівняно з енергією ізольованих атомів, а електронна густина розподіляється між атомами у молекулі. Основні характеристики хімічного зв'язку визначаються електронною структурою валентних АО та розмірами атомів. Електронні оболонки ізольованих атомів не мають чітко окреслених меж, але їх радіуси можна характеризувати положенням максимуму електронної густини валентного шару. Теоретично обчислена відстань від ядра до головного максимуму електронної густини зовнішньої орбіталі вважається істинним (орбітальним) радіусом ізольованого атома. Будь-який атом має одне значення орбітального радіусу в нормальному стані і декілька значень у збуджених станах.

Проблема вивчення сил, які обумовлюють утворення сполук із хімічних елементів, виникла у XVIII ст. і ці сили були названі хімічними, а здатність елементів до взаємодії – хімічна спорідненість. Згідно Г. Деві, хімічна спорідненість обумовлена існуванням на реагуючих речовинах протилежних електричних зарядів, а утворення сполук – це взаємне знищення зарядів.

У 1812 р. Я. Берцеліус запропонував електростатичну теорію хімічного зв'язку, згідно якої атоми всіх елементів заряджені – позитивно або негативно. При утворенні сполук відбувається часткове знищення зарядів. Кожна сполука складається з протилежно заряджених частин. Вивчення реакцій заміщення у органічних сполуках (атома водню на хлор), зумовило відмову від теорії Берцеліуса.

Наступним етапом у розвитку теорії хімічного зв'язку було вчення Бутлерова про структуру молекул, яке вказує на порядок сполучення атомів. На основі цієї концепції, Вант-Гофф (1874 р.) розвинув теорію спрямованої валентності, яка привела до просторових моделей молекул. Згідно цієї теорії, мірою хімічної спорідненості є максимальна робота, яка може бути отримана при реакції, зменшена на зовнішню роботу, якщо при цьому відбувалася зміна об'єму. Наприклад, для реакцій у газовій фазі величина хімічної спорідненості визначається рівнянням

$$A = RT \left[\ln \frac{p_A^q p_B^r}{p_C^s p_D^t} - \ln K_p \right]$$

де $p_A^q, p_B^r, p_C^s, p_D^t$ – парціальні рівноважні тиски. Якщо врахувати, що всі парціальні тиски дорівнюють одиниці, то

$$A = -RT \ln K_p$$

де K_p – константа рівноваги.

Запропоновані на той час теорії хімічного зв'язку не в змозі були пояснити взаємодію між "насиченими молекулами" – AlF_3 та NaF . Вперше природа таких

сполук була пояснена Вернером на основі створеної ним теорії координаційного зв'язку (1893 р.), згідно якої, молекули мають строго визначену геометричну будову, між її складовими частинами діють зв'язуючі сили, які у структурних формулах між атомами зображують однією, двома або трьома рисками, наприклад, H—O, O=O, N≡N тощо. Але такий спосіб відображення хімічного зв'язку є формальним і, в жодному разі, не дає повного розуміння природи хімічного зв'язку. Теорія Вернера була створена, приблизно за двадцять років до розвитку сучасних уявлень про електронну будову атомів. Тому вона не може пояснити природу побічного валентного зв'язку.

Відкриття електрону та встановлення будови атому дало поштовх до вивчення та розробки хімічного зв'язку. Із доквантових теорій найбільшого значення мають теорії Косселя (1915 р.) та Льюїса (1916 р.). Згідно Косселя, атоми елементів, що взаємодіють один з одним, втрачають або приймають електрони, набуваючи при цьому завершеної електронної конфігурації благородного газу. При цьому вони перетворюються на позитивно та негативно заряджені іони, які електростатично притягуються один до одного, як результат – утворення гетерополярних молекул. Ця теорія давала можливість пояснити ряд реакцій, а також властивості деяких сполук. Але вона була неспроможна описати утворення неполярних сполук та їх властивості. Ці недоліки у теорії Косселя були виправлені Ленгмюром, який припустив, що восьми електронна конфігурація атомів може досягатися не лише за рахунок переходу електронів від атомів одних елементів до інших, але і завдяки утворенні загальних електронних пар, що належать одночасно двом атомам. Теорія Косселя лягла в основу теорії іонного зв'язку.

У 1916 р. Льюїс пояснив явище валентності та запропонував гіпотезу хімічного зв'язку, основою якого є "правило октету" – формування восьмиелектронних конфігурацій при утворенні електронної пари між атомами. Кількість зв'язків визначається кількістю неспарених електронів. Гіпотеза Льюїса мала ряд недоліків:

- відомі приклади, які не відповідають даному правилу (PCl₅, SF₆);
- наявність електронних пар, при утворенні хімічного зв'язку, не завжди виконується (хімічний зв'язок утворюється одним електроном (H₂⁺) або непарною кількістю електронів (NO));
- не розглядала причин утворення хімічного зв'язку (у молекулі азоту, згідно теорії Льюїса, усі зв'язки рівноцінні, але це не відповідає дійсності). Теорія Льюїса лягла в основу ковалентного зв'язку.

Ці та інші приклади змусили відмовитися від правила октетів та шукати інші причини валентності та хімічної спорідненості, що базуються на принципах хвильової механіки. На сьогодні розрізняють п'ять типів хімічного зв'язку: йонний, ковалентний, металічний, вандерваальсовий та водневий.

3.2. Природа хімічного зв'язку

Переважаюча більшість сполук у газоподібному стані мають молекулярну будову, їх молекули мають два і більше атомів. Виключення – благородні гази, молекули яких одноатомні. Атом у молекулі – поняття досить умовне, оскільки його енергетичний і електронний стани суттєво відрізняються від ізольованого атома. Атоми в молекулі утримуються виключно силами електростатичного характеру. В

цьому випадку кажуть, що вони з'єднані хімічним зв'язком. Хімічний зв'язок здійснюється за рахунок валентних електронів s , p і d електронів.

Якщо електрони в атомі розглядати як електронні хмаринки, то утворення електронних пар – це результат перекривання електронних хмаринки, що лежать на одній осі. Надлишок електронної густини між атомами забезпечує притягання ядер один до одного. Присутність між атомами двох електронів дещо ускладнює утворення зв'язку внаслідок *кореляції зарядів* – взаємного відштовхування електронів. Електрони з паралельними ($\uparrow\uparrow$) спінами відштовхуються один від одного, а електрони з антипаралельними ($\uparrow\downarrow$) спінами притягаються з утворенням спільної електронної пари (*кореляція спінів*). Сумарний ефект взаємного впливу електронів – *кореляція електронів* – визначають при комбінації кореляції заряду та кореляції спінів (рис. 3.1). Таким чином, існування у міжядерному просторі спільної електронної пари обумовлено наявністю двох електронів з антипаралельними спінами ($\uparrow\downarrow$). Ці уявлення

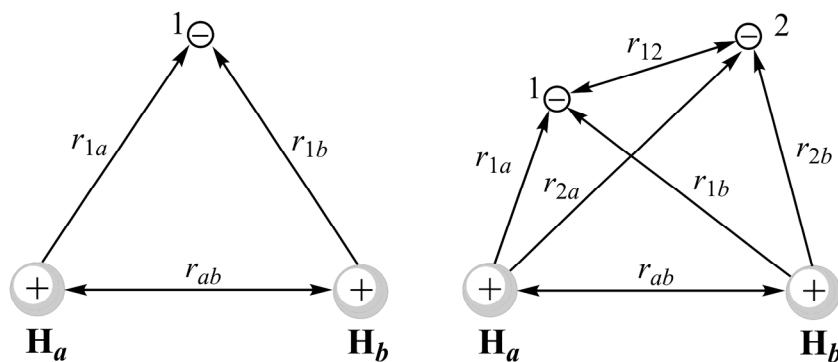


Рис. 3.1. Молекулярний іон H_2^+ (а) і молекула H_2 (б)

визначають при комбінації кореляції заряду та кореляції спінів (рис. 3.1). Таким чином, існування у міжядерному просторі спільної електронної пари обумовлено наявністю двох електронів з антипаралельними спінами ($\uparrow\downarrow$). Ці уявлення

лягли в основу *спінової теорії валентності*.

Вперше сутність хімічного зв'язку показали Гайтлер і Лондон, які в 1927 р. провели квантово-механічний розрахунок для молекули H_2 . Вони розраховували зміну потенційної енергії взаємодії атомів Гідрогену від відстані між ними. Для молекули, атому існує багато допустимих, строго визначених станів, що описуються хвильовими функціями. Хвильове рівняння Шредінгера для атома Гідрогену в стаціонарному стані має вигляд:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla^2 + U \right) \psi = E \psi, \quad (3.1)$$

де ∇^2 – оператор Лапласа, який дорівнює $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$.

Вираз у дужках – оператор, що діє на функцію ψ . Цей оператор називається гамільтоніан H .

Розв'язок рівняння Шредінгера дозволяє отримати геометричні параметри молекули, розподіл електронної густини, набір рівнів енергії та всі, пов'язані з цим, характеристики молекули. Тому у рівнянні Шредінгера для електронної енергії молекули, приймають у наближенні Борна-Оппенгеймера, умову, що ядра нерухомі. Відповідно Гамільтоніан для молекули не залежить від координат ядер, а лише від фіксованої відстані r_{ab} між ними (рис. 3.1). До уваги приймаються, лише координати електронів. У такому випадку молекулярний іон H_2^+ , що містить два протони та один електрон, досить легко описати рівнянням Шредінгера. Якщо позначити координати одного електрону в декартовій системі координат (x, y, z) , то оператор Гамільтону набуває вигляду

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + U$$

Слід відмітити, що Гамільтоніан зберігає свій вигляд і у випадку одного електрону в іоні H_2^+ , але вираз потенційної енергії U буде мати дещо інший вигляд

$$U = -\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{1b}} + \frac{e^2}{r_{ab}}.$$

Рівняння включає притягання одного електрону до ядер двох протонів – перші два члени та відштовхування ядер, що знаходяться на фіксованій відстані r_{ab} . Дане рівняння справедливе, за умови, що ядра a і b в іоні H_2^+ абсолютно однакові. У розгорнутій формі Гамільтоніан набуває вигляду

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + -\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{1b}} + \frac{e^2}{r_{ab}}.$$

При цьому рівняння Шредінгера $\hat{H}\psi = E\psi$ набуває вигляду

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{1b}} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right) \psi = E\psi.$$

Молекула водню – це система, яка складається з двох електронів і двох протонів (рис. 3.1). Потенціальна енергія U такої системи матиме вигляд

$$U = -\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{2b}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}}.$$

та включає енергію притягання електронів до ядер двох протонів – перші чотири члени рівняння, потенційну енергію взаємного відштовхування електронів – п'ятий член та останній член рівняння – енергію відштовхування ядер, що знаходяться на фіксованій відстані.

Тоді для молекули водню рівняння Шредінгера матиме наступний вигляд:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{2b}} - \frac{e^2}{r_{1b}} \right) \psi = E\psi \quad (3.2)$$

де ∇_1^2 і ∇_2^2 – оператори Лапласа, що характеризують хвильові функції ψ_1 і ψ_2 як функції просторових координат x_1, y_1, z_1 і x_2, y_2, z_2 для першого і другого електронів відповідно. Аби розв'язати рівняння Шредінгера для молекули водню (3.2), використовують наближені методи. За Гейтлером і Лондоном, хвильова функція молекули H_2 розглядається як лінійна комбінація хвильових функцій електронів ізольованих атомів Гідрогену.

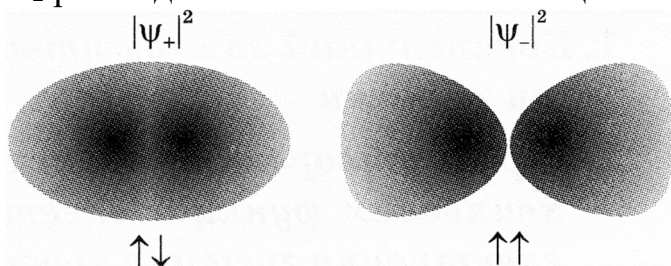


Рис. 3.2. Розподіл електронної густини між двома атомами гідрогену для ψ_+ ($\downarrow\uparrow$) і ψ_- ($\uparrow\uparrow$)

Результатом розв'язання рівняння (3.2) є дві хвильові функції – симетрична ψ_+ і антисиметрична ψ_- , а також значення повної енергії (E) системи для H_2 .

Антисиметрична хвильова функція ψ_- виникає у тому випадку, коли пара електронів будуть мати паралельні спіни (рис. 3.2), тобто обидва електрони матимуть однаковий набір спінових квантових чисел (рис 3.3, крива 2). Симетрична

функція ψ_+ відповідає такому стану електронів у молекулі, коли вони характеризуються різними значеннями спінових квантових чисел, тобто є антипаралельними спінами. Вірогідність перебування електрона (електронна густина) визначається квадратом хвильової функції.

У випадку коли атоми знаходяться на великій відстані один від одного, вони не взаємодіють і енергія такої системи наближується до нуля. По мірі їх наближення виникають сили притягання між електроном одного атома і ядром іншого і навпаки, які збільшуються обернено пропорційно квадрату відстані між атомами. Енергія системи при цьому знижується. Результатом є стабільна двохатомна частинка – молекула H_2 . Енергія такої системи залежить від міжатомної відстані r (рис. 3.1). Подальше наближення (на відстань меншу, ніж r_0) вимагає енергетичних витрат, оскільки однойменно заряджені ядра атомів взаємно відштовхуються. Внаслідок цього, відстань між ядрами двох атомів r_0 залишатиметься без змін, а атоми знаходяться у постійному коливальному русі відносно один одного. Зростання сил відштовхування обернено пропорційно шостому степеню відстані. Крива потенційної енергії проходить через мінімум, а потім різко йде вгору (рис. 3.3). При підвищенні температури частота коливання зростає, і, при критичній температурі, хімічний зв'язок розривається.

Одна з найважливіших характеристик хімічного зв'язку – рівноважна відстань між ядрами r_0 . Відстань, яка відповідає положенню мінімуму на кривій, є рівноважною міжядерною відстанню і визначає довжину хімічного зв'язку. Оскільки атоми у молекулі постійно знаходяться у коливальному русі відносно положення

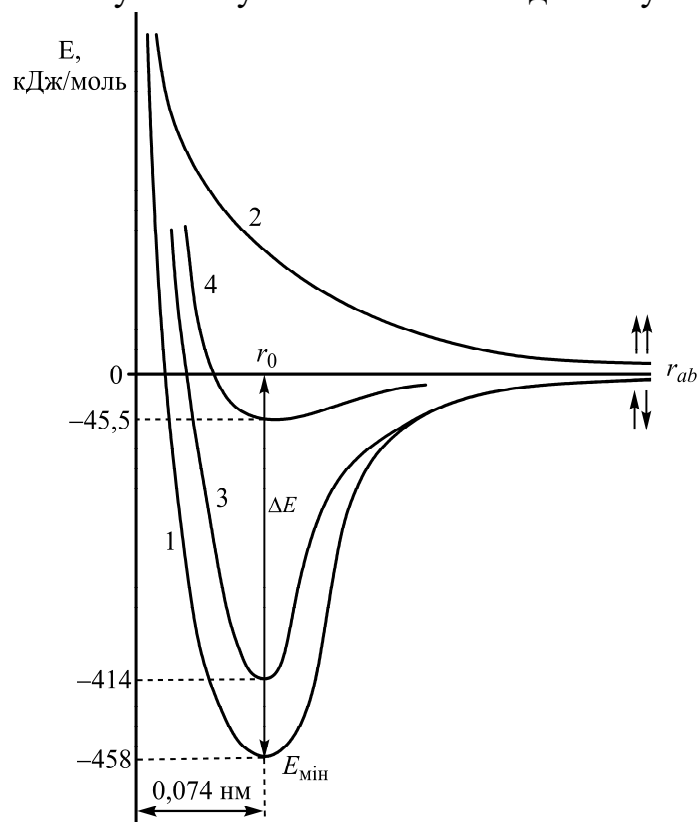


Рис. 3.3. Криві потенціальної енергії для молекули H_2 : 1 – експериментальна крива (спіна електронів антипаралельні); 2 – крива (спіни паралельні); 3 – теоретична крива (квантово-хімічний підхід); 4 – крива для класичної кулонівської взаємодії

рівноваги, то відстань між ними постійно змінюються, тобто атоми у молекулі не жорстко зв'язані один з одним. Рівноважна відстань відповідає при даній температурі деякому середньому значенню. З підвищенням температури амплітуда коливань збільшується. При будь-якій достатньо великій температурі атоми можуть розлітатися на досить великі відстані один від одного, що буде свідчити про розрив хімічного зв'язку. Точка мінімуму по осі енергії визначає енергію хімічного зв'язку, а величина цієї енергії з протилежним знаком, – енергія дисоціації даної двохатомної молекули.

Якщо наближаються атоми водню, електрони яких мають паралельні спіни, то необхідно витратити енергію, яка йде на подолання взаємного відштовхування електронів. При зменшенні відстані між ядрами,

потенційна енергія такої системи зростає і молекула H_2 не утворюється (рис. 3.3).

Енергія ковалентного зв'язку в молекулі водню, обчислена за Гейтлером і Лондоном, дорівнює $E = 414,0$ кДж/моль при рівноважній між'ядерній відстані $0,86$ А. Це відповідає кривій 3 (рис. 3.3). Ці обчислення виявили енергетичний баланс при утворенні неполярного ковалентного зв'язку в молекулі H_2 (кДж/моль):

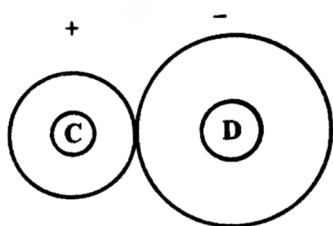
Притягання електронів і ядер	-4255
Відштовхування електронів	+1538
Відштовхування атомних ядер	+1902
Кінетична енергія електронів	+401
Сумарна енергія	-414

Нагадаємо, що значення енергії і рівноважної між'ядерної відстані в H_2 , які були встановлені дослідним шляхом на основі аналізу молекулярних спектрів молекули водню, відповідно дорівнюють $457,67$ кДж/моль і $0,74$ А. Розбіжність між обчисленими і експериментальними значеннями незначна $\sim 10\%$.

Значною буде розбіжність між експериментом і обчисленнями, виходячи з припущення, що зв'язок в молекулі H_2 є цілковито йонний:



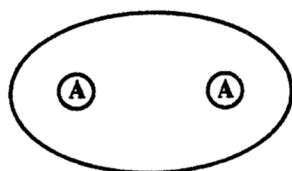
Типи хімічного зв'язку



Йонний зв'язок; електронна хмаринка на C^+ не спотворене дією D^- , електронна хмаринка D^- не спотворена впливом C^+

Електронна густина повністю зміщується до одного з атомів

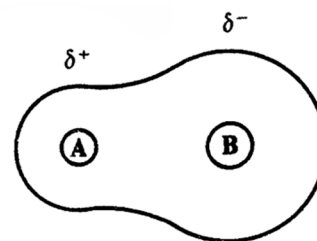
Йонний зв'язок



Неполярний ковалентний зв'язок; електронна густина розподілена симетрично

Електронна густина зконцентрована в між'ядерному просторі

Ковалентний зв'язок



Полярний ковалентний зв'язок; густина зв'язуючих електронів вища в області атома В; на атомі А наявний незначний позитивний заряд (δ^+), а на атомі В – незначний негативний заряд (δ^-)

Електронна густина розподілена по всьому кристалу

Металічний зв'язок

Полярний зв'язок — Делокалізований зв'язок

Невеликий мінімум на кривій 4 (рис. 3.3) вказує на незначну стійкість "йонної" молекули H_2 . Обчислене значення енергії для кулонівської взаємодії між двома йонами Гідрогену відрізняється від експериментальних даних на 90% . Значення цих даних досить велике, якщо врахувати неточність наближення для хвильової функції, то одержані результати можна вважати задовільними. Розрахунки Гейтлера і Лондона показали, що рівняння Шредінгера є справедливим не лише для атому, але й для молекули. Також було доказано, що хімічний зв'язок має електричну природу, оскільки у рівнянні Шредінгера в якості потенційної енергії розглядається енергія електростатичної взаємодії ядер та електронів, а результати – узгоджуються

з експериментом. Точний розв'язок рівняння Шредингера для системи, яка складається з великого числа електронів у полі декількох ядер – неможливий. Розподіл електронної густини у молекулі можна точно розрахувати лише для H_2^+ .

Розрахунки Гайтлера-Лондона підтвердили гіпотезу Льюїса про те, що ковалентний зв'язок утворює пара електронів, обґрунтували цю гіпотезу та показали, що двохатомні молекули діамагнітні внаслідок спарювання електронів. Заснований В. Гайтлером та Ф. Лондоном і розвинутий Л. Полінгом та Дж. Слетером метод, у якому кожному валентному стану відповідають два спарених електрони, дістав назву методу валентних зв'язків (ВЗ), або теорії локалізованих пар (ЛП).

Розвиток різних методів дозволяє визначити будову молекул, використовуючи різні квантовомеханічні наближення. За характером розподілу електронної густини розрізняють *йонний, ковалентний і металічний* тип зв'язку (рис. 3.4).

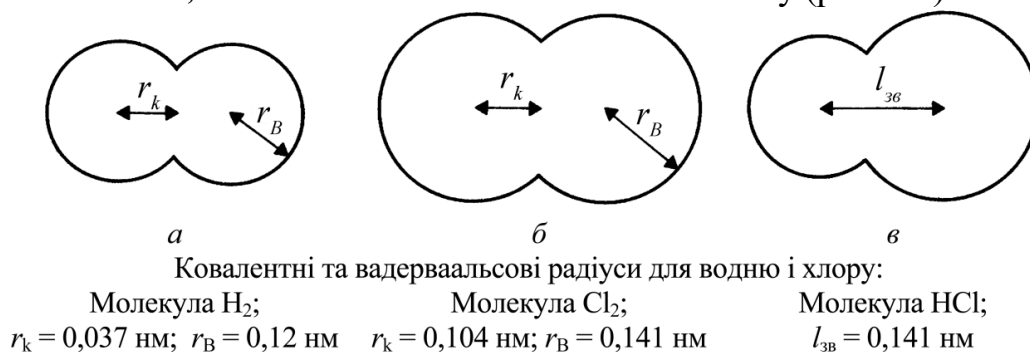


Рис. 3.4. Схеми йонного, ковалентного і металічного зв'язків

Хімічний зв'язок також виникає при наближенні молекул. Міжмолекулярні зв'язки відрізняються від міжатомних меншою міцністю і, при їх розриві, змінюється не сама речовина, а лише, наприклад, її агрегатний стан.

До числа фундаментальних характеристик молекули відносяться її геометрична будова і міцність, що визначаються *міжядерною відстанню r* і *валентними кутами* (кутами між уявними лініями, які проходять через ядра атомів, зв'язаних хімічним зв'язком). Міцність характеризується *енергією зв'язку*. Наприклад, у молекулі води для розриву зв'язку з утворенням атомів ($\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + \text{O}^{2-}$) необхідно 928 кДж/моль енергії. Оскільки у молекулі води наявні два зв'язки О–Н, то енергія кожного з них дорівнює 464 кДж/моль.

До інших характеристик молекули відносяться: *енергія іонізації*, яка визначає міцність зв'язку електрону; *магнітний момент* – який вказує на кількість неспарених електронів у молекулі; *дипольний момент* – визначає полярність молекули. Колір речовини, або, в загальному випадку, спектри поглинання в УФ і видимій області дають інформацію про енергію електронних рівнів у молекулі.

Пояснити існуючі експериментальні дані про будову молекул і передбачити їх властивості допомагають моделі хімічного зв'язку.

3.3. Ковалентний зв'язок

Ковалентний зв'язок характеризується високою електронною густиною в області між атомами. Електронна пара, що утворює хімічний зв'язок, перебуває в спільному користуванні двох ядер. При цьому рух кожного електрону описується новою хвильовою функцією ψ , яка є розв'язанням рівняння Шредингера для цієї

системи. Ця хвильова функція відрізняється від атомних і називається молекулярною функцією, яка відповідає певній молекулярній орбіталі (МО). Молекулярні орбіталі характеризуються певними значеннями повної енергії системи E . У молекулі, як і в атомі, існує послідовність енергетичних рівнів. Але отримати точне розв'язання рівняння Шредінгера для них неможливо і тому застосовують наближені методи розрахунку: *метод валентних зв'язків* (МВЗ) і *метод молекулярних орбіталей* (ММО). У своїх вищих наближеннях вони дають практично однакові результати, але досягаються різними способами (табл. 3.1). У простому наближенні кожен з них має переваги в описі одних явищ і недоліками при описі інших.

Таблиця 3.1.

Порівняльна характеристика МВЗ та ММО

Назва методу	Метод валентних зв'язків	Метод молекулярних орбіталей
Основні положення методу	Зв'язок розглядається як двоцентровий та двоелектронний	Зв'язок розглядається як багатоцентровий та багатоелектронний
Опис поведінки електронів у молекулі (розрахунок хвильової функції)	Хвильова функція електронів, що утворює зв'язок описуються рівнянням: $\Psi = \Psi_{A_1} \Psi_{B_2} + \Psi_{A_2} \Psi_{B_1} + \Psi_{A_1} \Psi_{A_2} + \Psi_{B_1} \Psi_{B_2}$ де Ψ_A і Ψ_B – хвильові функції атомів А і В, 1 і 2 – номери електронів, що утворюють хімічний зв'язок	У наближенні лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО) молекулярні орбіталі утворюються комбінацією атомних орбіталей: $\begin{cases} \Psi_1 = c_1 \Psi_A + c_2 \Psi_B \\ \Psi_2 = c_3 \Psi_A - c_4 \Psi_B \end{cases}$
Симетрія орбіталей	Орбіталі σ -, π - і δ -симетрії утворюють відповідно σ -, π - і δ -зв'язки	МО* мають σ -, π -, δ - і більш складні типи симетрії
Число зв'язків	Кількість спільних електронних пар	Відсутнє поняття числа зв'язків
Міцність молекули	Визначається величиною перекривання АО*	Визначається різницею енергій електронів на МО та вихідних АО
Геометрія молекул	Визначається напрямком у просторі АО, що приймають участь в утворенні зв'язків	Визначається положенням атомів у просторі, при якому енергія системи мінімальна

* АО – атомні орбіталі; МО – молекулярні орбіталі.

3.4. Метод валентних зв'язків

Метод валентних зв'язків (МВЗ) можна розглядати як сучасний розвиток теорії Льюїса, в основу якої покладено *принцип усупільнення електронної пари двома атомами*, при цьому припускається, що АО взаємодіючих атомів не змінюють своєї початкової форми:

1. Хімічний зв'язок утворюється парою електронів з протилежними спінами, яка локалізована між двома атомами (теорія локалізованих пар).
2. Число зв'язків, утворених даним атомом з іншими (валентність), дорівнює числу неспарених електронів зовнішньої електронної оболонки в основному або в збудженому стані.
3. Напряменість валентності визначається ортогональністю АО центрального атома, що утворює хімічний зв'язок, наприклад, p_x - і p_y -АО кисню взаємно перпендикулярні.

4. Адитивність енергії зв'язку та інших властивостей є наслідком глобалізації пари електронів між двома атомами, що утворюють зв'язок: молекула розглядається як сума окремих зв'язків, а звідси і властивості молекули – сума властивостей зв'язків:

$$\Psi = \Psi_{A_1} \Psi_{B_2} + \Psi_{A_2} \Psi_{B_1} + \Psi_{A_1} \Psi_{A_2} + \Psi_{B_1} \Psi_{B_2}$$

5. Валентно-насичені молекули можуть утворювати між собою хімічні сполуки за рахунок донорно-акцепторної взаємодії. Така взаємодія обумовлена наявністю вакантної АО в одному з атомів акцептора і неподіленої пари електронів на АО одного з атомів молекули донора. Донорно-акцепторний зв'язок за своєю природою ковалентний, оскільки здійснюється парою електронів, які спільні для обох атомів.

Таким чином, згідно МВЗ зв'язок утворюється при перекриванні АО двох атомів (рис. 3.5). Результатом перекривання є двоелектронний, двоцентровий зв'язок (2e, 2c). Відомо два механізми утворення зв'язку: (1) обмінним (або рівноцінним) – у перекриванні з боку кожного із атомів приймають участь АО, які мають по одному неспареному електрону; (2) донорно-акцепторний – атом А (акцептор) надає вакантну валентну АО; а атом D (донор) – АО із неподіленою парою валентних електронів. Результат перекривання в обох випадках однаковий; і по ньому не можна визначити, яким чином досягається утворення зв'язку. Наприклад, у катіоні NH_4^+ три зв'язки Н–N утворені перекриванням одноелектронних АО, а четверта – за донорно-акцепторним механізмом. У результаті всі чотири зв'язки рівноцінні.

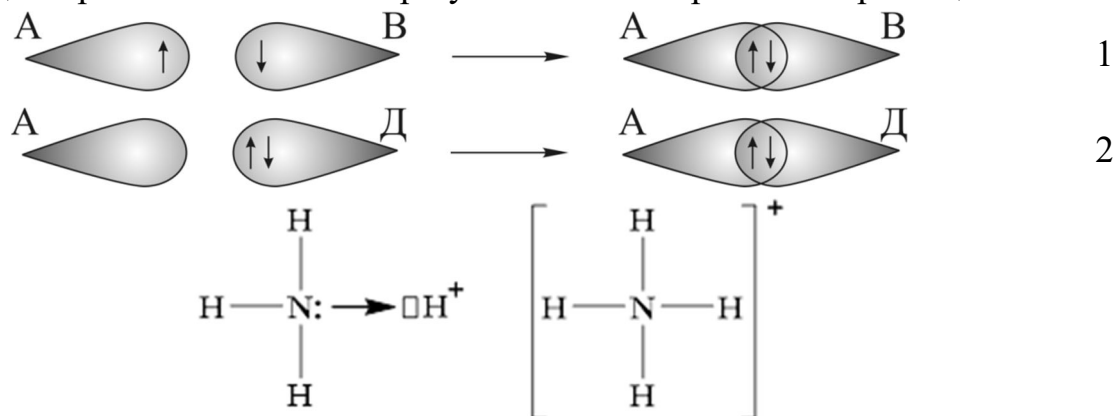


Рис. 3.5. Механізми утворення ковалентного зв'язку:

1 – обмінний або рівноцінний; 2 – донорно-акцепторний (Д – донор; А – акцептор)

Згідно МВЗ ковалентний зв'язок характеризується *насиченістю* (обумовлена обмеженим числом валентних електронів), *полярністю* (викликана несиметричним розподілом зарядів, а саме – зміщення електронів до атома із вищою електронегативністю, тобто наявністю диполя) та *напрявленістю або спрямованістю* (хімічний зв'язок утворюється в напрямку максимального перекривання АО). Для узгодження експериментальних даних необхідно ввести допущення про участь у хімічному зв'язку атомів у збудженому стані і про гібридизацію АО.

Таким чином, МВЗ дозволяє наочно уявити будову дискретних (не зв'язаних між собою) молекул, але у простому наближенні теорії локалізованих пар і спрямованих валентностей виявляється недостатнім для розуміння структури і властивостей більш складних сполук. До таких проблем відносяться:

1. Основний недолік цього методу валентних зв'язків у тому, що згідно цього

методу зв'язок розглядається як двоелектронний і двоцентровий.

2. Метод ВЗ добре пояснює структуру молекули H_2O , але недостатньо точно пояснює будову молекул H_2S та H_2Se , у яких валентний кут $\approx 90^\circ$. Будову таких молекул розглядають на основі чистих орбіталей, а не через гібридизацію.

3. Не пояснює зв'язки у молекулах CO , NO , O_2 . У молекулі CO зв'язок повинен бути двократним, але згідно експериментальних даних молекула містить трикратний зв'язок. У молекулі кисню кожен атом Оксигену має по два неспарених електрона і, згідно МВЗ, утворюється два зв'язки. Тому молекула O_2 повинна бути діаманітною, але експериментально встановлено, що вона парамагнітна.

4. Метод ВЗ не пояснює хімічний зв'язок у молекулах типу фероцену, дибензолхрому, кластерах.

5. Неможливо описати утворення електроннодефіцитних молекул, наприклад у B_2H_6 , де 12 електронів утворюють 8 зв'язків (двоелектронні трьохцентрові зв'язки, 2e, 3c).

6. Згідно МВЗ в утворенні хімічного зв'язку приймають участь електронні пари. Але відомі випадки, коли хімічний зв'язок утворюють не електронні пари, а окремі електрони, наприклад, в H_2^+ . При утворенні такого іону із атома Гідрогену та іону Гідрогену виділяється 255 кДж енергії, тобто утворюється міцний зв'язок.

7. Метод ВЗ не дозволяє описати утворення "електроннадлишкових" молекул, наприклад, у сполуках інертних газів (трьохцентрові чотирьохелектронні зв'язки, наприклад XeF_6 , XeCl_4 , XeF_4).

8. Не завжди використовуючи даний метод, можна зобразити геометричну будову молекул. Згідно МВЗ важко пояснити магнітні, спектральні і енергетичні характеристики молекул.

Метод ВЗ можна використовувати і для розрахунку багатоатомних молекул, але такі розрахунки не набули широкого поширення. Проблеми, що важко вирішити за допомогою МВЗ, вдалося вирішити за допомогою більш універсального метода для опису хімічного зв'язку – метода молекулярних орбіталей.

3.5. Властивості ковалентного зв'язку

Оскільки існує відмінність у властивостях ковалентних та йонних зв'язків, то параметри, якими характеризується хімічний зв'язок (довжина, кратність, валентний кут, частота коливання та полярність), стосуються ковалентного зв'язку, оскільки не існує молекул з йонним типом зв'язку.

3.5.1. Енергія і довжина зв'язку

Одна з основних характеристик хімічного зв'язку – його *довжина*. Довжина хімічного зв'язку (d) – рівноважна між'ядерна відстань, яка відповідає найменшій потенціальної енергії двох атомів, зв'язаних хімічним зв'язком

Довжина ковалентного зв'язку пов'язана з *енергією* зв'язку – та кількість енергії затрачувана на розрив хімічного зв'язку, коли молекула знаходиться у газоподібному стані. В рамках МВЗ міцність ковалентного зв'язку, який характеризується довжиною і енергією, залежить від ступеня перекривання валентних АО, що взаємодіють: σ -зв'язок завжди міцніше π -зв'язку, а кратний зв'язок (подвійний: σ - і π -, потрійний: σ - і 2π -) завжди міцніше одинарного (σ -) (табл. 4.2). Міцність

зв'язку із ростом радіуса атому зменшується: для *s*-орбіталей – від H до Li, від Li до Na тощо; для *p*-орбіталей – від Cl до Br, від Br до I. Отже, електронна густина між ядрами атомів зменшується і, відповідно, зменшується енергія зв'язку (табл. 3.2). Наприклад, у ряду молекул H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te з ростом радіуса центрального атому E (O, S, Se, Te) міцність зв'язку E–H зменшується і їх енергії відповідно дорівнюють 463, 347, 276, 238 кДж/моль.

Таблиця 3.2.

Енергії зв'язку різної кратності

Зв'язок	Молекула	Кратність зв'язку	Енергія зв'язку, кДж/моль
C–C	C ₂ H ₆	Одинарний (однократний) (σ-)	348
C=C	C ₂ H ₄	Подвійний (двократний) (σ- і π-)	614
CC	C ₂ H ₂	Потрійний (трикратний) (σ- і 2π-)	839
N–N	N ₂ H ₄	Одинарний (однократний) (σ-)	160
N=N	(C ₆ H ₅ N) ₂	Подвійний (двократний) (σ- і π-)	415
N≡N	N ₂	Потрійний (трикратний) (σ- і 2π-)	946
C–O	CH ₃ OH	Одинарний (однократний) (σ-)	358
C=O	(CH ₃) ₂ CO	Подвійний (двократний) (σ- і π-)	745

З табл. 3.3 видно, що енергія зв'язку в молекулах Cl₂ і Br₂ перевищує значення $E_{зв}$ у молекулі F₂. Це зумовлено утворенням додаткових дативних зв'язків.

Таблиця 3.3.

Характеристики σ-зв'язків двоатомних молекул у газуватому стані

Молекула	Тип зв'язку	<i>d</i> , Å	$E_{зв}$, кДж/моль
H ₂	σ _s	0,74	435
Li ₂		2,67	107
Na ₂		3,08	71
K ₂		3,21	50
F ₂	σ _x	1,42	159
Cl ₂	σ _x + π _{xy} + π _{xz}	2,00	242
Br ₂		2,29	192
I ₂		2,67	150
HF	σ _x	0,92	560
HCl		1,27	426
HBr		1,41	364
HI		1,62	293

3.5.2. Кратність зв'язку

Кратність зв'язку – число електронних пар, які задіяні в утворенні ковалентного зв'язку між атомами. За кількістю електронних пар, які беруть участь в утворенні кратного зв'язку, розрізняють однократний (одинарний), двократний (подвійний), трикратний (потрійний) і чотирикратний зв'язки. Виникнення між атомами двократних (σ_x + π_{xy}) та трикратних (σ_x + π_{xy} + π_{xz}) зв'язків зумовлює збільшення енергії зв'язку і зменшення його довжини (табл. 3.4).

Порівнюючи значення довжин хімічних зв'язків, видно, що для них справджується наближена залежність

$$d''_{зв} = \frac{d'_{зв} + d'''_{зв}}{2},$$

де $d'_{зв}$, $d''_{зв}$, $d'''_{зв}$ – довжини однократного, двократного і трикратного зв'язків.

Таку залежність

$$d_{зв(AB)} = \frac{d_{зв(AA)} + d_{зв(BB)}}{2}$$

можна використовувати для наближеної оцінки довжин зв'язків, які виникають між атомами A і B , при умові, що відомі довжини зв'язків у їх простих сполуках.

Таблиця 3.4.

Характеристики звичайних та кратних зв'язків

Молекула	Зв'язок	Тип зв'язку	d , А	$E_{зв}$, кДж/моль
H ₂ O ₂	O–O	σ_x	1,49	201
O ₂	O=O	$\sigma_x + \pi_{xy}$	1,21	494
C ₂ H ₆	C–C	σ_x	1,54	348
C ₂ H ₄	C=C	$\sigma_x + \pi_{xy}$	1,34	–635
C ₂ H ₂	C≡C	$\sigma_x + \pi_{xy} + \pi_{xz}$	1,20	–830
N ₂ H ₄	N–N	σ_x	1,40	252
NN ₃	N=N	$\sigma_x + \pi_{xy}$	1,20	–400
N ₂	N≡N	$\sigma_x + \pi_{xy} + \pi_{xz}$	1,11	942
H ₃ BNH ₃	B–N	σ_x	1,58	–330
H ₂ BNH ₂	B=N	$\sigma_x + \pi_{xy}$	1,37	–580
HBNH	B≡N	$\sigma_x + \pi_{xy} + \pi_{xz}$	1,25	–750

3.5.3. Валентні кути

Валентний кут – кут між уявними лініями в молекулі, що проходять через центри хімічнозв'язаних атомів. У залежності від електронної структури атома валентні кути можуть набувати різних значень від 90 до 180°, проте деякі значення кутів зустрічаються значно частіше. Це кути, значення яких знаходяться в межах 90, 109, 120 і 180°. Взаємозв'язок між найпоширенішими типами симетрії молекул та між відповідними валентними кутами наведено у табл. 3.5.

Таблиця 3.5.

Найпоширеніші типи симетрії молекул

Координаційне число	Будова	Валентні кути	Приклади
2	Лінійна	180°	HgCl ₂
2	Кутова	90°–180°	SO ₂
3	Планальна тригональна	120°	SO ₃
4	Тетраедрична	109°28'	CH ₄
4	Планальна квадратна	90°	XeF ₄
6	Октаедрична	90°	SF ₆

3.5.4. Полярність зв'язку.

Полярність хімічного зв'язку – величина, що визначається різницею електронегативностей елементів $\Delta\chi$, атоми яких з'єднані між собою ковалентним зв'язком.

При зростанні $\Delta\chi$ – посилюється йонний характер ковалентного зв'язку. Для врахування цього, Шомекер і Стівенсон (1941) запропонували емпіричне рівняння

$$d_{AB} = r_A + r_B - 0,09 (\chi_B - \chi_A),$$

де r_A і r_B – ковалентні радіуси атомів, значення яких відповідають половинам довжин зв'язків $A-A$ і $B-B$. Вважають, що $\chi_B > \chi_A$. Згідно рівняння – при збільшенні $\Delta\chi$

зв'язок $A-B$ стає коротшим і міцнішим. Цей висновок сформульовано у правилі Полінга: чим більша різниця між електронегативностями елементів, тим більша енергія зв'язків між їх атомами.

У двохатомних молекулах простих речовин (H_2 , Li_2 , F_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 тощо) електронні пари, які утворюють зв'язки, в однаковій мірі належать обом атомам (тобто електричні заряди симетрично розподілені стосовно зв'язку) і молекула *неполярна* (аполярна).

У тому випадку, коли зв'язок реалізується між атомами різних елементів, електронна густина зміщена в бік більш електронегативного атому – симетрія розподілу зарядів порушується, і полюс від'ємних зарядів не збігатиметься з позитивно зарядженим полюсом. Такий зв'язок є *полярним*.

Мірою полярності ковалентного зв'язку є *ефективний заряд атому* (δ) – реальний заряд, що виникає на атомі після утворення зв'язку. *Ефективний заряд* дорівнює відношенню експериментально визначеного електричного моменту диполя молекули ($\vec{p}_{експ.}$) до теоретичного із йонним зв'язком ($\vec{p}_{йон.}$):

$$\delta = \vec{p}_{експ.} / \vec{p}_{йон.} = \vec{p}_{експ.} / (q \cdot \vec{l}).$$

Наприклад, у молекулі HCl електронна пара зміщується до атому хлору $H^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$, на якому виникає ефективний негативний заряд (δ^-), а на атомі Гідрогену – рівний йому позитивний заряд (δ^+). Величина цього заряду для HCl дорівнює 0,176 абсолютного заряду електрону, тобто він менший за одиницю (рис. 3.6.). Така дипольна молекула називається *диполем*; вона завжди певним чином орієнтується у зовнішньому магнітному чи електричному полі. При збільшенні різниці електронегативності атомів, між якими виникає хімічний зв'язок, ефективний заряд збільшується, і, в граничному випадку, електрони повністю переходять до більш електронегативного атому елементу.

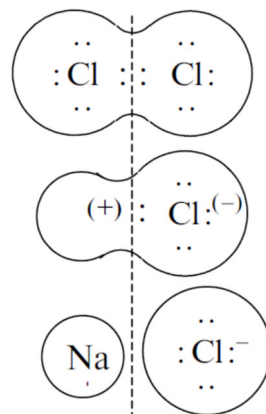
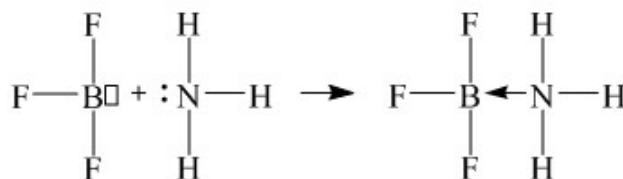


Рис. 3.6. Схема переходу ковалентного зв'язку до іонного

3.5.5. Насиченість зв'язку.

Кількість зв'язків (усупільнених електронних пар), які має атом, визначається числом орбіталей, які здатні утворювати хімічні зв'язки. При використанні для зв'язування усіх можливих АО атом хімічно насичується і нездатний до утворення додаткових хімічних зв'язків. Така особливість ковалентного зв'язку називається *насичуваністю*. Наприклад, атоми бору, карбону, нітрогену для утворення зв'язків можуть використовувати лише чотири орбіталі ($2s$, $2p$), тому ці елементи максимально чотирьохковалентні. При цьому, щоб утворювати чотири зв'язки, атом бора використовує вільну $2p$ -орбіталь як акцептор: $[BF_4]^-$, а атом Нітрогену – заповнену орбіталь як донор: $[NH_4]^+$.



У рамках МВЗ незаповнені близькі за енергією d -орбіталі також можуть приймати участь в утворенні зв'язку. Наприклад, для утворення зв'язку у SF_6

приймають участь $3d$ -орбіталі, а в йоні гексаамін ніколу (II) – $4d$ -орбіталі¹.

Але атом може частково посилювати свою насиченість зв'язками встановлюючи, крім донорно-акцепторного зв'язку, зворотній до нього зв'язок, який називається *дативним*. Наприклад, у молекулі Cl_2 між атомами виникає ковалентний зв'язок за обмінним механізмом.

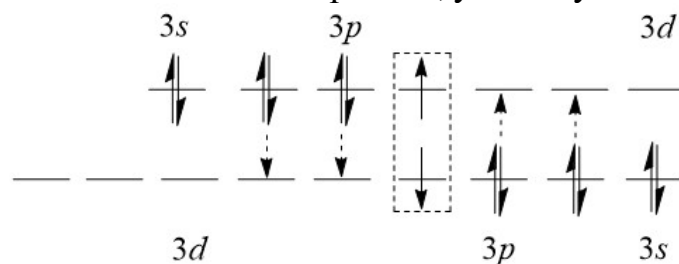


Рис. 3.7. Утворення ковалентного і дативного зв'язків у молекулі Cl_2 .

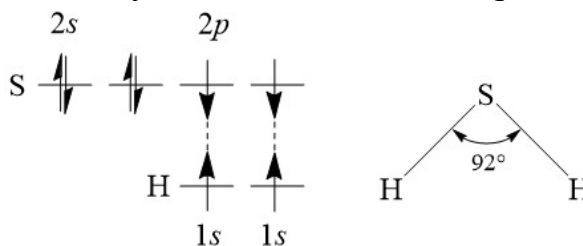
Але, у кожного з двох атомів Хлору залишається неподілені пари електронів на двох p -орбіталах і вільні d -орбіталі, між якими виникають дативні зв'язки ($d_{xz} \leftarrow p_x$ або $d_{yz} \leftarrow p_y$) (рис. 3.7).

Така взаємодія лише частково посилює ковалентний зв'язок, а не приводить до його утворення, як у випадку обмінної чи донорно-акцепторної взаємодії. Утворення кожного додаткового валентного або дативного зв'язку зумовлює подальшу стабілізацію молекул. Цей тип взаємодії спостерігається у металокомплексах, але його можна виявити і у звичайних неорганічних сполуках.

3.5.6. Напрявленість зв'язку

Геометрія молекули визначається вземним розміщенням АО у просторі, які утворюють хімічний зв'язок. Оскільки зв'язок виникає при перекриванні АО, а вони строго напрямлені в просторі, то ковалентні зв'язки мають фіксований напрямок, який визначається максимальним ступенем перекривання орбіталей. Для геометрії молекули важливим є положенням σ -зв'язку. Наприклад, молекула H_2S – нелінійна, оскільки зв'язок утворений двома p -орбіталами має валентний кут 90° .

Але у деяких випадках виникає невідповідність між реальною геометрією молекули і передбачуваною орієнтацією орбіталей у просторі. Наприклад, згідно експериментальних даних відомо, що у молекулі метану CH_4 всі зв'язки C-H рівноцінні і напрямлені під кутом 109° , тоді як, якщо б зв'язок утворювався "чистими" p - і s -орбіталами Карбону, три зв'язки (p) були б напрямлені під кутом $90^\circ 28'$, а напрямленість четвертої (s) була б невизначеною, оскільки s -орбіталь має сферичну симетрію.



3.5.8. Дипольний момент хімічного зв'язку

Дипольний момент (μ) – міра полярності хімічного зв'язку, який дорівнює добутку ефективного заряду (δ) на довжину зв'язку (d) і характеризує "легкість", з якою двохатомна молекула орієнтується в магнітному чи електричному полі:

$$\mu = \delta d.$$

Наприклад, якщо молекулу HCl помістити між двома протилежно зарядженими пластинами, то вона прагне зорієнтуватися перпендикулярно до пластин.

¹ У рамках МВЗ участю d -орбіталей можна знехтувати.

Причому атоми Н молекули притягатимуться до негативно зарядженої пластини, а атоми Сl – до позитивно зарядженої пластини.

Вимірюється дипольний момент в дебаях (D): $1D = 10^{-18}$ ел.-ст.од.·см. Для зв'язків різної полярності μ набуває значень від 0 до $10 D$. Для молекули хлороводню в газоподібному стані $\mu = 1,07 D$ ($1,07 \cdot 10^{-18}$ ел.-ст.од.·см). Рівноважна між'ядерна відстань Н–Сl становить $1,274 \text{ \AA}$ ($1,274 \cdot 10^{-8}$ см). Отже, молекула НСl має такі ж властивості, як лінійний диполь, на кожному з позитивно і негативно заряджених кінцях якого міститься заряд, який за абсолютною шкалою дорівнює:

$$\delta = \frac{\mu}{d} = \frac{1,07 \cdot 10^{-18} \text{ ел.-ст.од.} \cdot \text{см}}{1,274 \cdot 10^{-8} \text{ см}} = 0,84 \cdot 10^{-10} \text{ ел.-ст.од.}$$

За умови, що заряд електрону $4,80 \cdot 10^{-10}$ ел.-ст. од., то можна зробити висновок, що молекула НСl має такі самі електричні властивості, які має стрижень довжиною $1,274 \text{ \AA}$, на протилежних кінцях якого зосереджено заряд з абсолютною величиною $0,84 \cdot 10^{-10} / 4,803208 \cdot 10^{-10} = 0,176$ заряду електрона. На одному кінці стрижня (атом Н), міститься позитивний, а на іншому кінці (атом Сl) – від'ємний заряд. Ці заряди, обчислені з урахуванням дипольного моменту, називаються *ефективними зарядами* і позначаються $\delta_{\text{еф}}$. Для НСl $\delta_{\text{еф}} = 0,176$.

Якщо б електронна пара у молекулі НСl повністю належала атому Хлору, то він перетворився на негативно заряджений йон, а атом Гідрогену – у позитивно заряджений йон. У такому випадку, заряди на кінцях зв'язку між йонами повинні дорівнювати заряду електрона. При довжині зв'язку Н–Сl $1,274 \text{ \AA}$, $\mu_{\text{йон}} = 6,11 D$. Проте, для молекули НСl $\mu = 1,07 D$. Ефективний заряд атомів Гідрогену і Хлору, які утворюють полярний зв'язок, можна обчислити як частку (у %) від заряду електрона. Ця величина називається *ступінь йонності зв'язку*:

$$\frac{\delta}{e^-} 100\% = \frac{\mu_{\text{експ.}}}{\mu_{\text{йон}}} 100\% = 17,6\%.$$

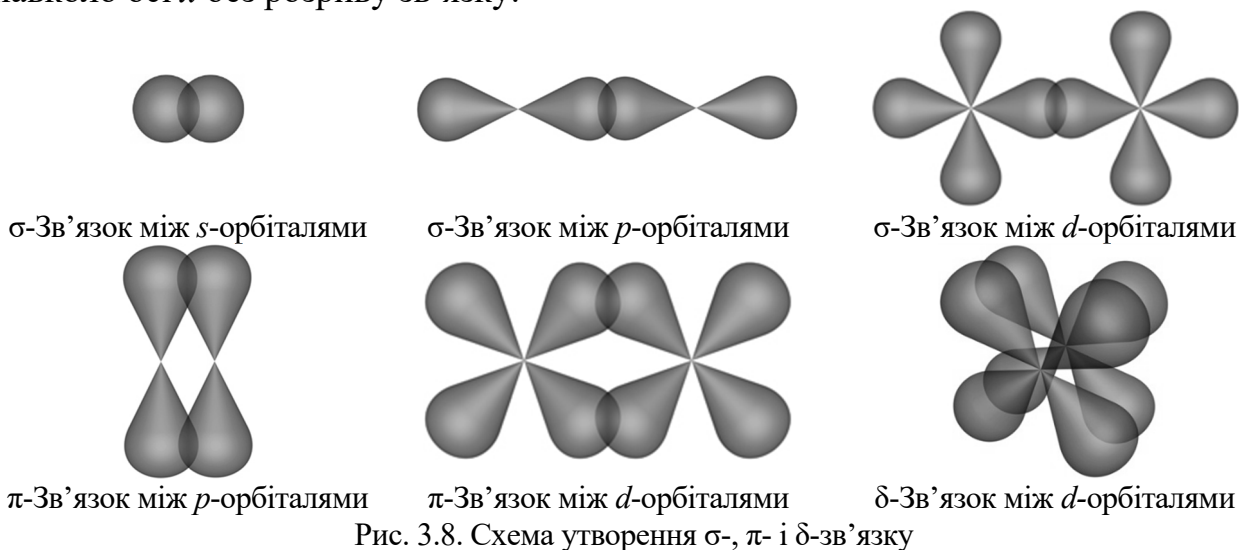
Ступінь йонності зв'язку, як міра полярності зв'язку, залежить від різниці електронегативностей атомів.

3.6. Орієнтація хімічних зв'язків у просторі

Хімічний зв'язок, що виникає між атомами в молекулі, має визначену орієнтацію в просторі. Це зумовлено максимальним перекриванням хвильових функцій АО. Чим складніша конфігурація атомних орбіталей, тим більше буде варіантів їх перекривання. При утворенні хімічного зв'язку хвильові функції електронів позначають грецькими літерами σ , π , δ , ϕ , співзвучними з латинськими літерами s , p , d , f , якими позначають АО, що визначають симетрію зв'язку. Схема утворення таких зв'язків наведена на рис. 3.8.

σ -Зв'язок утворюється при перекриванні електронних хмаринок вздовж лінії, яка сполучає центри атомів, при цьому максимальна електронна густина досягається в між'ядерному просторі. Зв'язок має циліндричну симетрію. В утворенні зв'язків приймають участь s -, p_x -, $d_{x^2-y^2}$ -орбіталі, які перекриваються s -, p_x -, $d_{x^2-y^2}$ -орбіталями сусіднього атому ($s-p_x$, p_x-p_x , $s-d_{x^2-y^2}$, $p_x-d_{x^2-y^2}$, $d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$). З електро-

нами, які знаходяться на p_y , p_z , d_{xy} , d_{xz} або d_{yz} орбіталях хімічний зв'язок не утворюється, оскільки відбувається перекривання в областях, де електронна густина має протилежні знаки. Атоми, які з'єднані σ -зв'язком, можуть вільно обертатися навколо осі x без розриву зв'язку.



π -Зв'язки утворюються при перекриванні електронних хмаринок над і під лінією, яко сполучає центри хімічнозв'язаних атомів. Сумарні електронні хмаринки симетрично розміщені відносно цієї осі, але вони не мають циліндричної симетрії, як у випадку σ -зв'язку. В силу свого просторового розміщення π -зв'язок утворюють електрони на наступних парах орбіталей як p_y-p_y , p_z-p_z , p_y-d_{xy} . Атоми, які з'єднані π -зв'язком, не можуть обертатися навколо осі x без розриву зв'язку.

δ -Зв'язок утворюють лише d -орбіталі за рахунок перекривання всіх чотирьох пелюсток електронних хмаринок, які розміщені у паралельних площинах і мають таку ж симетрію, що і вільні d -орбіталі, тобто мають дві вузлові площини. Такий тип взаємодії можливий, коли в утворенні зв'язку приймають участь $d_{xy}-d_{xy}$, $d_{xz}-d_{xz}$, $d_{yz}-d_{yz}$ -орбіталі атомів елементів починаючи з четвертого періоду ПС. Наприклад, у $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$.

3.7. Гібридизація атомних орбіталей і просторова будова багатоатомних частинок

Орбіталі різних типів можуть вступати у взаємодію один з одним. Результатом такої взаємодії є змішана форма АО. Перекривання АО пояснюється станом двох електронів, що характеризуються різними хвильовими функціями, які після гібридизації описуються лінійною комбінацією цих функцій. Поняття "гібридизація" виникло за умови протиріччя, що базується на основі уявлень про перекривання s - і p -орбіталей, які в більшості випадків є незастосовним, наприклад, для сполук елементів другого періоду Періодичної системи (Be, B, C). Як видно із схеми електронної будови атома карбону (рис. 3.9), у нього наявні два неспарених електрони. Можливо, що такий атом карбону повинен бути двохвалентним. Для виявлення валентності, що дорівнює чотирьом,

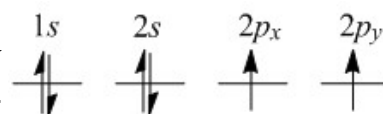


Рис. 3.9. Схема утворення атому Карбону.

необхідно перевести атом карбону у збуджений стан. При цьому один із $2s$ -електронів може зайняти рівень $2p_z$, завдяки чому утворюється конфігурація валентного шару $(2s)(2p_x)(2p_y)(2p_z)$ з 4 неспареними електронами. При хмічній взаємодії повинно утворитися три однотипних зв'язки, а четвертий зв'язок повинен бути другого типу. Але, згідно експериментальних даних, молекула CH_4 має чотири однотипні зв'язки. Оскільки енергії s - і p -електронів різні, то і енергії утворюваних ними хімічних зв'язків повинні відрізнятися, а, отже, подібні зв'язки E–H повинні мати різну довжину (залежно від того, орбіталі якого типу беруть участь у їх утворенні). Уявити наявність у CH_4 еквівалентних зв'язків можливо лише в тому випадку, якщо відмовитися від розподілу атомних орбіталей на s - і p -орбіталі і ввівши припущення про усереднення енергій s - і p -орбіталей і утворення нових орбіталей, на яких енергії електронів однакові. В свою чергу це погоджується із правилом Хунда – в атомі з'являється максимальне число неспарених електронів. Дана гіпотеза одержала назву *явища гібридизації*, а атомні орбіталі, які виникають при комбінації між собою різних атомних орбіталей (s , p , d тощо) одного атома і набувають проміжної "форми" стосовно вихідних орбіталей. При цьому змінюється форма електронних хмаринок і їх розташування в просторі. Залежно від того, які орбіталі приймають участь в утворенні гібридних орбіталей, розглядають різні типи гібридизації і просторових конфігурації утворених гібридних орбіталей. У гібридизації можуть брати участь s - і p -орбіталі зовнішнього і d -орбіталі зовнішнього або передзовнішнього рівнів. Число утворених гібридних орбіталей повинно дорівнювати загальному числу орбіталей, які вступають у гібридизацію.

На гібридизацію витрачається енергія, яка повинна покриватися у разі утворення хімічного зв'язку з іншим атомом. У гібридизації можуть брати участь атомні орбіталі з високою електронною густиною для того, щоб у разі перекривання гібридних атомних орбіталей був суттєвий вииграш в енергії. Ефективна гібридизація має місце лише у тому випадку, коли енергія відповідних атомних орбіталей близькі між собою.

У деяких перехідних металів d -орбіталі нерідко мають енергію, яка досить близька за енергіями s - і p -орбіталей сусіднього електронного шару. Тому гібридні атомні орбіталі утворюються лише тоді, коли вони (порівняно з вихідними негібридними АО), можуть ефективніше перекриватися з АО іншого атома. Чим повніше перекриватимуться у просторі дві атомні орбіталі, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, тим менший запас енергії матимуть електрони, які розміщені у зоні перекривання АО, і тим міцнішим буде хімічний зв'язок.

З ростом n атомні орбіталі віддаляються від ядра, і вони стають більш дифузними ("розмитими"). Тому до стійких гібридизації мають схильність атоми елементів, що знаходяться в початкових періодах.

Якщо атомні орбіталі вступають у гібридизацію, то при комбінації s - та p -орбіталей їх частка залежить від кількості p -орбіталей, які беруть участь у гібридизації. У випадку гібридизації однієї s - і однієї p -орбіталі частка у гібридних sp -орбіталах становить $\frac{1}{2}$. У разі гібридизації однієї s - і двох p -орбіталей частка кожної з них у трьох sp^2 -гібридних орбіталах становить $\frac{1}{3}$. У випадку sp^3 -гібридизації, частка вихідних АО у кожній із них становить $\frac{1}{4}$.

Доля АО враховується у хвильовій функції гібридної орбіталі χ , яка нормована множителем N і коефіцієнтом накладання k . У загальному випадку хвильова функція гібридної орбіталі, яку одержують комбінацією хвильових функцій s - і p -орбіталей, має вигляд:

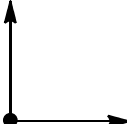

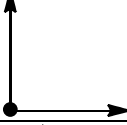
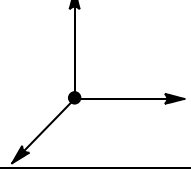
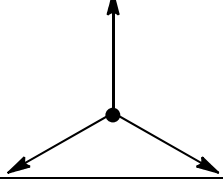
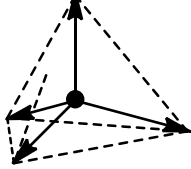
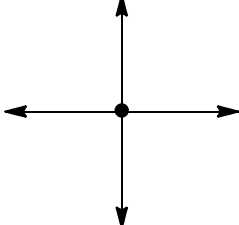
$$\chi = N[\psi_1(s) \pm k\psi_2(p)].$$

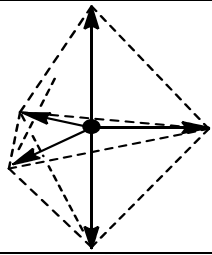
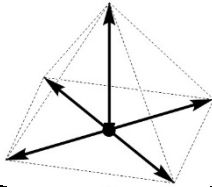
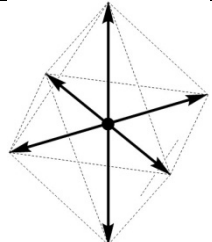
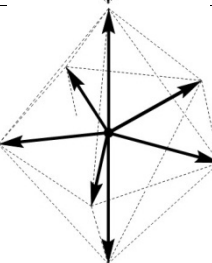
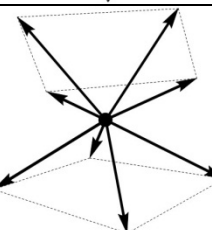
Якщо вірогідність положення електрону визначається квадратом хвильової функції, то для sp -гібридної АО $N = \sqrt{1/2}$ і $k = 1$, для sp^2 -гібридної орбіталі $N = \sqrt{1/3}$ і $k = \sqrt{2}$ і для sp^3 -гібридної орбіталі $N = \sqrt{1/4}$ і $k = \sqrt{3}$.

Залежно від того, які орбіталі взаємодіють між собою, розглядають кілька типів гібридизації. При цьому слід врахувати, що гібридизуються як атомні орбіталі, на яких перебувають неспарені електрони, так і вакантні орбіталі або орбіталі, які містять електронну пару. Основні типи гібридизації наведені в табл.3.6.

Таблиця 3.6.

Основні типи гібридизації та спрямованість атомних орбіталей центрального атома, яка визначає форму багатоатомних частинок

АО	Кількість зв'язків	Спрямованість орбіталей у просторі стосовно ядра	Кут між АО	Приклад
p^2	2		90°	H_2S
sp	2		180	CO_2
sd	2		90°	SrF_2
p^3	3		90°	PH_3
sp^2	3		120°	BF_3
sp^3	4		$109^\circ 28''$	NH_4^+ ,
sd^3	4		$109^\circ 28''$	MO_4^-
dsp^2	4		90°	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$

$sp^3 d_{x^2}$	5		3 по 120° 6 по 90°	[Fe(CO) ₅]
$d_{x^2-y^2} sp^3$ $d^2 sp^2$ $d^4 s$	5 5 5		всі по 90° всі по 90° всі по 90°	[NiBr ₃ (P(C ₂ H ₅) ₃) ₂]
$sp^3 d_{x^2-y^2} d_{x^2}$ ($sp^3 d^2$)	6		всі по 90°	SF ₆
$sp^3 d_{xy} d_{x^2-y^2} d_{x^2}$ ($sp^3 d^3$)	7		5 по 72° 10 по 90°	[UF ₇] ³⁻
$d^4 sp^3$	8		8 по 90°	[PbF ₈] ⁴⁻

3.7.1. *sp*-гібридизація.

У взаємодію вступають *s*- і одна *p*-орбіталь, і в результаті утворюються дві орбіталі нового типу, які називаються *sp*-гібридними, при цьому атом утворює два зв'язки за рахунок електронів з близькими значеннями енергії. Ці орбіталі мають форму, показану на рис. 3.10, осі їх лежать на одній прямій, утворюючи кут 180°. Наприклад, в утворенні зв'язків у молекулі BeH₂ беруть участь *sp*-гібридні орбіталі атому берилію. Молекула має лінійну будову. *sp*-Гібридні орбіталі на 1/2 мають характер *s*- і на 1/2 *p*-орбіталі

Приклади сполук, для яких характерна *sp*-гібридизація: BeCl₂, BeH₂, CO, CO₂, HCN. Також *sp*-гібридизація спостерігається в ацетиленових вуглеводнях (алкінах): C₂H₂ (ацетилен), C₄H₆, C₆H₁₀ та інших органічних сполуках.

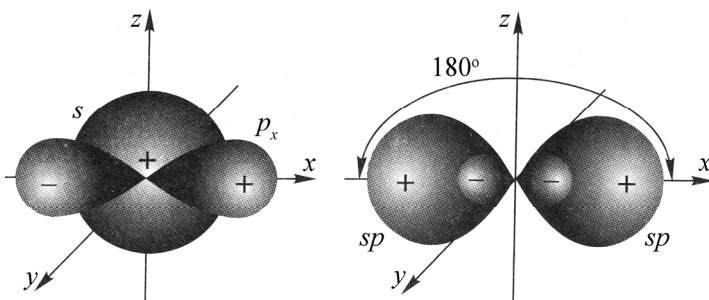
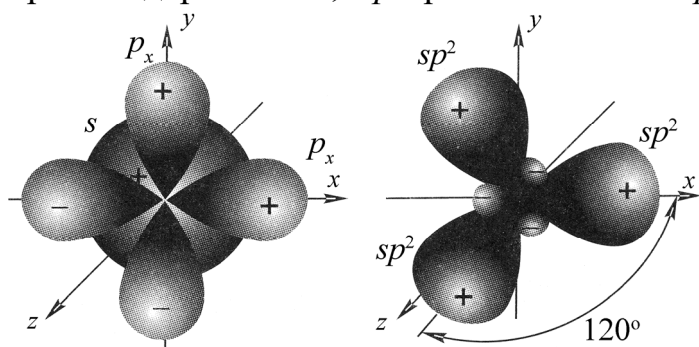


Рис. 3.10. Просторове розташування *sp*-гібридних АО

У алкінах sp -гібридні атоми Карбону з'єднані між собою потрійними зв'язками. При цьому гібридні орбіталі атомів Карбону утворюють два σ -зв'язки з сусідніми атомами, а негібридні орбіталі атомів Карбону – два π -зв'язки. σ - і π -перекривання між атомами sp -гібридними орбіталями показано на рис. 5. При утворенні хімічного зв'язку гібридні орбіталі сусідніх атомів ефективніше перекриваються, через що система отримує більший вииграш в енергії.

3.7.2. sp^2 -Гібридизація.

У взаємодію вступають s - і дві p -орбіталі (p_x - і p_y -орбіталі), у результаті чого утворюються три орбіталі нового типу, які називаються sp^2 -гібридними (рис. 3.11). Оскільки всі три гібридні хвильові функції еквівалентні, то вклад у гібридизацію s -орбіталі дорівнює $1/3$, а p -орбіталі – $2/3$. Осі sp^2 -гібридних орбіталей лежать в одній площині, і кути між ними рівні 120° .



Наприклад, атом бору в молекулі BF_3 перебуває в sp^2 -гібридному стані, і ця молекула має форму правильного трикутника з атомом бору в центрі.

Приклади сполук, для яких характерна sp^2 -гібридизація: SO_3 , BCl_3 , BF_3 , $AlCl_3$, CO_3^{2-} , NO_3^- .

Крім того, sp^2 -гібридизація характерна для етиленових вуглеводнів (алкенів), карбонових кислот і ароматичних вуглеводнів (аренів) та інших органічних сполук: C_2H_4 (етилен), C_4H_8 , C_6H_{12} , C_6H_6 (бензен), C_8H_{10} , C_9H_{12} , CH_3COOH , C_6H_5OH (фенол), CH_2O (формальдегід), $C_5H_9NO_4$ (глутамінова кислота) та інші. Атоми Карбону, в стані sp^2 -гібридизації зв'язані один з одним подвійними хімічними зв'язками. У стані sp^2 -гібридизації атом Карбону утворює три σ -зв'язки і один π -зв'язок з сусідніми атомами Карбону.

3.7.3. sp^3 -Гібридизація.

У цьому випадку вихідними є s - і три p -орбіталі (p_x -, p_y - і p_z -орбіталі). У результаті гібридизації утворюються чотири нові – sp^3 -гібридні орбіталі (рис. 3.12).

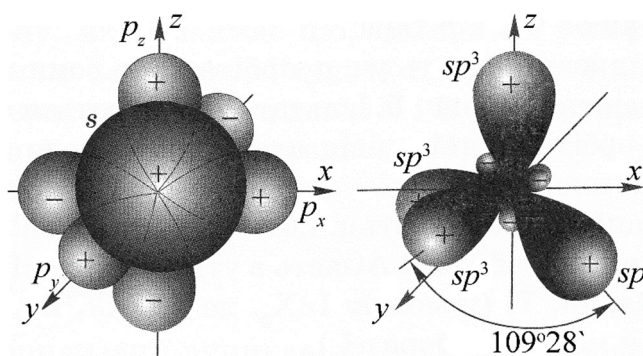


Рис.3.12. Просторове розташування sp^3 -гібридних АО

Вклад в утворення гібридних орбіталей на $1/4$ s - і на $3/4$ p -орбіталі, тому вони за формою нагадують вільну p -орбіталь. Осі цих орбіталей спрямовані від центру до вершин тетраедру, кути між осями рівні $109^\circ 28'$. CH_4 – молекула метану, де реалізується цей тип гібридизації, має тетраедричне розташування

атомів Гідрогену. У молекулі амоніаку (NH_3) атом Нітрогену також перебуває в sp^3 -гібридному стані, три пари електронів якого є загальними з атомами Гідрогену і беруть участь в утворенні зв'язків, а остання неподілена електронна пара належить лише атому Нітрогену. Для передбачення геометрії молекули амоніаку атом Нітро-

гену варто помістити в центр тетраедра, атоми Гідрогену – у три вершини, а неподілену електронну пару – у четверту вершину. Положення цієї електронної пари експериментальними методами зафіксувати неможливо. Можна лише знайти положення атомів водню і азоту. Все це призводить до того, що молекула NH_3 має пірамідальну форму. Аналогічно можна розглянути будову молекули H_2O . У ній дві неподілені електронні пари кисню займають дві вершини тетраедра, а дві інші зайняті атомами водню, що приводить до кутової форми. Описати геометрію молекули HF із цих позицій неможливо, оскільки вона буде лінійною.

Неподілена електронна пара утворює більш розмиту «електронну хмаринку», ніж зв'язуюча, тому вона займає більший об'єм, і призводить до зменшення валентних кутів у порівнянні з тетраедричними. Прикладом сполук, для яких характерна sp^3 -гібридизація: H_2O , NH_3 , POCl_3 , SO_2F_2 , SOBr_2 , NH_4^+ , H_3O^+ . Також, sp^3 -гібридизація характерна для насичених вуглеводнів (алканів, циклоалканів) та інших органічних сполук. У насичених вуглеводнях всі хімічні зв'язки одинарні, тому між гібридними орбіталями можливе лише σ -перекривання.

3.7.4. sp^2d -Гібридизація

Валентні електрони розташовуються не лише на s - і p -орбіталях, але й на d . Участь у гібридизації d -орбіталей суттєво збільшує кількість можливих форм багатоатомних частинок. Здійснюються декілька випадків гібридизації за участю d -орбіталей: dsp^2 (квадрат), dsp^3 і d^3sp (тригональна біпіраміда), d^2sp^2 і d^4s (квадратна піраміда), d^2sp^3 (октаедр), d^3sp^3 (пентагональна біпіраміда), d^4sp^3 (квадратна антипризма). Тип гібридизації, в утворенні якої приймають участь АО одного s -, двох p - і одного d -електронів. Просторова конфігурація молекули, центральний атом якої утворений sp^2d -орбіталями – квадрат. Наприклад, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

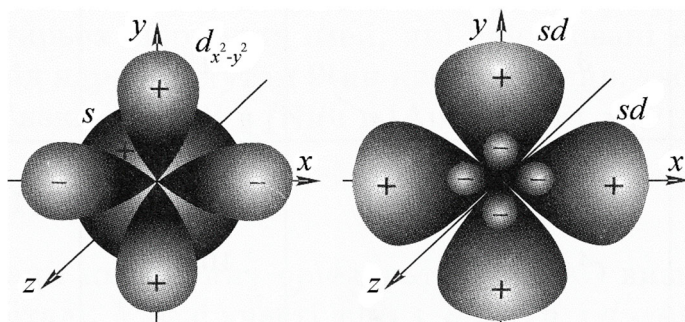


Рис. 3.13. Схема утворення двох ds -гібридних АО

3.7.5. ds -Гібридизація

Якщо валентні електрони розміщені на d - і s -АО, близьких за енергією, то ці АО гібридизуються. У разі збудження цих атомів відбувається розпаровування ns -електронів зовнішнього рівня з переходом одного з електронів на d -підрівень $(n-1)$ -го рівня, найближчого за енергією до ns -підрівня (рис 3.13).

Такий тип гібридизації зустрічається, наприклад, у Sr і Ba .

При утворенні хімічних зв'язків перекривання таких орбіталей відбувається вздовж вибраних осей x і y , тобто під кутом 90° . Таку орієнтацію зв'язків має Sr у молекулі SrF_2 , яка перебуває в газоподібному стані.

3.7.6. sd^3 -Гібридизація

В атомах d -елементів в утворенні хімічних зв'язків беруть участь s -, p - останнього та d -АО передостаннього рівнів. d -АО при гібридизації з s -орбіталями (одна s -

і три d -орбіталі) утворюють майже сферичну фігуру sd^3 -гібридних АО. При гібридизації однакові частини хвильових функцій підсилюються і, замість 12-"пелюсткової" ділянки простору (три d -АО по 4 "пелюстки"), утворюється 8-"пелюсткова" ділянка. Усі чотири sd^3 -гібридні АО еквівалентні та розміщені у просторі під кутом $109^\circ 28'$ до вершин тетраедра, як й у випадку sp^3 -гібридизації (табл. 5.3). Таку орієнтацію мають зв'язки у MnO_4^- і CrO_4^{2-} .

3.7.7. dsp^2 -Гібридизація

Якщо у гібридизації беруть участь s -, p - і d -АО ($s, p_x, p_y, d_{x^2-y^2}$), які розташовані в одній площині (xy), то утворюються чотири гібридні dsp^2 -орбіталі, які орієнтовані в площині xy з кутом від центру до вершин квадрата 90° (табл. 5.3). Наприклад, Ni в $[Ni(CN)_4]^{2-}$; Au в $[AuCl_4]^-$; Pt в $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$.

3.7.8. sp^3d -Гібридизація

Тип гібридизації, при утворенні якої приймають участь одна s -, три p - і одна d -АО. Молекули, для яких характерний даний тип гібридизації центрального атома, можуть мати як тригонально-біпірамідальну ($sp^3d_{z^2}$) (рис. 3.14), так і пірамідальну форму ($sp^3d_{x^2-y^2}$) (рис. 3.15).

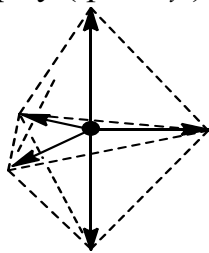


Рис.3.14. Тригонально-біпірамідальна просторова конфігурація молекули (sp^3d -гібридизація)

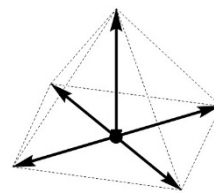


Рис.3.15. Пірамідальна просторова конфігурація молекули (sp^3d -гібридизація)

Дві гібридизовані аксіальні орбіталі довші, ніж три орбіталі, що розміщені в екваторіальній площині. Таким чином, гібридні sp^3d -орбіталі є нееквівалентними. Такий тип гібридизації реалізується для атому P (у PCl_5) або Sb (у $SbCl_5$). Тригонально-біпірамідальна просторова конфігурація молекули спостерігається у сполуках: PF_5 , PCl_5 , $SbCl_5$. Таку ж орієнтацію АО можна спостерігати у випадку d^3sp -гібридизації (Nb у $NbCl_5$; Ta у $TaBr_5$; Fe у $Fe(CO)_5$).

Участь у sp^3d -гібридизації $d_{x^2-y^2}$ -АО зумовлює збільшення кількості орбіталей у площині xy , в якій утворюються чотири гібридні орбіталі з кутом 90° до вершин квадрата. П'ята гібридна АО орієнтована вздовж осі z (за рахунок внеску p_z -орбіталі) й утворює видовжений щодо чотирьох попередніх нееквівалентний зв'язок (табл. 3.6). Наприклад, Ni в $[NiBr_3(P(C_2H_5)_3)_2]$. Пірамідальна конфігурація характерна для сполуки $Sb(C_6H_5)_5$.

Квадратна піраміда спостерігається при гібридизації двох d -, однієї s - і двох p -орбіталей (d^2sp^2) або чотирьох d - і однієї s -орбіталі (d^4s).

3.7.9. sp^3d^2 -Гібридизація

Тип гібридизації, в утворенні якої приймають участь одна s -, три p - і дві d -орбіталі. Як і при sp^3d -гібридизації, молекули, центральний атом яких перебуває в sp^3d^2 -гібридному стані, можуть набувати різних геометричних форм: октаедричну (рис. 3.16) і тригонально-призматичну (рис. 3.17).

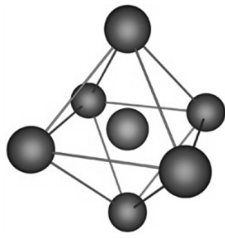


Рис. 3.16. Октаедрична просторова конфігурація молекули (sp^3d^2 -гібридизація)

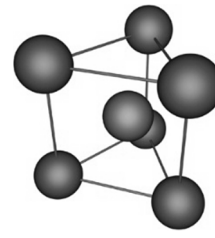


Рис. 3.17. Тригонально-призматична просторова конфігурація молекули (sp^3d^2 -гібридизація)

Умові близькості енергій орбіталей, що вступають у гібридизацію, задовольняється за умови, якщо взаємодіють $(n-1)d$ - та ns - і np -орбіталі. Наприклад, для d -елементів 4-го періоду (Cr, Mn, Fe, Co у $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ чи у $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), октаедричні орбіталі утворюють $3d$ -, $4s$ - і $4p$ -АО. Також октаедричні орбіталі можуть утворитися при взаємодії однієї s -, трьох p - і двох d -орбіталей одного рівня. Наприклад, Al в $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, S у SF_6 або I у H_5IO_6 . Тригонально-призматична форма утворюється при гібридизації двох d_{xy} - і d_{yz} -орбіталей, яка зумовлює виникнення шести гібридних АО, три з яких спрямовані під кутом 90° над площиною xy , а три – під площиною. Прикладами сполук є SF_6 , PF_6^- , SiF_6^{2-} .

3.7.10. sp^3d^3 -Гібридизація

Тип гібридизації, в утворенні якої взаємодіють одна s -, три p - і три d -орбіталі і утворюється сім гібридних АО, п'ять – еквівалентні і розташовуються в екваторіальній площині xy під кутами 72° , дві інших – орієнтуються вздовж осі z . Просторова конфігурація молекули, центральний атом якої знаходиться в стані sp^2d -гібридизації – пентагонально-біпірамідальна (рис. 3.18).

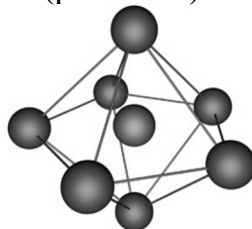


Рис. 3.18. Пентагонально-біпірамідальна просторова конфігурація молекули (sp^3d^3 -гібридизація)

Прикладом сполук є XeF_6 , IF_7 , ZrF_7^{3-} , UF_7^{3-} .

3.7.11. d^4sp^3 -Гібридизація

Тип гібридизації, в утворенні якої приймають участь одна s -, три p - і чотири d -орбіталі з утворенням 8 гібридних орбіталей. Просторова конфігурація молекули, центральний атом якої утворення sp^3d^4 -гібридними орбіталями, може бути кубічною (PbF_8^{4-}), тетрагонально-антипризматичною (TaF_8^{3-}) або додекаедричною.

3.8. Резонансні структури.

Однією з проблем, що виявляються при складанні формул неорганічних сполук, навіть нескладних молекул, є можливість запису декількох альтернативних структур, що розрізняються розташуванням електронів між атомами у молекулі або йоні. Наприклад, для молекули SO_2 – один із атомів O можливо утворює σ - і π -зв'язки за рахунок перекривання p -орбіталей Оксигену і Сульфуру. З іншим атомом O можливі два варіанти утворення σ -зв'язку: атом збуджений ($\text{O}^* 2p_x^2 2p_y^2$) і взаємодія відбувається за донорно-акцепторним механізмом (S – донор, O – акцептор)

(рис. 3.19, а); один електрон повністю переходить від S до O (рис. 3.19, б).

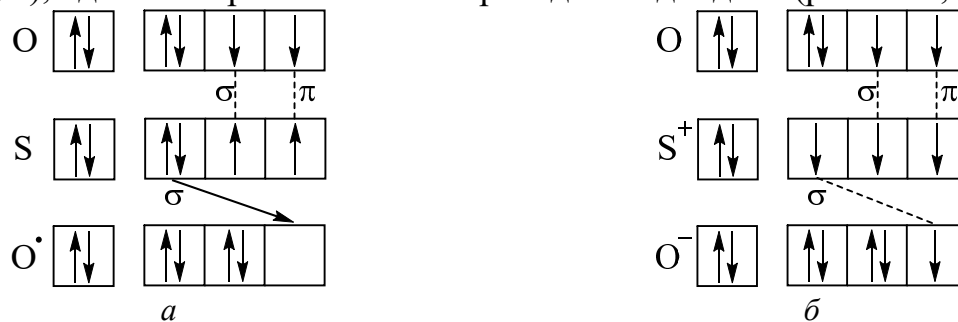
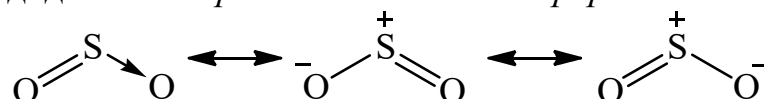


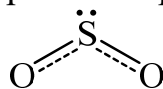
Рис. 3.19. Варіанти (а, б) механізму утворення зв'язку в молекулі SO₂.

Обидва атоми кисню в молекулі SO₂ однакові, тому будову цієї молекули можна уявити у вигляді декількох *граничних канонічних форм*:



Стрілки між цими формами показують, що вони знаходяться в *резонансі*, і, відповідно, електронний стан молекули являє собою *резонансний гібрид*. Резонанс не означає, що молекула постійно і швидко переходить від однієї канонічної структури до іншої. Не лише розподіл електронів, але і геометрія молекули, усі фізичні та хімічні властивості "накладаються" і "усереднюються" у всіх альтернативних формах. Резонанс приводить до симетричного розподілу зв'язків і зарядів. Реальна молекула SO₂ у чистому вигляді самостійно не існує ні в одній з наведених структур, але можна припустити, що молекула існує в стані, який є гібридом даних структур.

Досить часто молекулу SO₂ зображають формулою:



При цьому припускають, що *π-орбіталь делокалізована* між трьома атомами. В молекулі у атомі Сульфуру гібридизуються дві *p*-орбіталі, з утворенням σ-зв'язку, і одна *s*-орбіталь, що має неподілену електронну пару. Отже, Сульфур перебуває в стані *sp²*-гібридизації, і кут OSO близький до 120° (у дійсності 119,5°).

Приклади різних випадків резонансних структур представлені на рис. 3.20.

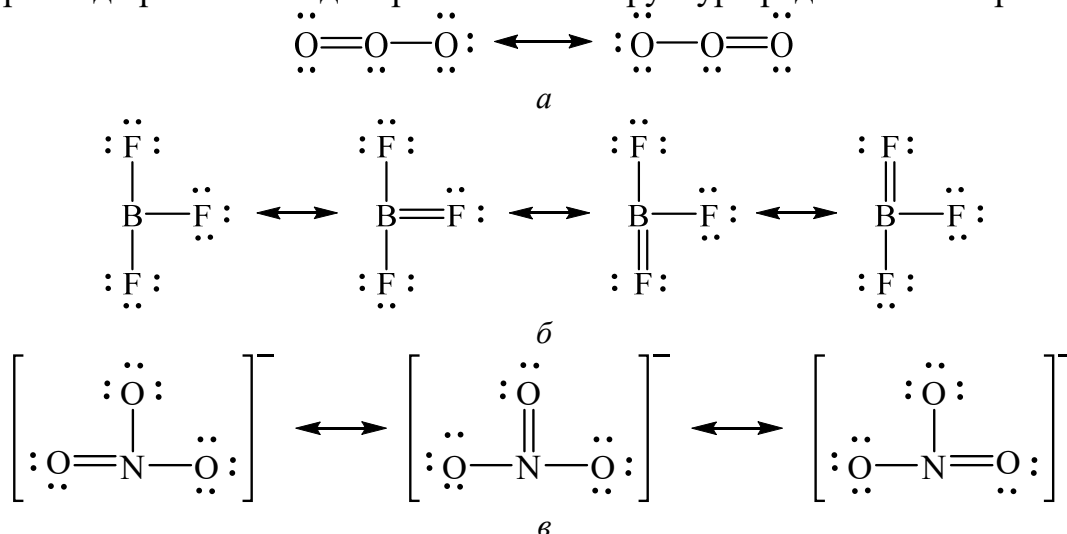


Рис. 3.2. Резонансні структури озону (а), бортрифториду (б), нітран-аніону (в)

3.9. Теорія взаємного відштовхування електронних пар (модель Гіллеспі)

Більш загальну теорію просторової будови молекул запропонував Гіллеспі яка, як і МВЗ, ґрунтується на припущенні, що зв'язок здійснюється за рахунок пари електронів, а геометрична будова молекул або іонів визначається загальним числом електронних пар, які оточують центральний атом. Дана гіпотеза базується на великому експериментальному матеріалі, який узагальнений Сідвіком і Пауелом. Основні положення гіпотези у наступному:

1. Геометрія молекули або іона визначається числом електронних пар на валентній оболонці центрального атома.

2. Електронні пари розміщуються на валентній оболонці центрального атома таким чином, щоб вони були максимально віддалені один від одного, тобто щоб їх відштовхування було мінімальним. Геометричні багатогранники, що реалізуються при цьому, підкоряються формулі Декарта-Ейлера: "число вершин + число граней – число ребер = двом".

3. Область простору, що займає неподілена пара електронів має більший розмір, ніж та область, що зайнята зв'язуючою електронною парою.

4. Розмір області простору, зайнятий зв'язуючою електронною парою, зменшується із збільшенням електронегативності ліганду та із зменшенням електронегативності центрального атома.

5. Дві електронні пари подвійного зв'язку займають більшу область простору, ніж одна електронна пара простого зв'язку.

У табл. 3.7 наведено опис просторової конфігурації молекул з точки зору МВЗ (тип гібридизації) і моделі Гіллеспі.

Позначення, які використовуються для опису геометричної конфігурації молекул: А – багатовалентний атом; Х – атоми, зв'язані з атомом А; n – число атомів Х; Е – неподілена електронна пара; m – кількість неподілених електронних пар.

Тоді формула молекули згідно гіпотези Гіллеспі записується наступним чином: $AХ_nE_m$. Геометрія молекули залежить від суми $n + m$. Число n – координаційне число. Кожна електронна пара приймається за точковий заряд. Центральний атом А знаходиться в центрі сфери деякого радіуса, що дорівнює довжині зв'язку А–Х. На поверхні сфери розташовуються точкові електронні пари. Застосовуючи правило максимального видалення електронних пар на сфері один від одного, можна вивести геометрію найпростіших молекул і іонів, поступово збільшуючи суму поділених і неподілених електронних пар (рис. 3.21).

На основі цих правил можна передбачити геометрію не лише молекул, але й іонів. Молекулу АХ розглядати не має сенсу, оскільки вона завжди лінійна, скільки б атом А не мав неподілених електронних пар.

Молекула $AХ_2$ також завжди лінійна, тому що максимальне відштовхування двох електронних пар розташовує їх на кінцях діаметра умовної сфери.

Три зв'язуючі електронні пари, максимально віддалені один від одного, утворюють правильний трикутник (молекули $AХ_3$). У цьому випадку кут Х–А–Х дорівнює 120° . Таку будову мають молекули BF_3 , $AlCl_3$. Якщо одну зв'язуючу електронну пару замінити неподіленою електронною парою, то молекула буде

описуватися формулою AX_2E і мати кутову будову, причому, згідно третього правила Гіллеспі, кут $X-A-X$ стане менше 120° . Прикладом такої геометрії може бути молекула Sn_2 .

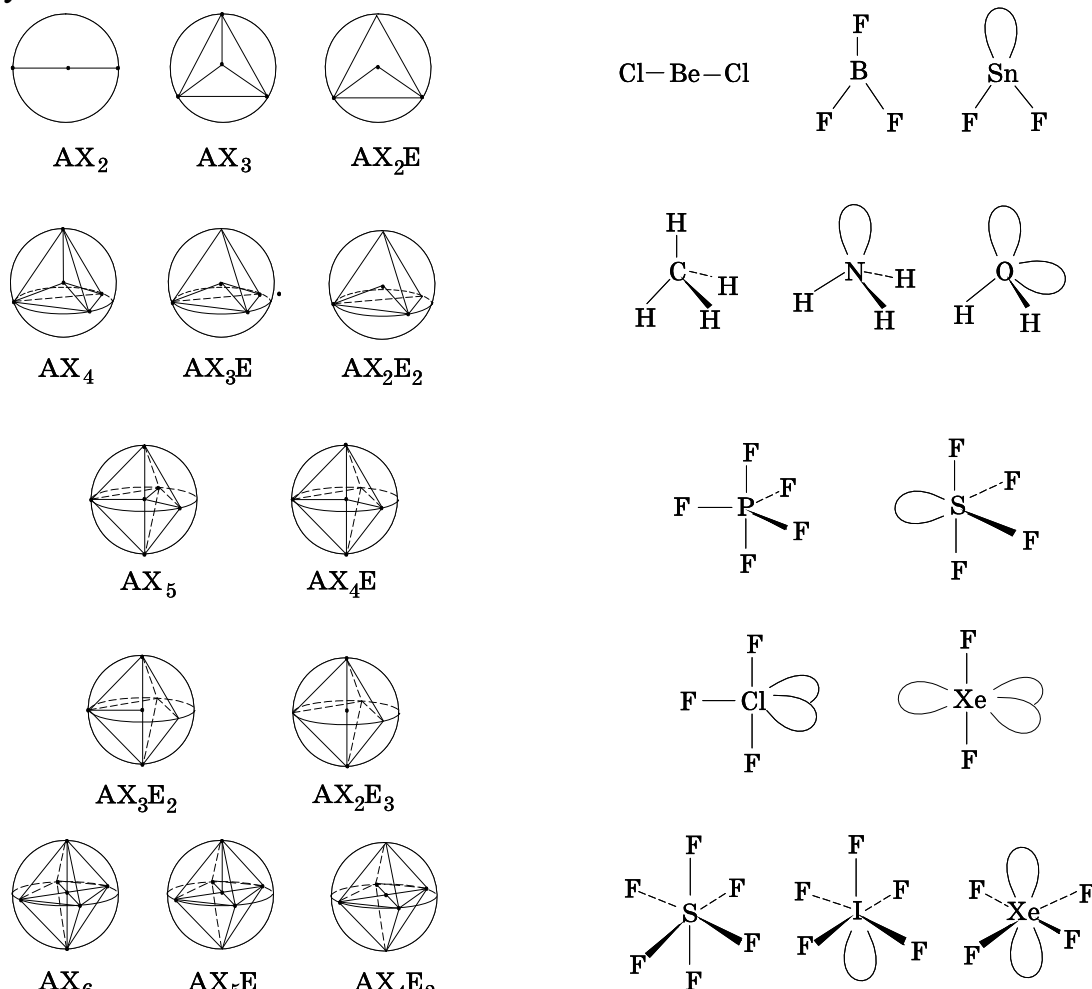


Рис. 3.21. Залежність геометрії молекул від розміщення атомів і електронних пар

Чотири зв'язуючі електронні пари утворюють у просторі тетраедр. Це відповідає типу AX_4 . Кут $X-A-X$ дорівнює $109^\circ 28'$. Класичними представниками цього типу молекул є CH_4 , CCl_4 , Sn_4 . Послідовне зменшення числа зв'язуючих електронних пар і збільшення числа неподілених електронних пар, для молекул типу AX_3E призводить до тригональної пірамідальної будови, а для молекул типу AX_2E_2 – до кутової. Така геометрія утворюється, якщо у вершинах тетраедра послідовно локалізуються неподілені електронні пари і відповідно призводить до зменшення тетраедричного кута. Прикладом молекули типу AX_3E є молекула амоніаку NH_3 , а типу AX_2E_2 – молекула води H_2O .

Координаційне число $n = 5$ реалізується в молекулах типу AX_5 (PF_5 , PCl_5). П'ять атомів галогенів у просторі займають вершини тригональної біпіраміди. Три атоми розташовуються в екваторіальній площині, утворюючи рівносторонній трикутник, а два – відповідно над і під цією площиною. Відстань $A-X$ від центру молекули до однієї з вершин піраміди, називається аксіальною, яка в свою чергу більше аналогічного екваторіального. Валентний кут між зв'язками в екваторіальній площині дорівнює 120° , а в аксіальній – 180° . При утворенні геометричної форми молекул, які є похідними від тригональної біпіраміди, для неподілених електронних пар виникає

Простотора конфігурація молекул

МВЗ		Модель Гіллеспі			Розміщення електронних пар	Геометрія молекули	Приклад
Формула молекули	Тип гібридизації в МВЗ	Число електронних пар		Тип молекули			
		Зв'язуючі	Розпушуючі				
AX_2	sp	2	0	AX_2	Лінійне	Лінійна	BeH_2
AX_3	sp^2	3	0	AX_3	Трикутне	Трикутна	BCl_3
		2	1	AX_2E		Кутова	GeF_2
AX_4	sp^3	4	0	AX_4	Тетраедричне	Тетраедр	CH_4
		3	1	AX_3E		Тригональна піраміда	NH_3
		2	2	AX_2E_2		Кутова	H_2O
AX_5	sp^3d	5	0	AX_5	Тригонально-біпірамідальне	Тригональна біпіраміда	PF_5
		4	1	AX_4E		Дисфеноїд	SCl_4
		3	2	AX_3E_2		T-подібна	ICl_3
		2	3	AX_2E_3		Лінійна	XeF_2
AX_6	sp^3d^2	6	0	AX_6	Октаедричне	Октаедр	SF_6
		5	1	AX_5E		Квадратна піраміда	IF_5
		4	2	AX_4E_2		Квадрат	XeF_4
AX_7	sp^3d^3	7	0	AX_7	Пентагонально-біпірамідальне	Пентагональна біпіраміда	IF_7
		6	1	AX_6E		Одношапочний октаедр	SbF_6^{3-}

два альтернативних способи їх розташування. При аксіальному розташуванні вона витримує відштовхування від трьох прилеглих атомів, а в екваторіальній – від двох. Тому перші неподілені електронні пари завжди займають екваторіальне положення оскільки воно енергетично найбільш вигідне. Прикладом є молекула сульфур тетрафториду SF_4 , що має форму дисфеноїду. У молекулах типу AX_3E_2 , таких, як ClF_3 або ICl_3 , друга неподілена електронна пара також розміщується в екваторіальній площині. Тому всі чотири атоми знаходяться в одній площині, нагадуючи за формою літеру Т. Оскільки, неподілена електронна пара займає в просторі більший об'єм, то відбувається перекучування відповідних валентних кутів у бік їх зменшення. Третя неподілена електронна пара, також займає положення в екваторіальній площині, і, перетворює Т-подібну молекулу в лінійну. Представником молекул типу AX_2E_3 є молекула XeF_2 .

Найбільш вигідне розміщення шести атомів Х навколо центрального атому А – октаедричне. Молекули типу AX_6 , наприклад SF_6 , мають форму октаедру. Перша

неподілена пара електронів займає кожен з вершин октаедра, перетворюючи його у квадратну піраміду. Прикладом молекули типу $AХ_5E$ може бути IF_5 . Для другої електронної пари є дві можливості розташування: *цис*-положення і *транс*-положення. Максимальне відштовхування змушує прийняти *транс*-орієнтацію дві електронні пари. Внаслідок цього молекули типу $AХ_4E_2$ мають форму квадрату, наприклад, XeF_4 . Подальше збільшення числа неподілених електронних пар для молекул типу $AХ_3E_3$ і $AХ_2E_4$, дає можливість зробити висновок про їх Т-подібну і лінійну будову. Приклади речовин з таким типом молекул невідомі.

Аналогічним чином, базуючись на теорії максимального відштовхування електронних пар, можна передбачити будову молекул із числом електронних пар більше шести. Але сполуки такого типу зустрічаються досить рідко. Наприклад, будова іону ICl_2^- .

Центральний атом йоду має 10 зовнішніх електронів (7 "власних", 2 – хлору і 1 електрон – заряд іону). Вони утворюють п'ять електронних пар, дві з яких поділені і три неподілені. Тип молекули згідно моделі Гіллеспі $AХ_2E_3$. П'ять пар електронів розміщені навколо атома у вершинах пентагональної біпіраміди. Дві електронні пари, що утворюють зв'язок, розміщуються одна напроти одної в апікальній площині, а неподілені пари – у екваторіальній площині (рис. 3.22). Таке положення неподілених пар обумовлено тим, що вони займають великий об'єм, і у такому випадку розміщені відносно один одного під кутом 120° , а не 90° .

Таким чином, реальна геометрія йону ICl_2^- – лінійна, валентний кут $Cl-I-Cl$ дорівнює 180° .

До недоліків моделі Гіллеспі відносяться:

- неможливість застосувати до більшості сполук *d*- і *s*-елементів;
- неможливість застосувати до сполук з суттєвою частиною йонного зв'язку;
- неможливість передбачити геометрію молекул і іонів з "інертною" (яка не має стереоактивності) неподіленою електронною парі. Так, іони PbI_6^{4-} ; $TeCl_6^{2-}$ мають конфігурацію правильного октаедра, тоді як відносяться до типу AB_6X ;
- неможливість пояснити будову молекул, йонів, які містять електрони на розпушуваних орбіталях. Наприклад, валентний кут в ClO_2 становить 111° , а згідно методу Гіллеспі (тип AB_2X_2) кут $OClO$ повинен бути $<109^\circ$.

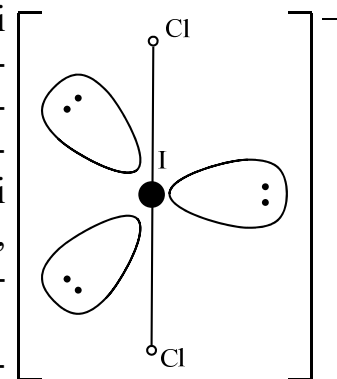


Рис. 3.22. Геометрична будова іону ICl_2^-

3.10. Метод молекулярних орбіталей

Відповідно до розглянутих вище теорій хімічного зв'язку молекулу або кристал з атомною ґраткою можна уявити як сукупність атомів, з'єднаних між собою завдяки перекриванню атомних орбіталей. Цей простий і наочний спосіб пояснення будови простих речовин і хімічних сполук базується на допущенні, що електрони, які не беруть участі в утворенні зв'язків, займають такі ж орбіталі, як і в ізольованих атомах. Цей метод успішно пояснює властивості молекул та комплексів, в яких з усією чіткістю проявляються локалізовані двоелектронні зв'язки.

Але в багатьох випадках такий підхід не спроможний пояснити будову і властивості молекул. Так, з точки зору МВЗ незрозумілою є парамагнітність молекули

кисню, стійкість молекул з непарним числом електронів (NO, ClO₂ тощо), властивості боранів, металічний зв'язок тощо. Тому було запропоновано новий спосіб пояснення структури та інших властивостей речовин – метод молекулярних орбіталей (МО), який почали розроблювати у 30-х роках ХХ століття Р.С. Маллікен, Ф. Гунд, Е. Хюккель.

Метод молекулярних орбіталей (ММО) більш універсальний та дозволяє описувати будову речовин з різним типом хімічного зв'язку, за виключенням слабких міжмолекулярних взаємодій. На якісному рівні цей метод досить простий, а сучасний розвиток обчислювальної техніки дозволяє легко і швидко проводити напівкількісні обрахунки.

Основна ідея ММО в тому, що всі електрони знаходяться на молекулярних орбіталях, єдиних для всієї системи ядер і електронів даної молекули. Такий наближений підхід до розгляду енергії зв'язку Р. Маллікен назвав методом лінійних комбінацій атомних орбіталей (ЛКАО). За цим методом розрахунок МО ведуть на основі валентних АО, які використовуються для утворення зв'язку.

При кількісній оцінці стійкості та інших властивостей молекул ММО вводить ряд допущень. Зокрема, вважають, що орбіталь електрона при його наближенні до якогось одного ядра піддається дії саме цього ядра, тому хвильова функція в ділянці одного ядра нагадує хвильове рівняння для ізольованого атома. Таким чином, поблизу кожного ядра МО нагадує відповідну АО. Враховуючи це, можна прийняти, що хвильова функція МО є лінійною комбінацією (сумою) АО (рис. 3.23):

$$\begin{cases} \Psi_I = c_1\Psi_A + c_2\Psi_B \\ \Psi_{II} = c_3\Psi_A - c_4\Psi_B \end{cases} \quad (3.3)$$

де Ψ_I, Ψ_{II} – молекулярні хвильові функції; Ψ_A, Ψ_B – хвильові функції атомів А і В; c_1, c_2, c_3, c_4 – множники, які вказують на величину вкладу даної АО в МО.

Існує декілька правил, за якими можна визначити взаємне розміщення МО за енергією, аналогічно розподілу електронних орбіталей в атомі:

1. Кожний електрон у молекулі характеризується певною хвильовою функцією ψ , яка визначає орбіталь електрона і тому називається молекулярною орбіталлю МО. На відміну від одноцентрових АО, молекулярна орбіталь дво- або багатоцентрова, оскільки електрони в молекулі знаходяться в полі не одного, а кількох ядер. Кількість МО у молекулі дорівнює сумі АО складових її атомів.

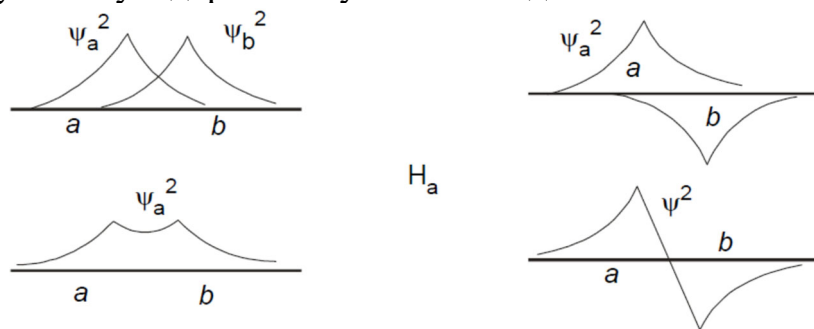


Рис. 3.23. Хвильові функції та їх лінійні комбінації

2. Стан електронів у молекулі (форма хвильової функції та енергія відповідного рівня) визначаються квантовими числами n, l, m, m_s , які можуть мати такі значення: $n = 1, 2, 3, \dots$; $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$; $m = \pm 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm(n-1)$; $m_s = -\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}$.

Два квантових чисел n та l мають ті ж особливості, що й для АО. Молекулярне квантове число m нагадує магнітне квантове число; воно характеризує розташування МО відносно атомних ядер. Позитивне і негативне значення m вказують на дві аналогічних МО, з яких одна розташовується нижче, а друга вище осі, що сполучає ядра атомів у молекулі. Як і типи АО (s, p, d, f), різні МО характеризуються певними числами m і мають свої літерні позначення: σ ($m = 0$); π ($m = \pm 1$); δ ($m = \pm 2$); ϕ ($m = \pm 3$). При цьому також відмічають АО, з яких утворена та або інша МО, враховуючи, що σ -зв'язки можуть давати s - та p_x -орбіталі. МО, яка утвориться при додаванні АО, має більш низьку енергію, ніж вихідні АО і називається *зв'язуючою*, а при відніманні – більш високу енергію і називається *розпушуючою*.

Як на АО, кожен електрон у молекулі характеризується спіновим квантовим числом m_s , яке може мати лише два значення. Отже, і в молекулі кожна орбіталь не

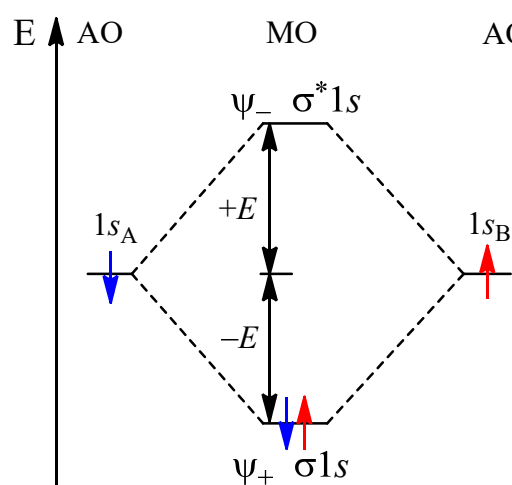


Рис. 3.24. Енергетична діаграма МО для гомоядерних молекул (на прикладі молекули водню)

АО може містити більше двох електронів.

3. Взаємодіяти і утворювати МО можуть АО, які мають *подібну симетрію та близьку енергію*.

4. Електрони заселяють МО відповідно до принципу найменшої енергії, принципу Паулі та правила Гунда в міру підвищення їх енергетичного рівня.

Для двохатомних молекул симетрія молекулярних орбіталей (σ, π і δ) і симетрія атомних орбіталей, взаємодія яких можлива, визначаються також як і в методі ВЗ. У випадку багатоатомних молекул симетрія молекулярних орбіталей інша, її відповідає своя система позначень.

3.10.1. Двохатомні гомоядерні молекули.

Метод МО дозволяє описати утворення хімічного зв'язку в молекулах, тобто визначити орбіталі, їх енергію, розподіл електронів по орбіталям згідно принципів побудови (Aufbau): найменшої енергії, Паулі та правила Гунда. Головною умовою

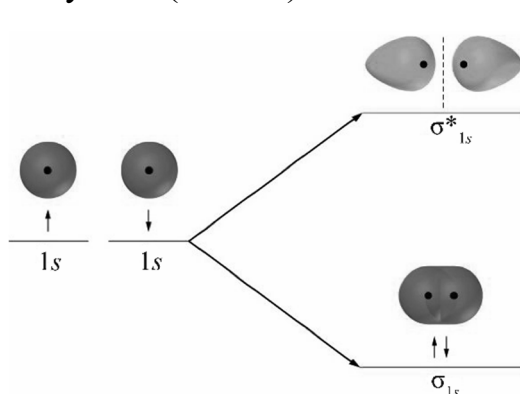


Рис. 3.25. Зв'язуюча $\sigma 1s$ та розпушуюча $\sigma^* 1s$ (антизв'язуючої) МО

опису хімічного зв'язку є побудова енергетичної діаграми МО, згідно порядку зростання енергії МО (рис. 2.24).

ММО пояснює полярність, стійкість, магнітні та інші властивості речовин. Ці властивості легко прослідкувати на прикладі двоатомних молекул простих речовин та хімічних сполук елементів 1-го та 2-го періодів. Найпростішою є молекула водню H_2 . З двох $1s$ атомних орбіталей утворюється дві σ -орбіталі, одна з яких – σ зв'язуюча має більш низьку енергію, ніж АО, а інша – σ^* розпушуюча або антизв'язуюча – більш високу енергію, ніж АО (рис. 3.25, 3.26).

Згідно принципу Паулі, два електрона займають зв'язуючу орбіталь і в цілому енергія молекули нижче енергії взаємодіючих атомів. З енергетичної діаграми видно, що можливе існування молекулярних іонів H_2^+ (електронна конфігурація $(\sigma 1s)^1$) і H_2^- ($(\sigma 1s)^2$) (рис. 3.27а, 3.27в). Експериментально встановлено, що такі іони існують, і енергія зв'язку дорівнює для катіону – 254,98 кДж/моль і 142,12 кДж/моль для аніону відповідно (для молекули $D_0 = 423,4$ кДж/моль). Енергія зв'язку корелює з величиною *кратності* (порядку) зв'язку, яку розраховують як напіврізницю числа електронів на зв'язуючих і розпушуючих орбіталях:

$$\text{Кратність зв'язку} = \frac{1}{2} (N_{\text{ел}} \text{ на зв'язуючих МО} - N_{\text{ел}} \text{ на розпушуючих МО})$$

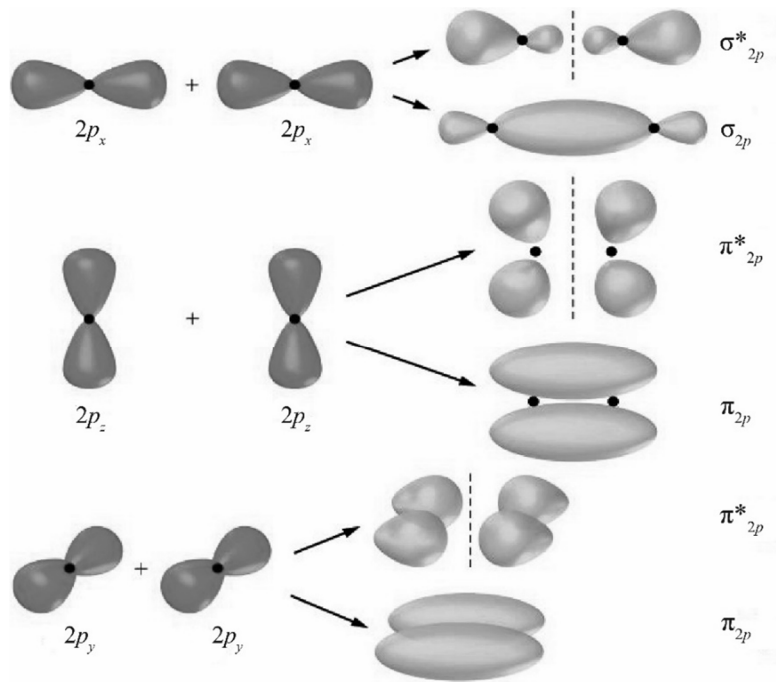


Рис. 3.26. Утворення зв'язуючих σ_{2p_x} , π_{2p_z} , π_{2p_y} та розпушуючих (антизв'язуючих) $\sigma^*_{2p_x}$, $\pi^*_{2p_z}$, $\pi^*_{2p_y}$ МО

а

б

в

г

Рис. 3.27.

Молекулі H_2 відповідає конфігурація (рис. 3.27б): $H_2 (\sigma 1s)^2$. Заповнення електронами зв'язуючої орбіталі призводить зміцнення хімічного зв'язку та зниження енергії системи. Електронні конфігурації, що відповідають He_2^+ или H_2^- ($\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^1$ зображені на рис. 3.27в. У них один електрон заселяє розпушуючу орбіталь $\sigma^* 1s$. Такий йон не є стійким, оскільки електрон на розпушуючій орбіталі послаблює утворення зв'язку. Ще більше зв'язок послаблюється у молекуле He_2 ($\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2$ і це є проявом ефекту розпушення. Утворення молекул, іонів, які мають електрони на розпушуючих орбіталях, завжди енергетично менш вигідно, ніж молекул, іонів які мають електрони виключно на зв'язуючих орбіталях.

У молекулі H_2 порядок (кратність) зв'язку дорівнює 1, у молекулярних йонах H_2^+ і He_2^+ – 0,5. З ростом кількості зв'язуючих електронів на одиницю, порядок зв'язку збільшується на 0,5, а із збільшенням кількості розпушуючих або зниженням кількості зв'язуючих електронів на одиницю – зменшується на 0,5. У молекулі He_2 порядок зв'язку дорівнює нулю – хімічний зв'язок не утворюється.

	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
Порядок зв'язку	0,5	1	0,5	0
Енергія зв'язку, кДж/моль	235,7	435	230	–
Довжина зв'язку, нм	0,106	0,0074	0,108	–

У атомах елементів 2-го періоду на ряду з s - з'являються p -орбіталі і тому стає можливим утворення МО як σ -, так і π -типу. Якщо взаємодія відбувається вздовж осі z , то p_z -орбіталі дають $\sigma_{зв}$ і σ^* молекулярні орбіталі, а p_x - и p_y -атомні орбіталі утворюють по дві $\pi_{зв}$ - і π^* -МО. Виграш у енергії при утворенні π -орбіталі завжди менший, ніж при утворенні σ -орбіталі (рис. 3.28).

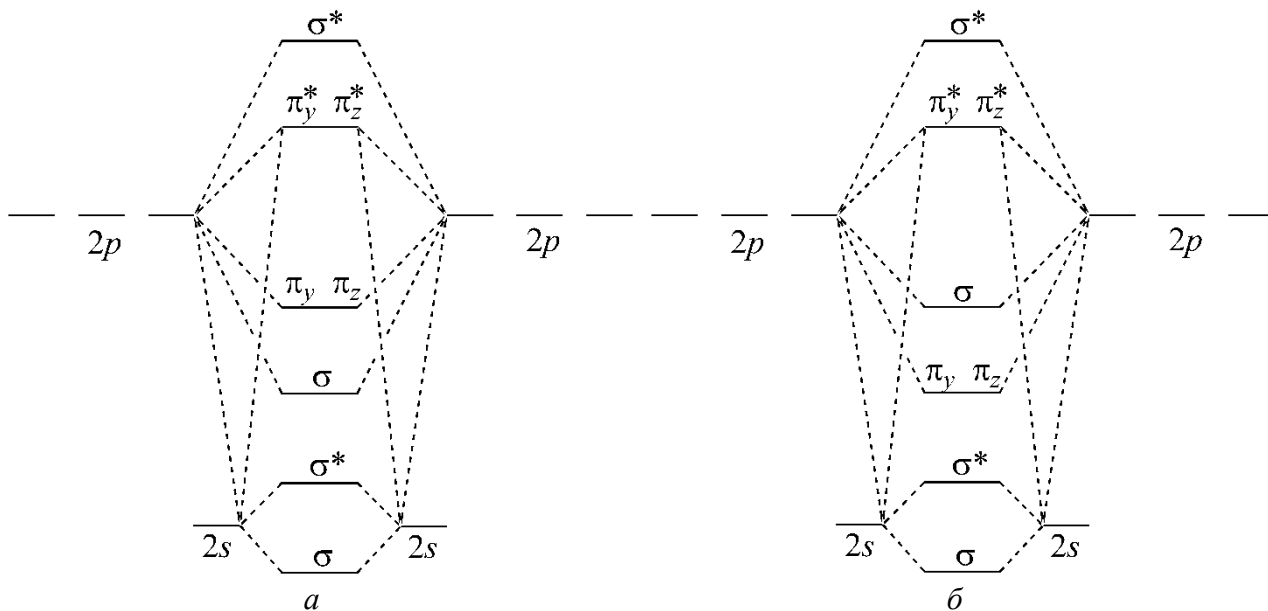


Рис. 3.28. Якісна схема МО гомоядерної двохатомної молекули для елементів II періоду: a – для елементів початку періоду, b – для елементів кінця періоду.

Згідно принципу квантової механіки, хвильові функції АО перекриваються один з одним з утворенням МО, тим легше, чим ближчі значення енергій вони мають. По мірі зростання порядкового номеру елементу в періоді, різниця енергій АО підрівнів p і s зростає. Тому схема енергетичних рівнів МО для елементів кінця періоду (O, F, Ne) має простий вигляд: різниця енергій p - і s -АО досить значна, тому

їх хвильові функції не перекриваються між собою і зв'язуючі МО являють собою парні ($s-s$ або $p-p$) лінійні комбінації:

$$\begin{aligned}\psi(\sigma 2s) &= \psi(2s)_A + \psi(2s)_B \\ \psi(\sigma 2p) &= \psi(2p_x)_A + \psi(2p_x)_B \\ \psi(\pi 2p_y) &= \psi(2p_y)_A + \psi(2p_y)_B \\ \psi(\pi 2p_z) &= \psi(2p_z)_A + \psi(2p_z)_B\end{aligned}$$

Розпушуючим МО відповідають аналогічні комбінації, але з протилежним знаком:

$$\psi(\sigma^* 2s) = \psi(2s)_A - \psi(2s)_B$$

Якщо відмінність енергії p - і s -АО незначна, то їх хвильові функції можуть перекриватися, про що свідчать лінійні комбінації АО $\sigma^* 2s$ та $\sigma 2p$ (рис. , а):

$$\begin{aligned}\psi(\sigma^* 2s) &= c_1\psi(2s)_A - c_1\psi(2s)_B + c_2\psi(2p_x)_A + c_2\psi(2p_x)_B \\ \psi(\sigma 2p) &= c_3\psi(2p_x)_A + c_3\psi(2p_x)_B - c_4\psi(2s)_A - c_4\psi(2s)_B\end{aligned}$$

де $c_2 < c_1$ та $c_4 < c_3$.

Результатом комбінацій є зменшення розпушуючого характеру $\sigma^* 2s$ орбіталі, так і зв'язуючого характеру орбіталі $\sigma 2p$, при цьому енергія $\sigma^* 2s$ знижується, а енергія $\sigma 2p$ орбіталі зростає. Це призводить до зміни порядку розміщення рівней МО: рівень $\sigma 2p$ піднімається вище двічі виродженого $\pi 2p$ -рівня (рис. 3.29, б). Заповнення МО електронами в двохатомних гомоядерних молекулах елементів II періоду відбувається в порядку з принципом побудови (Aufbau) (рис. 3.29а, б).

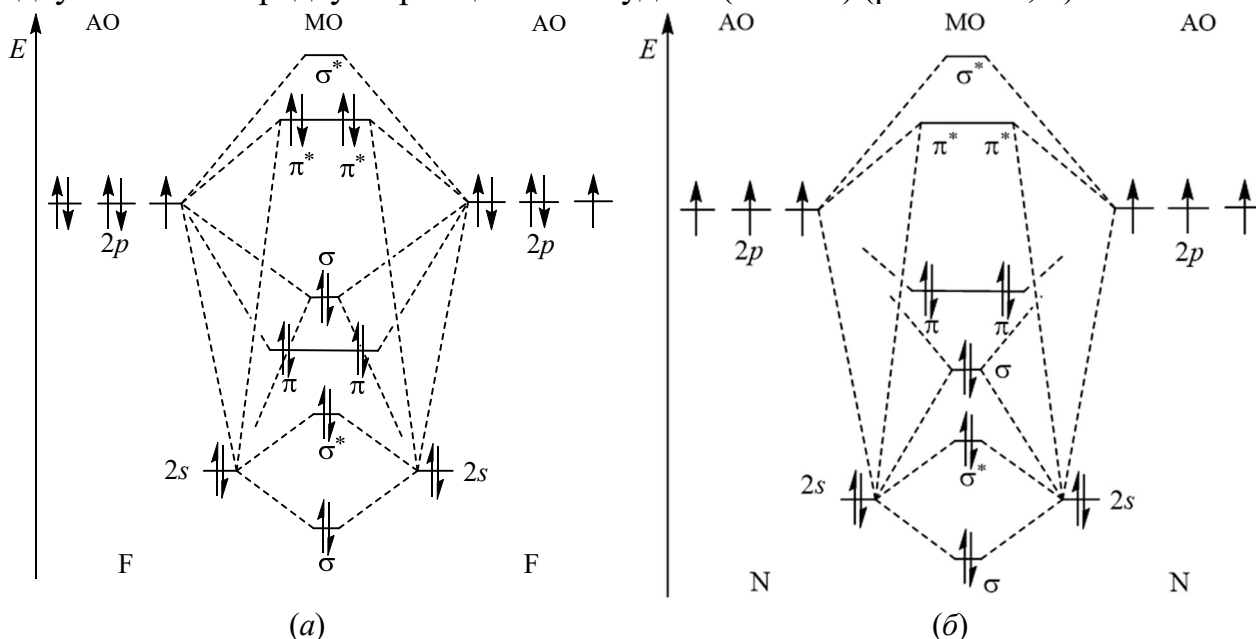


Рис. 3.29. Енергетичні діаграми МО молекул F_2 (а) і N_2 (б) і

На рис. 3.29 представлені енергетичні діаграми МО молекул F_2 і N_2 . Відмінність у положенні $2s$ - і $2p$ -орбіталей атомів N і F зводиться до того, що орбіталі фтору, як більш електронегативного елементу, знаходяться значно нижче по енергії і різниця в енергіях s - і p -орбіталей ΔE_{s-p} у фтору значно більша, ніж у азоту. Внаслідок цього у атома фтору σ -взаємодія $2s$ - і $2p$ -орбіталей практично відсутня. Така взаємодія орбіталей спостерігається лише у молекулах O_2 і F_2 .

Для азоту різниця енергій $2s$ - і $2p$ -орбіталей менша, і в утворенні всіх чотирьох σ -орбіталей (з різним вкладом, тобто коефіцієнтами c_i) приймають участь всі чотири атомні орбіталі, підходящі за симетрією (s і p). У результаті такої взаємодії 2σ -

орбіталь стає більш вигідною, ніж σ_s^* , а 3σ – менш вигідною, ніж σ_p .

Таке положення МО підтверджується методом фотоелектронної спектроскопії (рис. 3.30). Розрахунки показали, що у цих молекулах спостерігається незначна взаємодія внутрішніх $1s$ -орбіталей, тому їх можна вважати *незв'язуючими*, тобто, при утворенні молекули їх енергія не змінюється, а внесок в утворення зв'язку майже дорівнює нулю.

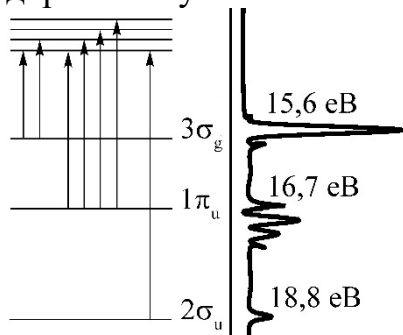


Рис. 3.30. фотоелектронний спектр молекули N₂

Яку інформацію про будову і властивості молекул можна одержати з енергетичних діаграм МО?

Міцність молекул (енергія дисоціації) визначається виграшем енергії при утворенні молекули з атомів та корелюють з величиною кратності (порядку) зв'язку (КЗ). Так, для фтору $KЗ = (8 - 6)/2 = 1$, а для азоту $KЗ = (8 - 2)/2 = 3$. Молекула N₂ значно міцніше F₂ (рис. 3.29).

Міжатомні відстані також корелюють з величиною порядку зв'язку. Наприклад, для молекули O₂ і молекулярного іона O₂⁺ міжатомні відстані становлять 0,121 нм і 0,134 нм, а кратність зв'язку складає відповідно 2 і 1,5.

Магнітні властивості молекул визначаються кількістю неспарених електронів. Якщо молекули і молекулярні іони мають неспарені електрони, то вони парамагнітні, якщо всі електрони спарені, то – діамагнітні.

Енергетичні і спектральні характеристики визначаються енергією МО. Так, потенціал іонізації дорівнює за модулем енергії верхній заповненій молекулярній орбіталі (ВЗМО)². Для N₂ потенціал іонізації вищий, ніж для атому, а у фтору – менший, так як для азоту ВЗМО – це 3σ-зв'язуюча орбіталь, енергія якої менша ніж у АО, а у фтору – π*-орбіталь з енергією, яка має більші значення ніж у АО.

Залежність основних характеристик зв'язку від заселення МО для двохатомних молекул, утворених елементами другого періоду, видно з табл. 3.8:

Таблиця 3.8.

Заселеність МО в молекулах елементів другого періоду і характеристики зв'язку

Тип МО	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂
σ_x^*					
π_y^*, π_z^*					
σ_x^{3B}					
π_y^{3B}, π_z^{3B}					
σ_s^*					
σ_s^{3B}					
Порядок зв'язку	1	0	1	2	3
Довжина зв'язку, нм	0,267	–	0,159	0,131	0,110
Енергія зв'язку, кДж/моль	107	–	288	627	940

² Верхня заповнена молекулярна орбіталь (ВЗМО) часто позначається англійською аббревіатурою – НОМО (highest occupied molecular orbital), нижня вільна молекулярна орбіталь – ЛУМО (lowest unoccupied molecular orbital).

Тип МО	O ₂	F ₂	(Ne ₂)	CN ⁻	CO	NO	NO ⁺
σ_x^*	\square	\square	$\uparrow\downarrow$	\square	\square	\square	\square
π_y^*, π_z^*	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\square \square$	$\square \square$	$\square \uparrow$	$\square \square$
σ_x^{3B}	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
π_y^{3B}, π_z^{3B}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_s^*	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_s^{3B}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок зв'язку	2	1	0	3	3	2.5	3
Довжина звязку, нм	0,121	0,142	–	0,114	0,128	0,115	0,106
Енергія звязку, кДж/моль	494	159	–	940	1069	678	1048

Цінність методу МО ЛКАО може бути продемонстрована на прикладі двоатомних молекул, які утворені однаковими атомами 2-го періоду.

Молекула Li₂. Точний запис конфігурації в генетичній формі Li₂ $[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2]$. Перші чотири електрони, із шести, розміщені на внутрішніх $\sigma 1s$ -орбіталах, які утворені з АО K -шару ($1s$ -орбіталей атомів літію). Їх розміщення подібне розміщенню у молекулі Ne₂ (рис. 3.27z), коли однакова кількість електронів займають $\sigma 1s$ - і $\sigma^* 1s$ -МО і хімічний зв'язок не утворюється. Можна вважати, що ці МО не вносять вкладу в енергію зв'язку молекули, і електрони, які знаходяться на цих орбіталах, зберігають у молекулі характер атомних K -електронів, які належать попарно відповідним ядрам (K -каркас). Цьому відповідає запис конфігурації як Li₂ $[KK^3(\sigma 2s)^2]$. З даної формули видно, що зв'язок обумовлений парою електронів, які розміщені на зв'язуючій $\sigma 2s$ -орбіталі. Молекула Li₂ діамагнітна.

У традиційному уявленні одинарний ковалентний зв'язок утворюється парою електронів. У методі МО такий зв'язок зіставляється з надлишковою парою зв'язуючих електронів, як у молекулі Li₂. З цієї точки зору зв'язок у Li₂ – одинарний, такий як і у H₂. Енергія дисоціації $D_0(\text{Li}_2) = 1,026$ еВ набагато менша енергії дисоціації молекули водню, а міжядерна відстань досить велика $r_e(\text{Li}_2) = 0,2672$ нм). Цей факт пояснюється наявністю у Li₂ каркасу K -електронів, який екранує невеликий сумарний заряд ядер від електронів на $\sigma 2s$ -МО, взаємним відштовхуванням електронів каркасу і їх відштовхуванням від електронів зв'язуючої $\sigma 2s$ -МО. Останнє відштовхування є досить суттєвим.

Молекула Be₂. $[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2]$. У даному випадку, як і у молекулі Ne₂, однакова кількість електронів на зв'язуючих і розпушуючих орбіталах. Зв'язок, у цьому випадку, не повинен утворюватися. І дійсно, експериментально не підтверджено існування молекули Be₂.

Молекула B₂. $[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^2]$. У молекулі B₂ на 2 електрони більше, ніж у гіпотетичній молекулі Be₂ і вони заселяють π -орбіталі. Оскільки π -орбіталі двічі вироджені ($\pi_x = \pi_y$ -орбіталі мають рівну енергію), то згідно правила Гунда, електрони розміщуються по одному на $\pi_x = \pi_y$ -орбіталах так, щоб спін системи

³ $KK = (\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$

набував максимального значення ($S = 1$). Максимальне значення спіну для вироджених орбіталей вказує на найбільш стабільний терм. Якщо вважати радикалом молекулу або атом, які мають неспарений електрон, то молекула B_2 є прикладом бірадикалу. Надлишок, у 2 зв'язуючі електрона дозволяє розглядати зв'язок молекули B_2 як одинарний. Доказом є енергія дисоціації $D_0 = 2,9$ еВ та r_e (0,159 нм).

Молекула C_2 . $[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4]$. Зв'язуючі π -орбіталі повністю заповнені. Молекула діамантна. Надлишок у дві пари зв'язуючих електронів відповідає подвійному зв'язку, що, в свою чергу, призводить до зміцнення зв'язку в порівнянні з молекулою B_2 . Подвійний зв'язок у молекулі C_2 характеризує висока енергія дисоціації $D_0 = 6,24$ еВ і мала $r_e = 0,12422$ нм.

Молекула N_2 . $[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\sigma 2p_z)^2]$. Усі 14 електронів молекули азоту спарені, тому молекула діамантна, наявність шести електронів обумовлює утворення потрійного зв'язку. Тому молекула N_2 найбільш стабільна серед усіх гомонуклеарних двохатомних молекул: $D_0 = 9,759$ еВ і $r_e = 0,108758$ нм. Потрійний зв'язок у молекулі азоту утворений трьома парами електронів, які займають МО різної симетрії: σ -типу (одна пара) та π -типу (дві пари). Його можна умовно розглядати як накладання нерівноцінних одного σ - і двох π -зв'язків. Сумарна електронна хмаринка має циліндричну симетрію. Висока стабільність молекули обумовлена не лише наявністю потрійного зв'язку, але і великою відстанню між вищою та нижчою вільними орбіталями, і збудженням молекули, яке послаблює зв'язок та потребує великих енергетичних затрат.

Молекулярний іон N_2^+ . $[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\sigma 2p_z)^1]$. Видалення одного електрона із σ -орбіталі молекули азоту призводить до утворення молекули N_2^+ (іон-радикалу). Зменшення числа зв'язуючих електронів знижує міцність хімічного зв'язку у порівнянні з молекулою азоту: $D_0 = 8,733$ еВ і $r_e = 0,1118$ нм.

При переході до молекул з більш високим зарядом ядер змінюється взаємне розташування енергетичних рівнів $\pi 2p_x = \pi 2p_y$ і $\sigma 2p_z$.

Молекула O_2 . $[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x - \pi^* 2p_y)^2]$. Останні два з 16 електронів, згідно правила Гунда, розміщені по одному на кожній з вироджених розпушуючих $\pi^* 2p_x$ - і $\pi^* 2p_y$ -орбіталей.

Молекула O_2 – бірадикал. Наявність двох неспарених електронів у молекулі обумовлює її парамагнетизм. У молекулі O_2 надлишок зв'язуючих електронів складає лише дві пари, тому подвійний зв'язок повинен бути менш міцний, ніж потрійний зв'язок молекули N_2 . Енергія дисоціації молекули O_2 $D_0 = 5,116$ еВ і $r_e = 0,1207$ нм відповідають уявленням про подвійний зв'язок: два зв'язки σ і π , які є нерівноцінними, оскільки відрізняються симетрією МО.

Молекулярний іон O_2^+ . $[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x - \pi^* 2p_y)^1]$. Іон-радикал O_2^+ утворюється при видаленні одного електрона з молекули O_2 . При цьому число електронів на розпушуючих орбіталях зменшується, тому іон O_2^+ міцніше молекули O_2 : $D_0 = 6,657$ еВ і $r_e = 0,11227$ нм.

Молекулярний іон O_2^- . $[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x - \pi^* 2p_y)^3]$. Іон-радикал O_2^- утворюється при приєднанні електрона до молекули O_2 . Електрон займає π^* -орбіталь. Як результат іон O_2^- стає менш стабільним, ніж молекула

⁴ Спорідненість до електрону у $O_2 = 0,87$ еВ.

O₂, енергія дисоціації знижується, а міжядерна відстань збільшується: $D_0 = 4,08$ еВ і $r_e = 0,126$ нм. Формально кратність зв'язку у O₂⁻ становить $3/2$.

Молекулярний іон O₂²⁻. $[KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4 (\pi^* 2p_x - \pi^* 2p_y)^4]$. У іоні надлишок зв'язуючих електронів зменшився до однієї пари. Одинарний σ -зв'язок характеризується ще меншою енергією дисоціації та більшим міжядерним простором: $r_e = 0,149$ нм.

Молекула F₂. $[KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4 (\pi^* 2p_x - \pi^* 2p_y)^4]$. Надлишок зв'язуючих електронів утворює одну пару, і уявлення про одинарний зв'язок узгоджується з невисокою енергією дисоціації: $D_0 = 1,604$ еВ і $r_e = 0,14177$ нм. Відсутність неспарених електронів обумовлює діаманетизм молекули F₂.

Молекулярний іон F₂⁺. $[KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4 (\pi^* 2p_x - \pi^* 2p_y)^3]$. Видалення одного електрону з розпушуючої π^* -МО стабілізує електронну структуру молекули F₂. Формально кратність зв'язку у іоні становить 1,5 і він характеризується більшими значеннями енергії дисоціації, ніж молекула F₂ і має трохи меншу міжядерну відстань: $D_0 = 3,22$ еВ і $r_e = 0,136$ нм.

Система Ne₂. $[KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi^* 2p_x - \pi^* 2p_y)^4 (\sigma^* 2p_z)^2]$. Два атоми Ne в основному стані не утворюють молекулу Ne₂, оскільки число зв'язуючих і розпушуючих електронів однакове.

Для елементів інших періодів можна використовувати енергетичні діаграми, які аналогічні до розглянутих молекул елементів другого періоду. Наприклад, галогени Cl₂, Br₂ і I₂ мають електронну формулу, що відповідає F₂:

$$(\sigma ns)^2 (\sigma^* ns)^2 (\pi np)^4 (\sigma np)^2 (\pi^* np_x)^2 (\pi^* np_z)^2$$

де n – номер періоду. Порядок зв'язку дорівнює 1. Із зростанням порядкового номеру довжина зростає, а енергія зменшується (див. розд. 3.5.2).

3.10.2. Гетероядерні двохатомні молекули.

Найважливіша відміна взаємодіючих гетероядерних двохатомних молекул від гомоядерних в різних енергіях атомних орбіталей:

$$\psi = c_A \cdot \psi(A) + c_B \cdot \psi(B) + \dots, c_A \neq c_B.$$

Утворення МО у таких молекулах підкоряється наступним правилам:

- при перекриванні АО у гетероядерних молекулах енергія нижча, ніж у гомоядерних. Це виражено тим менше, чим більша різниця ΔE взаємодіючих АО.
- Основний вклад у зв'язуючу орбіталь дає більш електронегативний атом.
- Вклад у розпушуючу орбіталь відбувається за рахунок менш електронегативного атому.

Якщо, В більш електронегативний елемент, ніж А, то зв'язуюча МО має вигляд:

$$\psi = c_A \cdot \psi(A) + c_B \cdot \psi(B), c_B^2 > c_A^2$$

Внесок атому В більший, ніж А, тому ймовірність перебування електрону на такій орбіталі енергетично вигідна біля атому В. Розпушуюча орбіталь має вигляд:

$$\psi^* = c_A \cdot \psi(A) - c_B \cdot \psi(B), c_A^2 > c_B^2$$

У цьому випадку, більший внесок у ψ^* має атом А, оскільки перебування електрону на розпушуючій МО є енергетично не вигідно, тому він розміщений ближче до атому А (рис. 3.31).

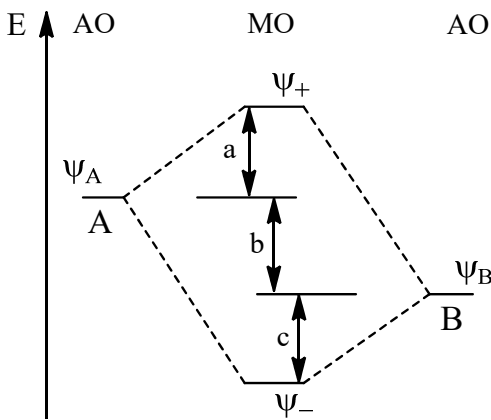


Рис. 3.31. Енергетична діаграма МО для гетероядерної молекули

Як приклад, розглянемо дві молекули, які містять атом Гідрогену (LiH і HF), і дві молекули CO та NO, які утворені атомами елементів 2-го періоду. У молекулах HF і LiH можуть взаємодіяти $1s$ -орбіталь Н, $2s$ - і $2p$ -орбіталь Li або F, а за симетрією – $1s$ -орбіталь Н і $2s$ - і $2p_z$ -орбітали Li або F. При взаємодії трьох АО (Н $1s$ орбіталей з $2s$ і $2p$ орбіталами F) утворюється три σ -МО:

$$\psi = c_1 \cdot \psi(1s)_H + c_2 \cdot \psi(2s)_F + c_3 \cdot \psi(2p_x)_F$$

Одна з цих орбіталей є зв'язуючою ($c_2^2 \gg c_1^2$,

$c_3^2 \gg c_1^2$, $c_2^2 > c_3^2$), друга практично незв'язуюча, тобто не дає, а ні виграшу, а ні програшу в енергії в порівнянні з атомними орбіталами, а третя – розпушуюча ($c_2^2 < c_1^2$, $c_3^2 < c_1^2$).

Орбітали p_x і p_y не мають рівноцінних за енергією і симетрією АО Гідрогену і тому не взаємодіють з АО Н і залишаються незв'язуючими, двічі виродженими, що мають π -симетрію. Розподіл МО за енергією залежить від енергії АО.

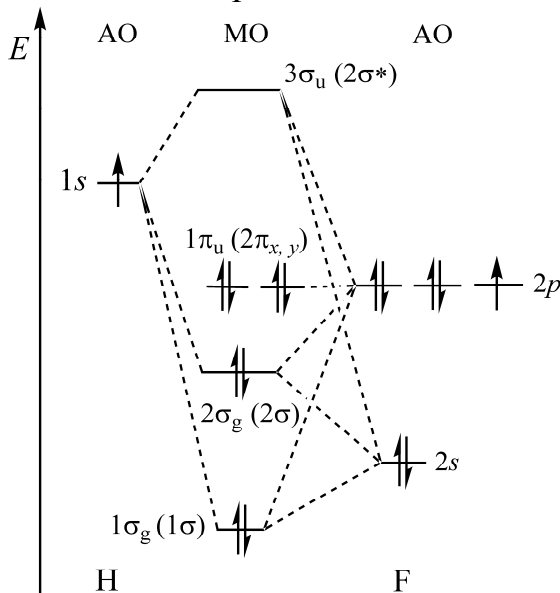


Рис. 3.32. Енергетична діаграма МО молекули HF

У результаті цього електрони локалізовані біля атому водню – молекула полярна (атом Н має частковий негативний заряд). У молекулі HF зв'язуюча 2σ -орбіталь локалізована біля атому фтору, який набуває негативного заряду (рис. 3.32). На енергетичній діаграмі застосована спектроскопічна система позначень, згідно якої всі рівні орбіталей однакової симетрії нумерують цифрами у порядку зростання їх енергії. Індекси показують кратний (g від *gerade*) або не кратний (u – *ungerade*) характер МО відносно центру симетрії.

Зв'язуюча орбіталь $1\sigma_g$ відповідає $2s$ орбіталі атому F та за значенням енергії розміщена нижче вихідної АО. Розпушуюча 3σ -МО відповідає $1s$ атому Н та розміщена вище вихідних АО. Орбіталь $2\sigma_g$ розміщена біля рівня $2p$ атому F і за своїми властивостями наближена до незв'язуючої. Різниця в енергіях становить $E_{1s}(H) = -13,6$ еВ, $E_{2s}(F) = -40$ еВ, $E_{2p}(F) = -17,4$ еВ. Електрони на цій орбіталі перебувають у полі дії атому Флуору по інший бік від атому Гідрогену і дає невеликий внесок у зв'язування. Відповідні енергетичні діаграми зображені на рис. 3.32, з якого слідує, що кратність зв'язку дорівнює одиниці.

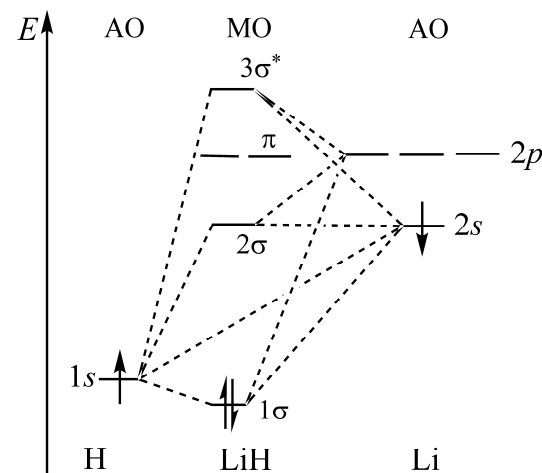


Рис. 3.33. Енергетична діаграма МО молекули LiH

Основний вклад в утворення хімічного зв'язку мають два електрони на $1\sigma_g$ орбіталі.

Інші 6 електронів розміщені на $2\sigma_g$ і дві $1\pi_u$ МО, які зв'язані з атомом Флуору і, за своєю природою, є незв'язуючими. Таким чином, порядок зв'язку є близьким до одиниці. Молекулі HF відповідає електронна формула $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4$.

У випадку молекули літій гідриду (яка присутня у газовій фазі) незв'язуючою є 2σ -орбіталь, а зв'язуюча орбіталь знаходиться за енергією ближче до орбіталі H, і в її утворенні великий внесок вносить АО Гідрогену (рис. 3.33).

Розглянемо схему утворення МО для молекул CO (рис. 3.34) та NO (рис. 3.35). Молекула CO ізоелектронна N_2 – 8 МО містять $4 + 6 = 10$ електронів. АО Оксигену, як більше електронегативного елемента, на діаграмі розміщені нижче, ніж АО Карбону. Таке зміщення рівнів створює умови для взаємодії різних АО з утворенням

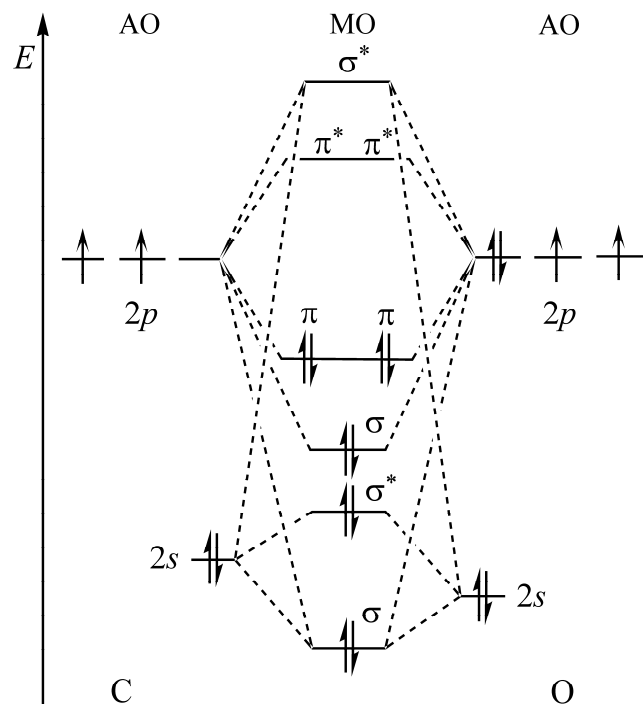


Рис. 4.10. Енергетична діаграма МО молекули CO

σ -МО. МО CO σ -симетрії утворюються при комбінації наступних АО: $2s_C, 2s_O, 2p_x_C, 2p_x_O$:

$$\psi(1\sigma) = c_1\psi(2s)_O + c_2\psi(2p_x)_O + c_3\psi(2s)_C$$

$$\psi(2\sigma) = c_4\psi(2s)_C - c_5\psi(2s)_O + c_6\psi(2p_x)_O$$

$$\psi(3\sigma) = c_7\psi(2p_x)_C + c_8\psi(2p_x)_O - c_9\psi(2s)_C$$

$$\psi^*(4\sigma) = c_{10}\psi(2p_x)_C - c_{11}\psi(2p_x)_O$$

З чотирьох утворених σ -МО найменший запас енергії має зв'язуюча 1σ , а найвищий – розпушуюча 4σ . Орбіталі 2σ і 3σ , згідно лінійних комбінацій, за своїм характером не можуть бути виключно зв'язуючими або виключно розпушуючими. Якщо порівнювати будову молекули CO з молекулою N_2 , то орбіталь 2σ втрачає розпушуючий, а орбіталь 3σ зв'язуючий характер.

Згідно умов симетрії π -МО можуть утворювати наступні комбінації АО:

$$\psi(1\pi_y) = c_{12}\psi(2p_y)_C + c_{13}\psi(2p_y)_O$$

$$\psi(1\pi_z) = c_{14}\psi(2p_z)_C + c_{15}\psi(2p_z)_O$$

$$\psi^*(2\pi_y) = c_{16}\psi(2p_y)_C - c_{17}\psi(2p_y)_O$$

$$\psi^*(2\pi_z) = c_{18}\psi(2p_z)_C - c_{19}\psi(2p_z)_O$$

Перші дві МО ($\pi 2p$) – зв'язуючі, оскільки подібні за симетрією щодо осі зв'язку та мають однакову енергію, і утворюють двічі вироджений рівень 1π , що має меншу енергію, ніж вихідні АО. Дві останні МО ($\pi^* 2p$) на виродженому рівні 2π є виключно розпушуючі.

Молекулі CO відповідає електронна формула $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$. Енергія зв'язку дорівнює 1069 кДж/моль. Порядок зв'язку в молекулі CO дорівнює трьом: три зв'язуючих МО (одна 1σ і дві 1π) заселено трьома електронними парами. Розпушуючі орбіталі рівнів 2π і 4σ незаповнені.

Експериментальні дані про полярності молекули дещо підтверджують цей висновок. Різниця електронегативностей Карбону та Оксигену велика, дипольний момент молекули CO малий (0,1 D), оскільки негативний полюс диполя зміщений до

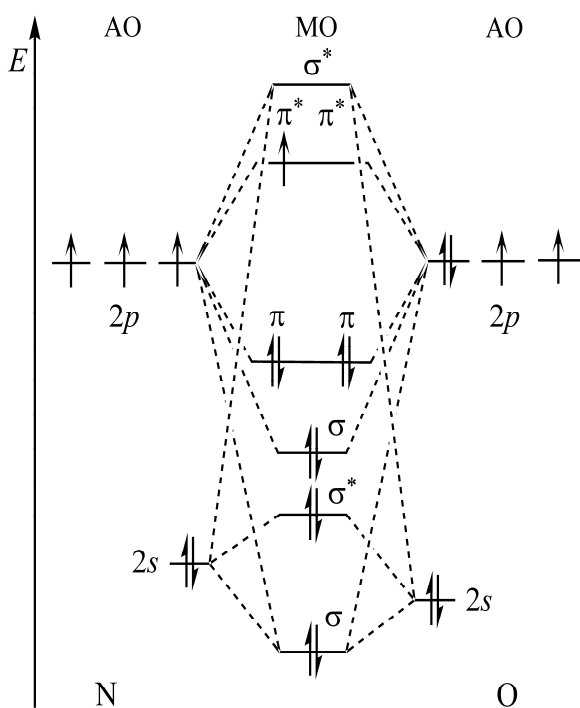


Рис. 3.35. Енергетична діаграма NO

атому Карбону. Тобто, незважаючи на зміщення електронів на зв'язуючих орбіталях в бік більш електронегативного атому Оксигену (зв'язуючі орбіталі за характером переважно оксигенні), переважає компенсуючий ефект неподіленої пари на незв'язуючій орбіталі атому Карбону.

Діаграма молекулярних орбіталей молекули NO наведена на рис. 3.35. Енергія p -орбіталей O і N майже однакова, а різниця ΔE_{s-p} у атома кисню значно більша. Тому в утворенні σ -орбіталей приймають участь всі орбіталі, які схожі за симетрією ($2s$ і $2p$), як і у випадку молекули азоту. АО π -симетрії (p_x, p_y) утворюють по дві π -зв'язуючі і π -розпушуючі МО. Як видно на схемі, у молекули NO є один неспарений електрон на $2\pi^*$ -орбіталі. Тому:

– така молекула повинна легко втрачати один електрон з утворенням іону NO^+ , оскільки це призводить до збільшення кратності зв'язку з 2,5 до 3 і, відповідно, до збільшення міцності молекули (йону). Експериментально встановлено, що $D_0(\text{NO}) = 631,6$ кДж/моль, $D_0(\text{NO}^+) = 1046$ кДж/моль;

– молекула NO є вільним радикалом і повинна легко вступати у реакції, які відбуваються за радикальним механізмом;

– молекула NO може легко димеризуватися, але утворений димер нестійкий, оскільки електрони знаходяться на розпушуючих орбіталях.

Таки чином, за допомогою методу молекулярних орбіталей можна передбачити властивості молекул.

3.10.3 Багатоатомні молекули

Для багатоатомних молекул МО утворюються із АО центрального атому та групових кінцевих атомів (лігандів). Таку молекулярну орбіталь можна одержати лінійною комбінацією всіх АО, які перекриваються з утворення МО даної симетрії. Як приклад, розглянемо будову молекул BeH_2 та CH_4 .

Трьохатомна молекула BeH_2 має лінійну форму. Шість МО BeH_2 утворені комбінацією чотирьох АО Берилію: $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ і $1s$ -АО двох атомів Гідрогену. s -Орбіталі кінцевих атомів Гідрогену комбінуються в дві групові орбіталі з однаковими та протилежними знаками хвильової функції:

$$\psi_1 = \psi(1s)_A + \psi(1s)_B$$

$$\psi_2 = \psi(1s)_A - \psi(1s)_B$$

Орбіталі центрального атому здатні до комбінацій з АО групових атомів з утворенням зв'язуючих трьохцентрових МО:

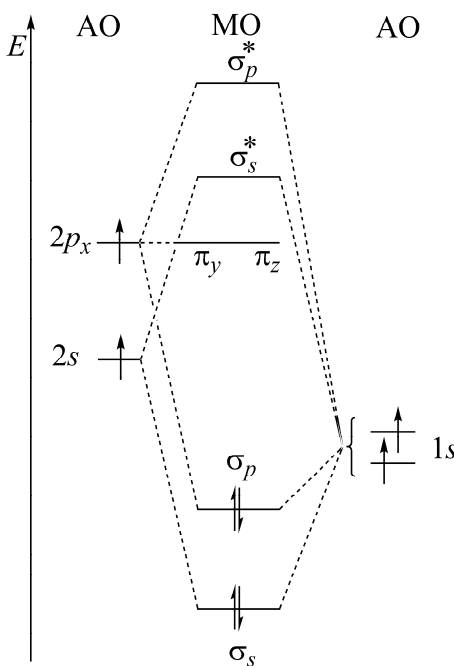


Рис. 3.36. Енергетична діаграма МО молекули BeH₂

$$\sigma_s = \psi(\text{Be}2s) + \psi_1$$

$$\sigma_{px} = \psi(\text{Be}2p_x) + \psi_2$$

Такі ж комбінації, але з протилежним знаком утворюють розпушуючі МО:

$$\sigma_s^* = \psi(\text{Be}2s) - \psi_1$$

$$\sigma_{px}^* = \psi(\text{Be}2p_x) - \psi_2$$

Для лінійної багатоатомної молекули симетрію МО позначають за допомогою символів σ , π , δ , які застосовують і для двохатомних молекул.

Згідно умов симетрії орбіталі Be $2p_y$ і $2p_z$ не перекриваються з груповими орбіталями атомів Гідрогену і переходять у молекулу BeH₂ у незмінному вигляді, як незв'язуючі одноцентрові π -МО (рис. 3.36)⁵. Електронна конфігурація молекули BeH₂: $(\sigma_s)^2(\sigma_{px})^2$. Чотири валентні електрони заселяють дві зв'язуючі МО. Відмінність енергії двох зв'язуючих МО не означає, що зв'язки у молекулі Н–Ве–Н нерівноцінні. Молекулярна орбіталь охоплює всі атоми, що входять до

складу молекули. Делокалізований зв'язок, що утворює електронна пара на багатоцентровій зв'язуючій орбіталі, утримує всю молекулу, тому обидва зв'язки у молекулі рівноцінні, мають однакову енергію та симетрію.

Чотирьохатомна молекула CH₄ має форму тетраедра (рис. 3.36). Вісім молекулярних орбіталей молекули CH₄ утворені комбінацією чотирьох АО Карбону: одна $2s$ - і три $2p$ -орбіталі і $1s$ -орбіталі чотирьох атомів Гідрогену. s -Орбіталі кінцевих атомів Гідрогену комбінуються в дві групові орбіталі з однаковими та протилежними знаками хвильової функції:

$$\psi_1 = \psi(\text{H}1s)_A + \psi(\text{H}1s)_B + \psi(\text{H}1s)_C + \psi(\text{H}1s)_D$$

$$\psi_2 = \psi(\text{H}1s)_A + \psi(\text{H}1s)_B - \psi(\text{H}1s)_C - \psi(\text{H}1s)_D$$

Орбіталі атому Карбону комбінуються з АО групових атомів з утворенням зв'язуючих МО:

$$\sigma_s = \psi(\text{C}2s) + \psi_1$$

$$\sigma_{pz} = \psi(\text{C}2p_z) + \psi_2$$

Такі ж комбінації, але з протилежним знаком утворюють розпушуючі МО:

$$\sigma_s^* = \psi(\text{C}2s) - \psi_1$$

$$\sigma_{pz}^* = \psi(\text{C}2p_z) - \psi_2$$

Утворені п'ятицентрові орбіталі охоплюють всі п'ять взаємодіючих атомів, які позначають σ (у деяких випадках і π), оскільки вони у повній мірі відображають симетрію перекривання АО взаємодіючих атомів.

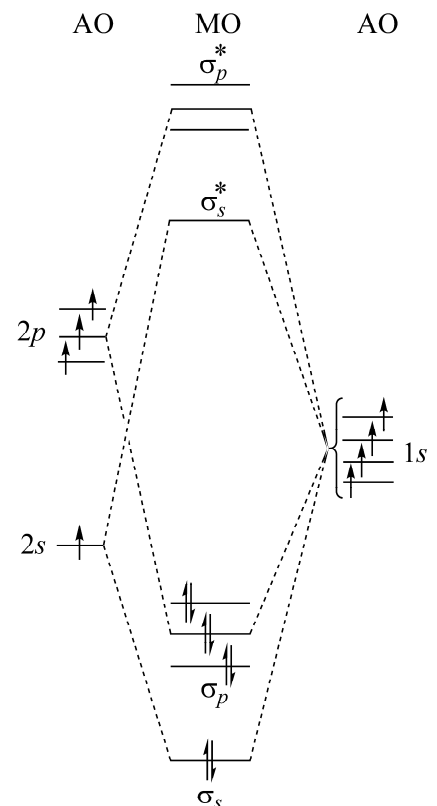


Рис. 3.36. Енергетична діаграма МО молекули CH₄

⁵ Фігурна дужка біля двох АО Гідрогену показує, що енергії їх рівноцінні

Ще дві пари МО утворюються при комбінації $C2p_x$ і $C2p_y$ орбіталей з $1s$ -орбіталами чотирьох атомів Гідрогену:

$$\begin{aligned}\sigma_{px} &= \psi(C2p_x) + \psi_3 \\ \sigma_{px}^* &= \psi(C2p_x) - \psi_3 \\ \sigma_{py} &= \psi(C2p_y) + \psi_4 \\ \sigma_{py}^* &= \psi(C2p_y) - \psi_4\end{aligned}$$

де:

$$\begin{aligned}\psi_3 &= \psi(H1s)_A - \psi(H1s)_B + \psi(H1s)_C - \psi(H1s)_D \\ \psi_4 &= \psi(H1s)_A - \psi(H1s)_B - \psi(H1s)_C + \psi(H1s)_D\end{aligned}$$

Характер перекривання $2p_x$, $2p_y$ і $2p_z$ з АО атомів Н – однаковий, тому утворені, тричі вироджені рівні σ_p і σ_p^* МО, мають рівну енергію.

З енергетичної діаграми МО молекули CH_4 (рис. 3.36) видно, що зв'язуючі орбіталі містять чотири електронні пари – одна на невиродженому і три на тричі виродженому рівнях. Слід відмітити деяку невідповідність у описі утворення зв'язків згідно МВЗ і ММО. Так, метод ВЗ описує утворення чотирьох однакових sp^3 -гібридних орбіталей, а згідно методу МО утворені орбіталі відрізняються, оскільки перебувають на різних енергетичних рівнях. Підтвердженням цьому є дані фотоелектронної спектроскопії. Відмінність енергії МО не означає спотворення симетрії молекули, оскільки кожна з МО – п'ятицентрова і сама по собі має симетрію тетраедра. Для багатоцентрових МО поняття окремого зв'язку між парою атомів неприпустимо.

Подібну тетраедричну будову МО мають NH_4^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- .

3.10.4. Електрондефіцитні і електроннадлишкові молекули.

Ідея багатоцентрової орбіталі, що характерна для методу МО, дозволяє пояснити можливість утворення електрондефіцитних молекул типу боранів B_2H_6 і електроннадлишкових молекул, наприклад фторидів ксенону XeF_2 . На рис. 3.37, б показана енергетична діаграма МО для фрагменту В–Н–В.

Будова боранів не схожа на будову інших гідридів. Для утворення звичайних хімічних зв'язків необхідно як мінімум два електрони. Однак у жодного з диборанів немає кількості електронів, достатньої для утворення двоцентрових зв'язків. Для пояснення механізму утворення зв'язків В–Н–В у B_2H_6 використовують уявлення про двохелектронні трицентрові зв'язки.

У молекулі диборану B_2H_6 вісім атомів сумарно утворюють $2 \times 4 + 6 \times 1 = 14$ валентних АО, з яких можна побудувати 14 МО. Половина из них – зв'язуючі або частини цієї половини – незв'язуючі. Цієї кількості МО достатньо для розподілу 12 ($2 \times 3 + 6 \times 1$) валентних електронів.

Дещо по іншому можна пояснити утворення зв'язку при описі фрагменту В–Н–В молекули диборану. При комбінації трьох АО утворюється три МО, із яких найнижча за енергією – зв'язуюча, яка містить одну електронну пару, яка і реалізує

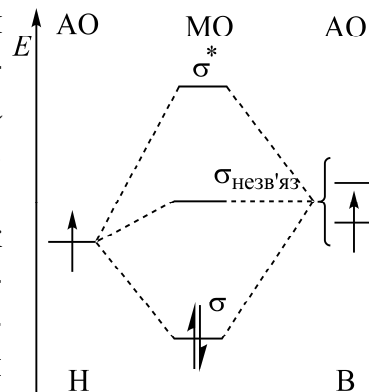


Рис. 3.37. Фрагмент енергетичної діаграми МО лінійної молекули B_2H_6 ; значком "}" позначені групові орбіталі крайніх атомів

трьохцентровий двоелектронний зв'язок ($3s, 2e$). Друга електронна пара не приводить до зміцнення зв'язку в фрагменті Н–В–Н, тому друга за енергією МО, що розміщена між нижньою зв'язуючою і верхньою розпушуючою орбіталями є незв'язуючою.

Електроннадлишковими називають частинки, у яких електронів більше, ніж необхідно для утворення двоелектронних, двоцентрових зв'язків (МВЗ). Наприклад, у молекулі XeF_2 атом ксенону має 8 валентних електронів, а атоми фтору по 7. Діаграма МО такої молекули представлена на рис. 3.38. На діаграмі видно, що між трьома атомами утворюються делокалізовані молекулярні орбіталі. Але на них знаходиться 4 електрона, що в свою чергу відповідає *трьохцентровому чотирьохелектронному зв'язку* ($3s, 4e$).

Як видно з рисунка, обидві частинки є стійкими, оскільки електрони розміщені на зв'язуючій орбіталі у випадку $3s, 2e$ -зв'язку і на зв'язуючій і розпушуючій у випадку $3s, 4e$ -зв'язку.

За допомогою ММО можна пояснити *гіпервалентність* – утворення хімічного зв'язку більш ніж восьмома електронами. Розширення октету, згідно МВЗ, пояснюється участю d -орбіталей. Наприклад, вважають, що атом Сульфуру в молекулі SF_6 утворює шість σ -зв'язків с атомами Флуору. Ці зв'язки утворюються при перекриванні шести sp^3d^2 -гібридизованих АО центрального атому.

Згідно розрахунків метода МО, гіпервалентність Сульфуру в SF_6 не пов'язана з участю d -орбіталей. При перекриванні однієї $3s$ - і трьох $3p$ -АО атома Сульфуру та шести $2p$ -АО атомів Флуору утворюється 10 МО: чотири – зв'язуючі, чотири – розпушуючі, інші дві – незв'язуючі. Із 12 валентних електронів (6 атома Сульфуру і 6 від шести одноелектронних p -АО атомів Флуору) вісім заселяють зв'язуючі МО і чотири – незв'язуючі. Цього достатньо для зв'язування в молекулі SF_6 , при цьому порядок зв'язку S–F дорівнює $2/3$. Отже, явище гіпервалентності не залежить від участі d -АО, хоча і не виключає цього. Наприклад, відомі сполуки В і С (елементів другого періоду атоми яких не мають d -електронів) – карборани, карбіди, металічні кластери тощо – виявляють валентність, що дорівнює п'яти або шести.

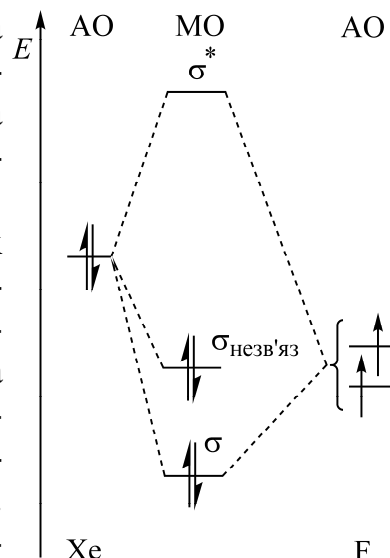


Рис. 3.38. Фрагмент енергетичної діаграми МО лінійної молекули XeF_2 ; "}" – групові орбіталі крайніх атомів

3.11. Йонний зв'язок

Взаємодія атомів, які мають велику різницю електронегативностей, призводить до утворення хімічного зв'язку з великим ступенем полярності. При цьому атоми більш електронегативних елементів набувають стійкого (завершеного) зовнішнього електронного рівня до октету шляхом приєднання електронів від атомів менш електронегативних елементів, у яких унаслідок цього передзовнішній рівень стає зовнішнім. Електронні рівні йонів, котрі утворилися, можуть мати однакову електронну будову. Наприклад, для молекули NaF ефективні заряди на атомах Натрію та Флуору мають значення $+0,84$ і $-0,84$ та однакову електронну структуру: $(\text{Ne}) 2s^2 2p^6$ – таку ж, як і в атомів Ne. Тоді кажуть, що ці частинки (Na^+ , F^- , Ne) *ізоелектронні*:

Згідно законів електростатики між протилежно зарядженими йонами діють сили притягання Кулона та відштовхування Борна. Сили притягання зростають при наближенні йонів. Характер такої взаємодії, в залежності від відстані між йонами r_{ab} , описується потенційною кривою (рис. 3.39). Електричне поле рівномірно розподілено у просторі, тому взаємодія двох йонів один з одним не може повністю компенсувати їх поля. Але таке наближення може відбуватися лише до певної межі, тобто до рівноважного стану. Це призводить до утворення твердих речовин, структурними одиницями яких є йони – йонні кристали. Електростатична модель молекули дозволяє розрахувати енергію кристалічної ґратки. Сили відштовхування проявляються лише на дуже близьких відстанях. Відповідно рівняння для потенційної енергії має вигляд:

$$E_n = E_{\text{відш}} - E_{\text{пр}}.$$

$E_{\text{відш}}$ – енергія кулонівського відштовхування; $E_{\text{пр}}$ – енергія кулонівського притягання. Сили відштовхування проявляються на коротких відстанях. Згідно Борна, енергія відштовхування набуває значення:

$$E_{\text{відш}} = \frac{B}{r_{ab}^n}, \quad (3.4)$$

де r_{ab} – відстань між йонами a і b , n – показник степеня, числове значення якого наближається до 9.

Коефіцієнт B пов'язує мінімальну потенціальну енергію системи з певною рівноважною відстанню r_0 :

$$B = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{n}. \quad (3.5)$$

Підставляючи значення B у рівняння (3.4), одержимо:

$$E_{\text{відш}} = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{n r_0^n}.$$

Рівняння для потенційної енергії в стані рівноваги набуває вигляду:

$$E_{\text{п}} = -\frac{e^2}{r_0} + \frac{e^2 r_0^{n-1}}{n r_0^n} = -\frac{e^2}{r_0} + \frac{e^2}{n r_0},$$

або

$$E_{\text{п}} = \left(-\frac{e^2}{r_0} \right) \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (3.6)$$

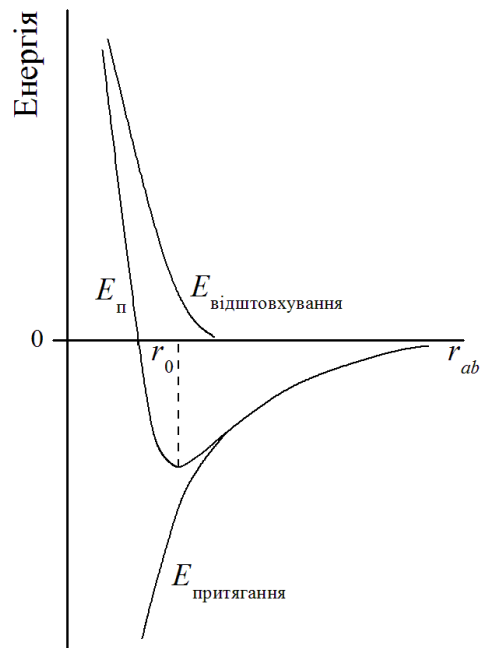


Рис. 3.39. Потенціальна енергія утворення йонного зв'язку як функції відстані між окремими йонами a і b

Щоб встановити енергію кристалу в цілому необхідно рівняння (3.6) помножити на загальну кількість йонів, які є в кристалі, та врахувати сили притягання і відштовхування вищого порядку, тобто ті сили, які є результатом дії на даний йон сусідніх йонів від другої, третьої, четвертої тощо координаційних сфер кристала. Найпростіше встановити перший чинник. Для цього використовують кристал, що містить по одному молу йонів кожного типу. Другий чинник враховують за допомогою структурного коефіцієнта A (стала Маделунга), що характеризує особливості будови йонних кристалів – кулонівське притягання та відштовхування між йонами у ґратці. Коефіцієнт A для кожного типу йонних кристалів має своє значення.

Наприклад, для NaCl (рис. 3.40) константа Маделунга обчислюється наступним чином. Відстань між сусідніми йонами Na^+ та Cl^- дорівнює сумі йонних радіусів r . У першій координаційній сфері кожен Na^+ (+) оточено шістьма Cl^- (-) на відстані r . Енергія взаємодії Na^+ з цими 6-ма Cl^- становить $-\frac{6e^2}{r}$.

У другій координаційній сфері йон Na^+ оточений 12-ма іншими йонами Na^+ на відстані $r\sqrt{2}$. У цьому випадку енергія взаємодії Na^+ з іншими 12-ма Na^+ становить $-\frac{12e^2}{r\sqrt{2}}$. У третій координаційній сфері Na^+ оточують 8 Cl^- на відстані $r\sqrt{3}$.

Енергія взаємодії Na^+ з 8-ма Cl^- дорівнює $-\frac{8e^2}{r\sqrt{3}}$. На відстані $r\sqrt{4}$ стосовно Na^+ знаходяться 6 інших Na^+ . Відповідна енергія становить $-\frac{6e^2}{r\sqrt{4}}$. На відстані $r\sqrt{5}$ Na^+ оточують 24 Cl^- . Енергія взаємодії $-\frac{24e^2}{r\sqrt{5}}$. І так до нескінченності. Отже, енергія одного йона в оточенні інших йонів кристалічної ґратки NaCl, з урахуванням кулонівської взаємодії, дорівнює:

$$-\frac{e^2}{r} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right)$$

Вираз у дужках – константа Маделунга (A), яка залежить від природи йонів і визначається типом кристалічної ґратки. Для кристалів типу NaCl $A = 1,7476$.

Якщо врахувати всі чинники, то згідно рівняння (3.6) можна отримати загальний вираз для енергії кристалічної ґратки йонного кристалу ($E_{\text{ґратки}}$):

$$E_{\text{ґратки}} = -\frac{z_a z_b e^2 A N_A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (3.7)$$

де A – стала Маделунга; N_A – стала Авогадро; z_a і z_b – заряди йонів, які у випадку NaCl дорівнюють 1.

Величину n можна отримати з рівняння для стискуваності кристалів:

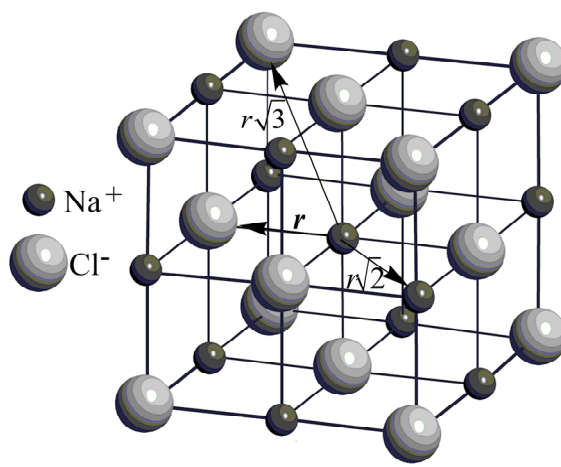


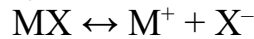
Рис. 3.40. Кристал NaCl. Обчислення структурного коефіцієнта A .

$$K = \frac{18r_0^4}{Ae^2(n-1)},$$

де K – стискуваність кристала. Визначається експериментально.

3.11.1. Визначення енергії кристалічної ґратки

Експериментальна перевірка електростатичної моделі хімічного зв'язку йонних кристалів базується на визначенні енергії кристалічної ґратки. Для цього вивчають рівновагу в пароподібному стані



разом з визначенням тиску сублімації MX (пружності пари MX над твердою фазою).

Електростатичну модель справджують також і за допомогою колового процесу, відомого як цикл Борна-Габера. Наприклад, утворення йонних кристалів $MX_2(k)$ з простих речовин, яке відбувається за схемою



можна здійснити кількома послідовними стадіями:

- 1) $M_{(k)} = M_{(г)}, \quad \Delta H_{ат}^0,$
- 2) $X_{2(г)} = 2X_{(г)}, \quad E_{зв(x-x)};$
- 3) $M_{(г)} = M^{2+}_{(г)} + 2e^-, \quad E_{йон} = (I_1 + I_2);$
- 4) $2X_{(г)} + 22e^- = 2X^{-}_{(г)}, \quad E_{спор};$
- 5) $M^{2+}_{(г)} + 2X^{-}_{(г)} = MX_{2(k)}, \quad \Delta H_{ґратки}^0.$

Звідси, тепловий ефект утворення одного моля кристалів MX_2 дорівнює:

$$\Delta H_{утв(MX_2)}^0 = (\Delta H_{ат(M)}^0 + E_{зв(X-X)} + E_{йон(M)} + 2E_{спор(X)}) - (E_{ґратки(MX_2)}).$$

Звідси, енергія ґратки становить:

$$E_{ґратки(MX_2)} = (\Delta H_{ат(M)}^0 + E_{зв(X-X)} + E_{йон(M)} + 2E_{спор(X)}) - (\Delta H_{утв(MX_2)}^0).$$

Схема визначення енергії кристалічної ґратки $NaCl$ згідно циклу Борна-Габера показано на рис. __.

Усі ці величини визначаються експериментально; вони мають знак "+", якщо енергія поглинається, та знак "-", якщо енергія вивільняється. Отже:

$$E_{ґратки} = (\Delta H_{ат}^0 + E_{зв} + E_{йон} + E_{спор}) - (\Delta H_{утв}^0) \quad (3.8)$$

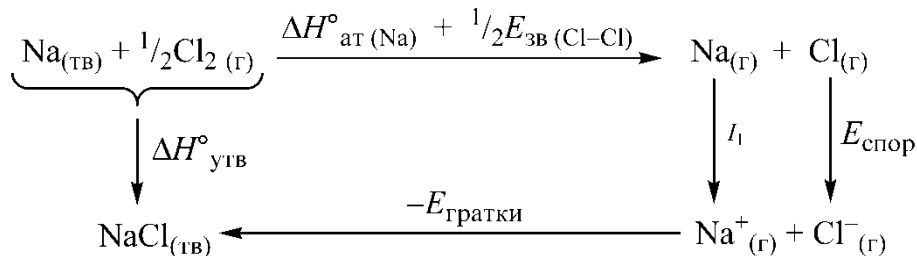


Рис. 3.41. Цикл Борна-Габера для $NaCl$: $\Delta H_{ат}^0$ – стандартна ентальпія атомізації Na ; $E_{зв(Cl-Cl)}$ – енергія зв'язку; I_1 – перший потенціал йонізації Na ; $E_{спор}$ – енергія спорідненості до електрона Cl ; $E_{ґратки}$ – енергія кристалічної ґратки $NaCl$; $\Delta H_{утв}^0$ – стандартна ентальпія утворення $NaCl$.

3.11.2. Простотове розміщення йонів

Внаслідок рівномірного розподілу електричного поля в просторі йони намагаються оточити себе максимальною кількістю протийонів. Єдиний чинник, який обмежує кількість протийонів у найближчому оточенні заданого йона – їх взаємне відштовхування. Тому йонні зв'язки суттєво відрізняються від ковалентних: вони ненасичувані та просторово не спрямовані. Кількісно найближче оточення заданого йона характеризують з допомогою координаційного числа – кількістю найближчих протилежно заряджених сусідів, що оточують заданий йон.

Координаційне число у йонних кристалах визначається не електронною будовою атомів, а відносними розмірами катіона та аніона і не залежить від величини заряду йона. Якщо відношення радіусів катіона і аніона перебувають у межах $0,41 \pm 0,73$, то реалізується октаедрична координація йонів, при відношенні $0,73 \pm 1,37$ – кубічна тощо. У табл. 3.9 наведені співвідношення йонних радіусів і відповідних їм координаційних чисел, а також типи кристалічних ґраток деяких сполук.

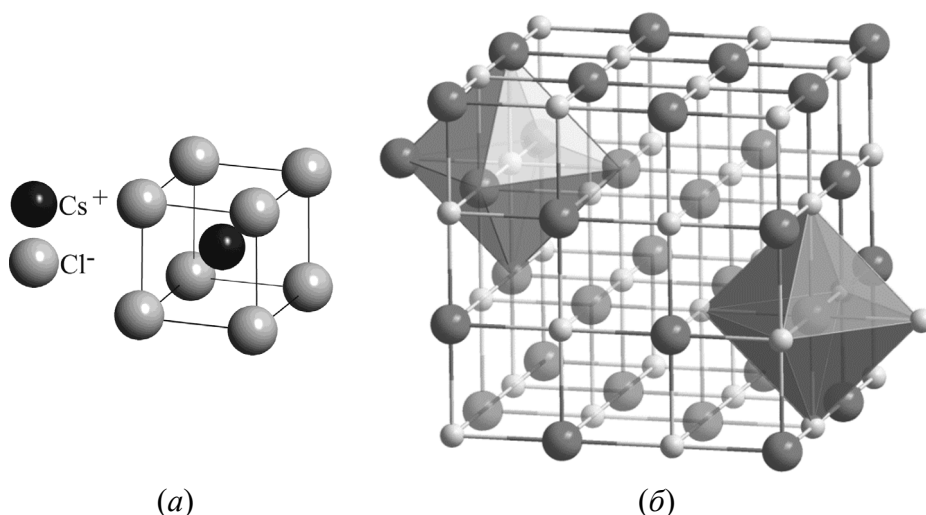


Рис. 3.42. Найближче оточення йонів у кристалах CsCl (а) і NaCl (б)

Таблиця 3.9

Залежність типу структури від співвідношення йонних радіусів

Співвідношення r/r_+	Координаційне число	Тип структури	Приклади сполук
$< 0,414$	4	ZnS (сфалерит)	CuCl, CdS, InAs
$< 0,732$	6	NaCl	LiCl, KBr, TiO, PbTe
$< 1,37$	8	CsCl	CaS, CsCN, NH ₄ Cl

У кристалах NaCl кожний Na⁺ оточений 6-ма Cl⁻ і, відповідно, кожний Cl⁻ оточений 6-ма Na⁺, які займають вершини октаедра. У кристалах CsCl кожний йон оточений 8-ма протийонами по вершинах куба (рис. 3.42).

Слід відмітити, що для йонної сполуки, перебуває у конденсованому стані (рідкому або твердому), не існує окремих молекул, оскільки усі йони в ній зв'язані між собою силами електростатичної взаємодії. Тому хімічну формулу йонної сполуки, наприклад натрію хлориду, яка перебуває в кристалічному або розтопленому стані, слід записувати як (Na⁺Cl⁻)_n, де n – число, яке показує кількість йонних пар в окремому кристалі і яке може змінюватися залежно від розмірів кристалу.

3.12. Металічний зв'язок

Особливі властивості металів і металічних сплавів припускають наявність у них специфічного хімічного зв'язку, який отримав назву металічний зв'язок. Металічним зв'язком називають зв'язок між атомами металів у твердому стані. У газовій фазі між атомами металів проявляється ковалентний неполярний зв'язок. Металічний зв'язок – це багатоцентровий зв'язок з дефіцитом електронів, що реалізується за участю "електронного газу" ("електронного поля") – делокалізованих електронів. До особливих властивостей металів можна віднести: а) висока теплопровідність, б) висока електропровідність, в) високі координаційні числа (8 і 12), г) ненапрямлених та ненасиченість.

При утворенні трердої речовини, так як і у будь-яких кристалах, утворюються енергетичні зони – делокалізовані МО. На відміну від йонних кристалів енергетичні зони у металічних кристалах значно більші і здатні до перекривання. Це зв'язано з великим ступенем перекривання АО металів та їх високими координаційними числами.

Валентні електрони (електрони провідності) зв'язані в металі сильніше, ніж у звичайних молекулах. Але їх зв'язуюча сила розподілена між великим числом атомів. Орбіталі для великого числа атомів відрізняються від звичайних молекулярних орбіталей. При додаванні до атому А атому В атомна орбіталь переходить у дві двохатомні орбіталі $\psi_A \pm \psi_B$. При додаванні третього атому утворюється три МО. Кожне наступне додавання нового атому приводить до появи ще одного енергетичного рівня і, одночасно, до зміни вже наявних (рис. 3.42). Кожній дозволених орбіталі відповідає одна смуга. Якщо окремі АО віддалені один від одного, то енергетичні смуги будуть ізольованими. Якщо початкові АО розміщені близько, то смуги можуть зливатися. Коли початкові АО вироджені (p - і d -орбіталі), то відповідні смуги здатні до розщеплення. Повне число станів будуть дорівнювати трьом на кожен атом для p -смуг і п'яти на атом для d -смуг.

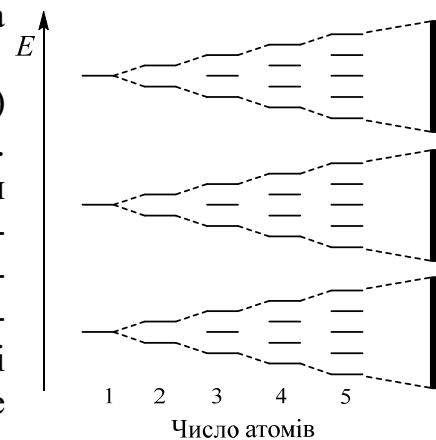


Рис. 3.42. Утворення енергетичних зон при послідовному зростанні числа атомів

Коли атоми нескінченно віддалені, лише тоді можна розглядати окремі енергетичні рівні АО. При зменшенні відстаней і утворенні металічного кристалу кожен окремий рівень розпливається у смугу, ширина якої постійно зростає. В кінці смуги перекриваються. При обрахунку електронної енергії металу, припускають, що всі електрони розміщені на низьких рівнях згідно принципу Паулі. Таким чином, основна концепція вчення металічний зв'язок полягає в уявленнях про смуги (зони) дозволених значень енергії, які розділені забороненими зонами. Тобто, у металі кожен атом розглядається як йон в "електронному полі". Зв'язок обумовлений однорідною електронною хмаринкою. Така система дозволяє переміщення позитивних йонів без суттєвих затрат енергії.

"Електронне поле" утворюється за рахунок електронів, які легко відриваються від атомів. При утворенні сплавів змінюється концентрація вільних електронів, оскільки відбувається їх спарювання. Таке явище характерне лише для деяких металів. При цьому нерідко має місце гібридизація АО.

3.12.1. Зонна теорія твердого тіла

Будь-який кристал утворюється внаслідок взаємодії величезної кількості атомів ($\approx 10^{23}$), що призводить до появи майже суцільного спектра енергій МО, кількість яких відповідає кількості частинок у кристалі. Ширина енергетичної зони – різниця енергій між найнижчим і найвищим рівнями – не залежить від кількості атомів, а залежить від природи атомів та відстані між ними. Якщо ширину зони дорівнює 1 еВ, то за наявності в ній 10^{23} дискретних рівнів енергетична зона між сусідніми станами становить 10^{23} еВ. Така незначна різниця між енергіями окремих рівнів дозволяє стверджувати про неперервність змін енергії всередині зони.

Поняття про енергетичні зони є головним у зонній теорії твердого тіла. Відомо, що ізольований атом містить дозволені і заборонені рівні енергії, так і у кристалі існують зони дозволених і заборонених енергій. На рис. 3.43 показано схему виникнення енергетичних зон у кристалі натрію залежно від міжатомної відстані r .

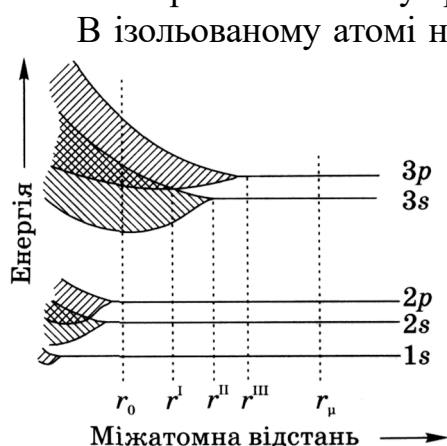


Рис. 3.43. Виникнення і перекривання енергетичних зон у кристалі залежно від міжатомної відстані

В ізольованому атомі натрію всі рівні дозволених енергій ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) дискретні. Даний стан відповідає усім атомам Натрію, що перебувають у газоподібному стані. З пониженням температури зменшується і хаотичний рух атомів. Як наслідок, посилення міжатомної взаємодії і зменшення міжатомної відстані (r). Зближення атомів Na відбувається із розщеплення рівнів енергії на енергетичні зони. Першим розщеплюється зовнішні рівні ($3p$ починає розщеплюватися на відстані r^{III}) наступний – наполовину заповнений валентний $3s$ -рівень (на відстані r^{II}). При подальшому наближенні атомів на відстань r^{I} починається перекривання $3s$ - і $3p$ -зон розщеплених енергій. На відстані r^0 , що відповідає міжатомній відстані у кристалічному натрію, подальше зближення атомів стає неможливим. Тому валентна $3s$ - і вакантна $3p$ -зони перекриваються. Таким чином, валентні $3s$ -електрони можуть займати будь-який енергетичний стан у межах спільної енергетичної зони, що утворюється внаслідок перекривання. Внутрішні енергетичні рівні $1s$, $2s$, $2p$ здатні до розщеплення на зони лише на відстанях, які менші від r^0 . Тому в реальному кристалі натрію ці стани в утворенні хімічних зв'язків не приймають участі. У зовнішньому електричному полі електрони легко переходять на сусідні вакантні стани в межах однієї $3s$ -зони, оскільки вона зайнята електронами лише наполовину. За умови не перекриття $3s$ -зони $3p$ -зоною (при $r = r^0$) металічний натрій все одно добре проведив би електричний струм. Перекривання цих зон лише посилює електропровідні властивості. Тобто, прослідковується загальна закономірність: валентна зона (зона, в якій містяться валентні електрони) або заповнена частково (s -зона у Na або p -зона у Al), або перекривається з найближчою до неї вакантною енергетичною зоною (sp -перекривання у Mg), або здійснюють обидва варіанти (натрій).

У кристалах Силіцію розщеплювання енергетичних рівнів на зони та їх наступне перекривання відрізняється від зонної структури металів (рис. 3.44). У кристалічному кремнії, починаючи від певних значень міжатомної відстані r^{I} ($r^{\text{I}} > r^0$),

простежується sp^3 -гібридизація електронних станів атомів, що призводить у процесі розщеплення рівнів не просто до перекривання $3s$ - і $3p$ -зон, а до їх повного об'єднання. Утворюється єдина sp^3 -гібридизована валентна зона, в якій максимально можлива кількість електронів дорівнює $8N$. У кристалах кремнію кожен атом Si утворює тетраедричні попарно-електронні насичені ковалентні зв'язки, добудовуючи свій валентний рівень до октету.

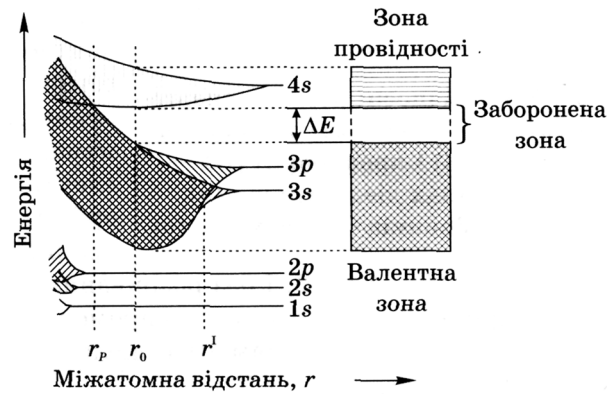


Рис. 3.44. Виникнення енергетичних зон у кристалічному кремнії і його зонна структура

Досить важливою характеристикою зонної структури кристалічного кремнію є наявність у нього вакантної $4s$ -зони, яка не перекривається з валентною зоною на міжатомних відстанях $r = r^0$, і відділена від неї зоною заборонених енергій ΔE (рис. 3.44). Електрони цієї валентної зони приймають участь в електропровідності, оскільки всі стани зайняті. Але при високому тиску міжатомні відстані у кристалах зменшуються ($r = r_p$) і вакантна $4s$ -зона перекривається із валентною зоною. За цих умов кристали кремнію виявлятимуть електропровідність, яка властива металам.

Зонна теорія твердого тіла пояснює основні фізико-хімічні властивості кристалів: високу електропровідність і теплопровідність металів, особливості електропровідності напів-провідників та ізоляційні властивості діелектриків. Енергетичні рівні, які відповідають орбіталям, на яких містяться електрони зв'язку, формують валентну зону (рис. 3.45). Сукупність рівнів, які розміщені вище валентної зони і відповідають вакантним орбіталям, називають зоною провідності. Завдяки близькості енергетичних рівнів електрон при переході на сусідній рівень майже не змінює своєї енергії. Тому вже за звичайних умов електрони здатні переходити з рівня на рівень, реалізуючи між атомами металу нелокалізовані зв'язки.

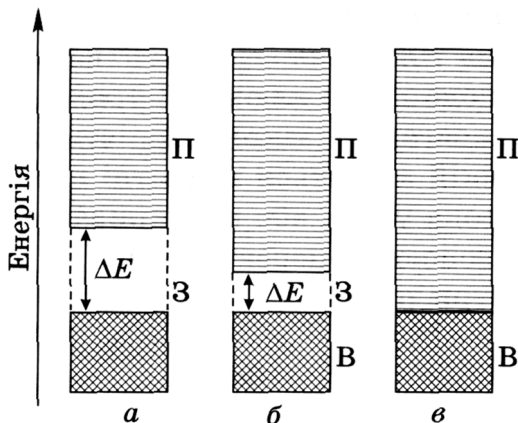


Рис. 3.45. Відносні розміри енергетичних зон – валентної (В), забороненої (З) і провідності (П) – в кристалах діелектриків (а), напівпровідників (б) і металів (в)

Таку можливість не мають електрони у кристалах неметалів, оскільки в них між валентною зоною і зоною провідності є енергетичний бар'єр – заборонена зона (рис. 3.45, а). Валентна зона діаманта повністю зайнята електронами, оскільки усі зв'язуючі орбіталі містять електронні пари. При цьому ширина забороненої зони $\Delta E = 5,7$ еВ, і без розриву хімічних зв'язків, тобто без руйнування кристалу, електрони не переходять у зону провідності. Тому діамант є діелектриком, тобто не здатний до електропровідності (табл. 3.10).

Кристали кремнію мають структуру діаманта, проте атоми Si мають $4s$ - і $3d$ -орбіталі, які енергетично близькі з $3p$ -орбіталями. Тому зона провідності у кристалічному кремнії розташована ближче до валентної зони (рис. 3.45, б), яка повністю укомплектована електронами, як і в діаманта. При цьому ширина забороненої зони $\Delta E = 1,12$ еВ, і валентні електрони при невеликому збудженні можуть переходити

в зону провідності. В результаті кристал кремнію стає електропровідним, тобто є напівпровідником. У напівпровідників ширина забороненої зони $\Delta E = 0,1-3$ еВ.

Таблиця 3.10

Ширина забороненої зони і провідність деяких речовин

Речовина	Ширина забороненої (E_g), еВ	Провідність (σ), $\text{См} \times \text{м}^{-1}$	Примечание
С (алмаз)	5,2	10^{-12}	Діелектрик
Si	1,1	$5 \cdot 10^{-4}$	Напівпровідник
Ge	0,72	2,5	Напівпровідник
α -Sn	0,08	10^6	Напівпровідник
β -Sn	–	$9,1 \cdot 10^6$	Метал
InP	1,3	400	Напівпровідник
InAs	0,33	10^4	Напівпровідник
Al_2O_3	8,0	$3 \cdot 10^{-13}$	Діелектрик
PdO	0,05–0,10	4	Напівпровідник
ReO_3	–	$2 \cdot 10^7$	Метал

У кристалах металів заборонена зона відсутня внаслідок перекривання валентної зони і зони провідності (рис. 3.45, в), оскільки кристали металів утворюють елементи, в яких кількість валентних електронів менша порівняно з кількістю валентних орбіталей. Тому у кристалічній ґратці металу утворюються нелокалізовані хімічні зв'язки. На відміну від напівпровідників, електропровідність металів знижується з підвищенням температури. Але і в рідкому стані метали проводять електричний струм.

3.13. Міжмолекулярна взаємодія (сили Ван дер Ваальса)

У деяких випадках утворення конденсованих агрегатних станів не може бути пояснено на основі уявлень про йонний, ковалентний і металічний зв'язок. Електронейтральні, валентнонасичені частинки (атоми і молекули) теж здатні до взаємодії. Ступінь такої взаємодії та її хімізм змінюються у широких межах. Енергія цих сил досить мала. Наприклад, енергія сублімації молекул хлору (Cl_2) 21 кДж/моль. Ці слабкі міжмолекулярні сили взаємодії отримали назву *вандерваальсові*, оскільки вперше вони були знайдені Ван дер Ваальсом, який для врахування цих сил ввів у рівняння стану газу величину a/V^2 . Виникнення цих сил пов'язано із взаємодією диполей (постійних і наведених), якими характеризуються молекули. Якщо молекули мають постійні диполі, то зв'язок виникає за рахунок електростатичного притягання між ними (наприклад, у молекулах HCl). Вандерваальсова (міжмолекулярна) взаємодія проявляється на відстанях, які унеможливають перекривання електронних орбіталей між частинками, і має електростатичну природу.

Ця взаємодія, залежно від полярності частинок, може мати різну за величиною енергію. Вандерваальсове притягання розглядається як результат дії трьох ефектів – орієнтаційного, індукційного і дисперсійного.

Енергію цього зв'язку можна оцінити за рівнянням:

$$E = -\frac{2\mu^4}{3r^6 KT}, \quad (3.9)$$

де K – відстань між центрами диполів, μ – постійний дипольний момент.

У більшості випадків у молекулах виникають індуковані диполі завдяки дії інших оточуючих молекул. Цей ефект оцінюється рівнянням:

$$E = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}, \quad (3.10)$$

де α – поляризуємість.

Але виникнення сил взаємного притягання не дає пояснення конденсованого (рідкого або твердого) стану інертних газів, водню, хлору та інших речовин.

Тому Лондон запропонував, що, крім сил притягання, обумовлених постійним та індукованому диполями, існують ще так звані *дисперсійні сили*, які діють між будь-якими атомами і молекулами незалежно від їх будови. Енергія цих сил, за Лондоном, визначається рівнянням:

$$E = -\frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4r^6}, \quad (3.11)$$

де $h\nu_0$ – нульова енергія, яка характерна для кожного атому або молекули. Дисперсійні сили виникають унаслідок синхронізації миттєвих диполей взаємодіючих частинок.

Отже, походження вандерваальсових сил визначається наступними факторами: а) взаємодія між постійними диполями; б) взаємодія між індукованими і постійними диполями; в) взаємодія між миттєвими індукованими диполями. У деяких випадках вандерваальсові сили, обумовлені наявністю лише одного із факторів, в інших – поєднання двох із них. Наприклад, у молекулах HCl проявляється перший фактор, в інертних газах – лише третій, а в молекулах CO – перших два.

3.14. Водневий зв'язок

Водневий зв'язок утворюється між дуже полярними молекулами (HF, H₂O, NH₃) або атомними групами (–OH, –NH₂, –NHCO– тощо) за умови, якщо один атом Гідрогену сполучається з двома атомами більш електронегативних елементів, ніж сам Гідроген. Такий зв'язок суттєво впливає на властивості речовин та обумовлює полімеризацію молекул води, гідроген фториду тощо (рис. 3.46).

Головною умовою утворення водневих зв'язків є обов'язкова присутність атомів Гідрогену, який є своєрідним "містком між двома атомами дуже електронегативних елементів різних молекул. При утворенні водневих зв'язків частинки наближаються на відстань, яка забезпечує участь їх електронних орбіталей у взаємодії і в результаті загальна енергія системи знижується.

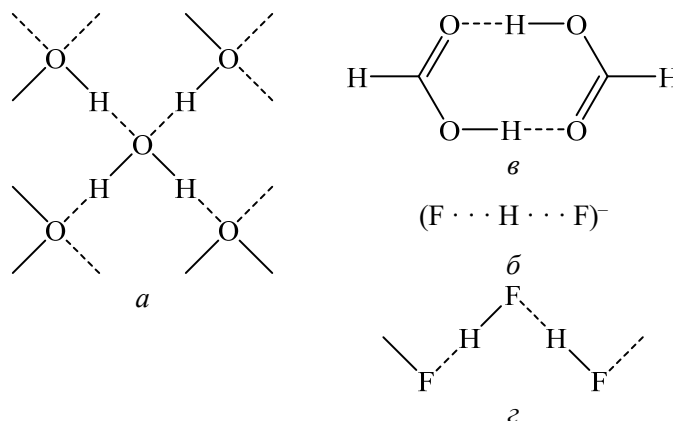
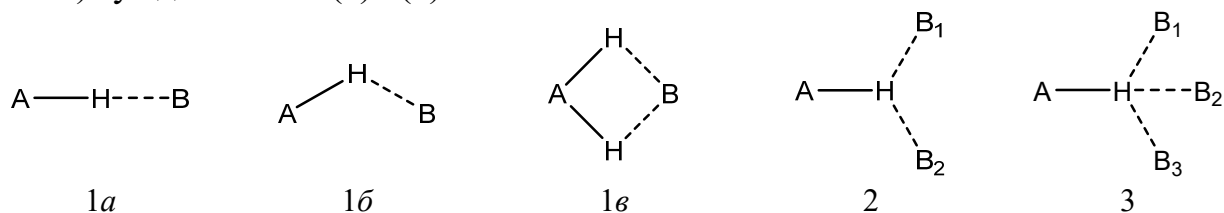


Рис. 3.46. Різні типи водневого зв'язку: *a* – вода, *b* – йон HF₂⁻, *c* – димер метанової кислоти; *z* – полімер HF. Особливістю водневого зв'язку є її напрямленість у бік атому Гідрогену. Зазвичай такий зв'язок позначається А–Н···В: А – атом електронегативного елементу (підви-

щує кислотні властивості протону), акцептор протону В має область високої електронної густини (неподілену електронну пару), завдяки якій взаємодіє з протоном. Зв'язок А–Н...В може бути лінійним (1а) або нелінійним (1б) і (1в). Водневі зв'язки можуть з'єднувати три (біфуркатний зв'язок) або навіть чотири (трифуркатний зв'язок) сусідніх атома (2) і (3).



Експериментальні дані свідчать, що водневий зв'язок утворюється за умов:

Міцний зв'язок	Слабкий зв'язок
A = F, O, N	A = C, P, S, Cl або навіть Br і I
B = F, O або N, галогени Cl, Br, I менш ефективні, якщо не заряджені негативно	B = C, S, P

У разі виникнення водневого зв'язку молекули орієнтуються певним чином. Атом Н завжди є на лінії, яка сполучає центри двох атомів Y, бо ці атоми мають високе значення однойменних зарядів і тому вони взаємно відштовхуються, тобто кут Y–Н...Y близький до 180°. Величина іншого кута Н–Y...Н залежить від типу гібридизації орбіталей атома Y і може бути від 109 до 180°.

Довжину зв'язку оцінюють за відстанню між центрами атомів Y, сполучених містковим атомом Н. У рідкій воді відстані між атомами Оксигену становлять ~0,29 нм, а довжина зв'язку О–Н– 0,11 нм, тому довжина водневого зв'язку (Н...О) дорівнює 0,18 нм. В органічних кислотах та спиртах водневий зв'язок є сильним, якщо відстань між атомами О наближається до 0,25 нм, і слабким – на відстанях 0,27 нм.

Водневий зв'язок за величиною енергії займає проміжне положення між ван-дерваальсовими силами і донорно-акцепторною взаємодією. Енергія водневого зв'язку становить 20–30 кДж/моль (для води 25,5, 34 кДж/моль у гідрогені флуориді). Те, що водневі зв'язки є доволі міцними, доводить той факт, що вода в газоподібному стані і низькомолекулярні органічні кислоти димеризовані (H₂O)₂, (НСООН)₂ тощо. Пара, яка утворюється під час випаровування гідрогену флуориду, теж містить молекулярні асоціати (HF)₄, і лише в разі досягнення температури 90 °С гідроген флуорид стає мономолекулярним.

Дослідження властивостей систем за різних температур, дозволяє встановити зміни термодинамічних функцій ΔG , ΔH і ΔS при утворенні водневих зв'язків. В останні роки ці дані доповнюються результатами квантовомеханічних розрахунків *ab initio*. Типові значення ентальпії дисоціації водневих зв'язків, які об'єднують пари частинок у газовій фазі, наведені в табл. 3.11.

Точність цих розрахунків коливається в межах від ± 1 до ± 6 кДж · моль⁻¹. Водневі зв'язки, енергія яких менша за 25 кДж · моль⁻¹, відносять до слабких, з енергією 25–40 кДж · моль⁻¹ – до середніх, з $\Delta H > 40$ кДж · моль⁻¹ – до сильних. До недавнього вважали, що найсильнішим є водневий зв'язок в гідродифторид-йоні [F–H–F], ентальпію якого важко визначити експериментально, тому її значення приймали в інтервалі 150–250 кДж · моль⁻¹. Теоретично розраховане значення ентальпії складає 169 кДж · моль⁻¹, що добре узгоджується з даними 163±4 кДж · моль⁻¹, отримані

при дослідженні іон-циклотронного резонансу. Енергія водневого зв'язку між молекулою мурашиної кислоти і фторид-іоном $[\text{HCO}_2\text{H}\cdots\text{F}^-]$ приблизно на $30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ сильніша, ніж розрахований зв'язок в HF_2^- .

Таблиця 3.11.

Ентальпія дисоціації водневих зв'язків, які об'єднують пари частинок в газовій фазі, $\Delta H_{298}(\text{A}-\text{H}\cdots\text{B})$ (кДж \cdot моль $^{-1}$)

Слабкий зв'язок		Середній зв'язок		Сильний зв'язок	
$\text{HSH}\cdots\text{SH}_2$	7	$\text{FH}\cdots\text{FH}$	29	$\text{HOOH}\cdots\text{Cl}^-$	55
$\text{NCH}\cdots\text{NCH}$	16	$\text{SiH}\cdots\text{OMe}_2$	30	$\text{HCONH}_2\cdots\text{OCHNH}_2$	59
$\text{H}_2\text{NH}\cdots\text{NH}_3$	17	$\text{FH}\cdots\text{OH}_2$	38	$\text{HCOOH}\cdots\text{OCHON}$	59
$\text{MeOH}\cdots\text{OHMe}$	19			$\text{HOH}\cdots\text{F}^-$	98
$\text{HOH}\cdots\text{OH}_2$	22			$\text{H}_2\text{OH}^+\cdots\text{OH}_2$	151
				$\text{FH}\cdots\text{F}^-$	169
				$\text{HCO}_2\text{H}\cdots\text{F}^-$	~200

Електростатичний підхід до опису природи водневого зв'язку було використано щоб уникнути складнощів, пов'язаних із валентністю атому Гідрогену, яка перевищує одиницю. Ці розрахунки можуть бути підтверджені експериментальними даними щодо енергії водневого зв'язку і дипольних моментів, але їх перевірка утруднена по причині досить вільного розміщення зарядів. Таким чином, власне електростатична теорія не здатна пояснити: суттєве збільшення інтенсивності валентних коливань $\nu(\text{A}-\text{H})$ при утворенні водневого зв'язку; зменшення інтенсивності деформаційних коливань $\delta(\text{A}-\text{H})$; відсутність кореляції між силою водневої зв'язку і дипольним моментом основи B, а також зрушення частот електронних переходів; не передбачає існування нелінійних зв'язків $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$, хоча відомо багато таких прикладів з кутом в інтервалі $150-180^\circ$.

Метод ВЗ враховує повну хвильову функцію. При описі водневого зв'язку була використана теорія збурень, яка поділяє результуючу енергію зв'язку на:

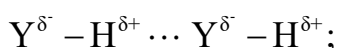
- 1) електростатичну енергію взаємодії між ядрами і електронними хмарами, що утворюють зв'язок у молекулах;
- 2) енергію відштовхування між електронами з однаковим спіном (принцип Паулі);
- 3) енергію поляризації, яка обумовлена притяганням між поляризованою хмаринкою заряду однієї молекули і постійними мультиполями іншої молекули;
- 4) квантовомеханічну енергію переносу заряду;
- 5) дисперсійну енергію, яка є наслідком притягання індукованих диполів обох молекул.

Розрахунки свідчать про переважання електростатичних ефектів, особливо у випадку слабких зв'язків, але в міру їх посилення вклад ковалентності зростає. Наприклад, для димера $\text{HOH}\cdots\text{OH}_2$ розрахунок дав наступні значення вище зазначених складових повної енергії: $E_{\text{ел}} = -26,5$; $E_{\text{відштг}} = +18$; $E_{\text{пол}} = -2$; $E_{\text{пер.зар}} = -7,5$; $E_{\text{дисп}} = 0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. З огляду на енергію спарювання електронів, яка рівна $-0,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, повна енергія притягання становить $\Delta E_0 = E_{\text{димер}} - 2E_{\text{мономер}} = -18,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Розрахунок зміни ентальпії ΔH_{298} , для порівняння з експериментальними даними (табл. 3.11), необхідно врахувати роботу розширення і спектроскопічні ступені свободи:

$$\Delta H_{298} = E_0 + \Delta(PV) + \Delta E_{\text{радіо}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{оберт}}$$

Ці розрахунки дозволяють встановити вплив водневого зв'язку на розподіл електронної густини між взаємодіючими частинками. Наприклад, у системі X–A–H \cdots BY, у порівнянні з ізольованими частинками XAH і BY, спостерігається збільшення електронної густини біля атомів X, A і B та її зменшення біля атомів H і Y. У випадку сильного зв'язку (20–40 кДж \cdot моль $^{-1}$) відбувається невеликий перенос заряду ($\sim 0,05$ заряду електрона) від BY до XAH. Фактично для всіх нейтральних димерів спостерігається незначне збільшення довжини водневого зв'язку A–H ($< 0,005$ нм) при його утворенні, єдиним вивченим винятком є комплекс C \equiv N \cdots NH $_3$, в якому протон займає проміжне положення між фіксацією на HCl і повним переходом на NH $_3$.

Загальновідомо, що температури плавлення і кипіння NH $_3$, H $_2$ O і HF аномально високі (рис. 3.47), у порівнянні їх з відповідними характеристиками водневих сполук інших елементів 15, 16 і 17-й груп. Згідно тенденції щодо зниження температур кипіння при переході від сполук елементів V до сполук елементів IV і III періодів, сполуки II періоду, повинні кипіти при -110 , -150 і -140 $^{\circ}$ C, але киплять при $+100$, $19,5$ і -33 $^{\circ}$ C відповідно. Аналогічний ефект спостерігається і для теплот випаровування (рис. 3.47). Така аномалія зумовлена: 1) наявністю в молекулі атома електронегативного елемента (Y), який відсутній у метану або відсутня чи слабо виражена у важких гідридах, з'єднаного з атомом Гідрогену, що забезпечує реалізацію орієнтаційної (рис. 3.46) взаємодії між двома атомними групами YH:



2) наявністю в атомі Гідрогену одного електрону, втрата якого означає втрату усієї електронної оболонки. За різницею в електронегативностях Y і H можна приблизно оцінити ефективний заряд на атомі Гідрогену. В групі O–H він становить $+0,33$, а у F–H $+0,5$. Високий позитивний заряд свідчить про низьку електронну густину навколо ядра атома Гідрогену, що дає змогу взаємодіючим групам YH наближатися на відстань $0,2$ нм, тобто на відстань, яка близька до ковалентного зв'язку. На атомі Y електронна густина підвищена (у Флуорі δ становить $-0,5$, а в Оксигену $-0,66$), і тому ці атоми здатні виявляти донорні властивості. Завдяки цьому між атомами Y і H сусідніх груп виникає зв'язок, який реалізується за донорно-акцепторним механізмом, тобто перекиванням орбіталей молекули, яка має незв'язані електрони на атомі Y, з вакантними орбіталями іншої молекули.

Температура плавлення – це та температура, за якої вільна енергія переходу з твердої фази в рідку дорівнює нулю:

$$\Delta G_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - T_{\text{пл}} \Delta S_{\text{пл}} = 0$$

$$\text{звідки } T_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / \Delta S_{\text{пл}}$$

Отже, висока температура плавлення може бути обумовлена або високою ентальпією, або низькою ентропією плавлення, або обома факторами одночасно. Аналогічні аргументи справедливі щодо температур випаровування і кипіння. Це пояснення ґрунтується на припущенні, що частина водневих зв'язків, наприклад у твердому HF, руйнується при плавленні, а решта руйнуються при випаровуванні, хоча загальновідомо, що молекули HF полімеризовані навіть у газовій фазі.

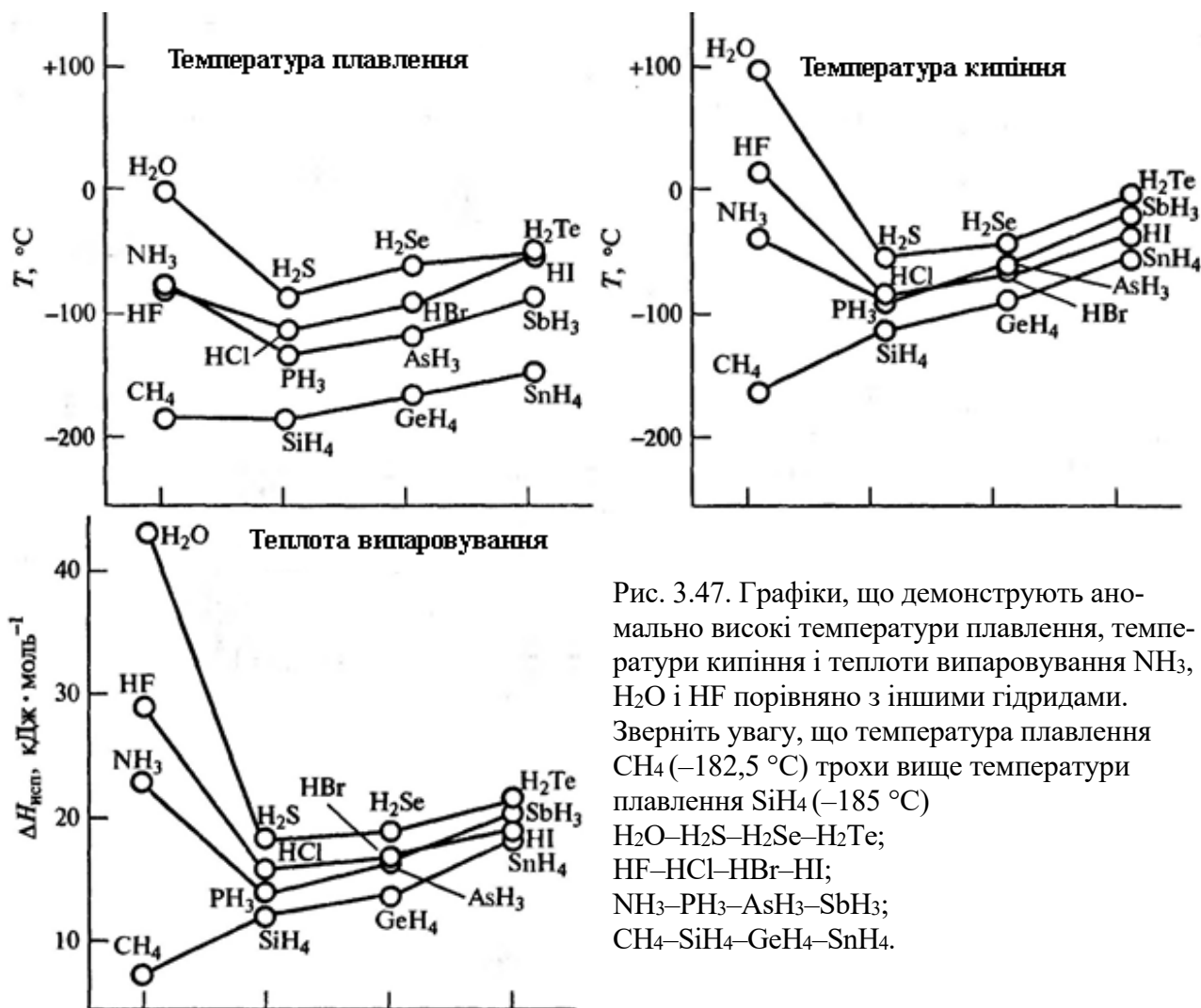


Рис. 3.47. Графіки, що демонструють аномально високі температури плавлення, температури кипіння і теплоти випаровування NH₃, H₂O і HF порівняно з іншими гідрідами. Зверніть увагу, що температура плавлення CH₄ (-182,5 °C) трохи вище температури плавлення SiH₄ (-185 °C)
 H₂O–H₂S–H₂Se–H₂Te;
 HF–HCl–HBr–HI;
 NH₃–PH₃–AsH₃–SbH₃;
 CH₄–SiH₄–GeH₄–SnH₄.

Водневий зв'язок впливає на розчинність твердих речовин, змішуваність рідин, теплоти змішування, розподіл речовин між незмішуваними фазами, утворення азеотропних сумішей і чутливість хроматографічного розділення. Рідкі кристали (або мезофази), які можна розглядати як "частково розплавлені" тверді речовини, часто утворені молекулами з групами, які зв'язані водневим зв'язком (похідні холестерину, поліпептиди тощо). Наявність водневих зв'язків призводять до зменшення густини і молярного об'єму рідини, впливають на в'язкість рідин (гліцерин, безводні H₂SO₄, H₂O₂, H₃PO₄ тощо).

Водневий зв'язок впливає на електричні властивості рідин і твердих тіл. Так, рухливість та електропровідність йонів H₃O⁺ і OH⁻ у водних розчинах значно вища, ніж у інших однозарядних йонів. Це пояснюється особливим механізмом естафетної передачі протона у воді (естафетна провідність) в асоційованому стані за рахунок водневих зв'язків розчинника. Наприклад, при 25 °C йонна електропровідність H₃O⁺ і OH⁻ рівні 350 і 192 Ом⁻¹ · см² · моль⁻¹ відповідно, тоді як для інших йонів, рух яких контролюється в'язкістю, майже завжди знаходяться в межах 50-75 Ом⁻¹ · см² · моль⁻¹. Для рідин з водневими зв'язками діелектрична проникність лінійно не залежить від дипольного моменту окремої молекули і є вищою завдяки орієнтації цих зв'язків: великі ділянки в таких рідинах здатні до упорядкування в зовнішньому електричному полі таким чином, що диполі підсилюють один одного, а не компенсують за рахунок безладного теплового руху. На рис. 3.48 наведено приклади, що

ілюструють вплив температури на діелектричну проникність рідин (руйнуванням зв'язків при підвищенні температури) асоційованих за рахунок водневих зв'язків.

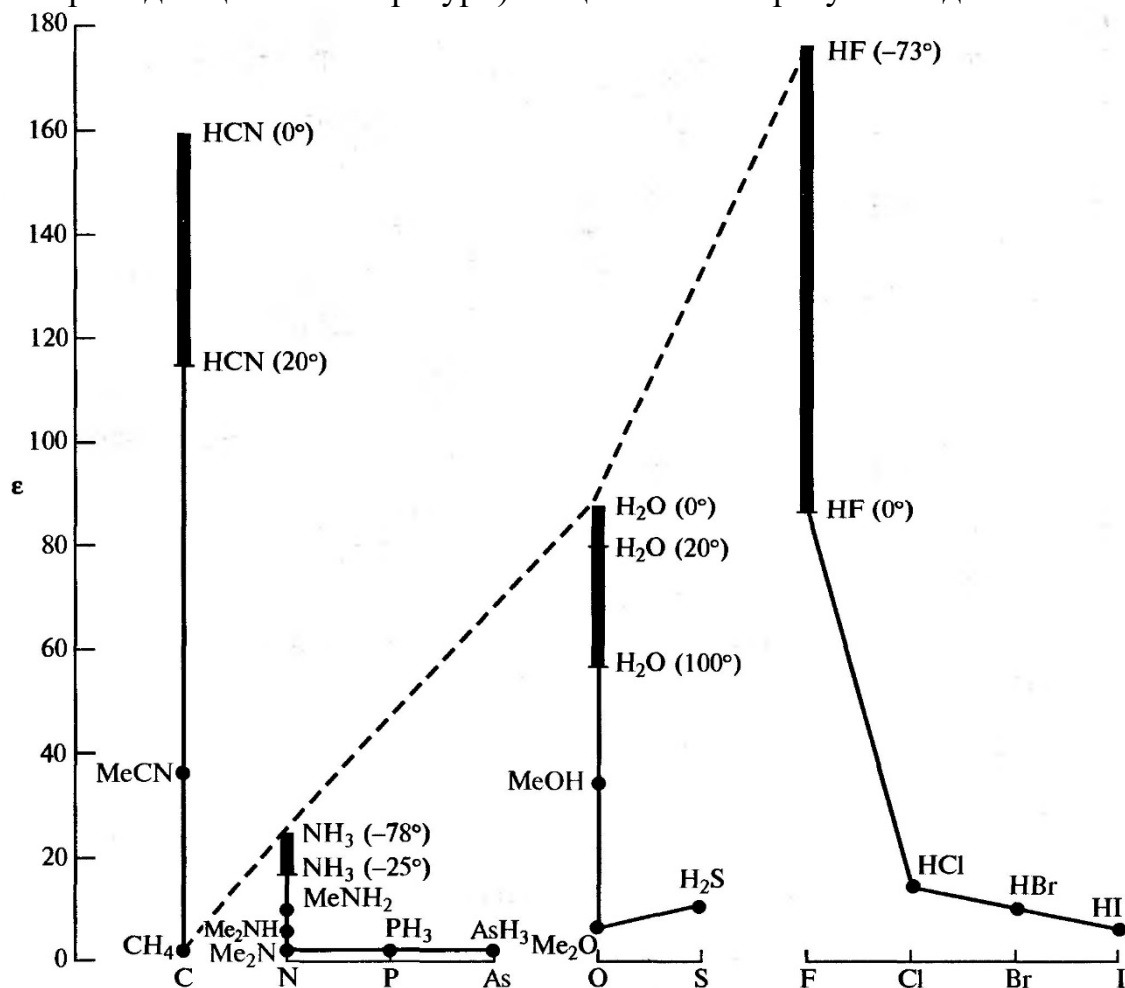


Рис. 3.48. Діелектрична проникність деяких рідин (температури вказані в °C)

Детальну інформацію про природу водневого зв'язку дають коливальна спектроскопія (ІЧ і комбінаційного розсіювання), ¹H ЯМР-спектроскопія і дифракційні методи (рентгеноструктурний аналіз і нейтронографія). У коливальній спектроскопії водневий зв'язок А–Н···В описується:

- 1) частотою (ν) валентного коливання зв'язку А–Н, який зміщується в бік низьких хвильових чисел;
- 2) шириною та інтенсивністю смуги $\nu(\text{A–H})$, які суттєво зростають, іноді більш ніж в 10 разів;
- 3) частотою деформаційного коливання $\delta(\text{A–H})$, яке зміщується в бік високих хвильових чисел;
- 4) появою нових валентних та деформаційних коливань водневого зв'язку в області дуже малих хвильових чисел (20–200 см^{-1}).

Ці ефекти корелюють з міцністю водневого зв'язку. Наприклад, для ізольованих груп О–Н смуга $\nu(\text{O–H})$ знаходиться близько 3500–3600 см^{-1} , а її ширина не перевищує 10 см^{-1} , тоді як при утворенні зв'язку О–Н···О смуга $\nu_{\text{асим}}$ зміщується в область $\sim 1700\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$, розширюється і стає досить інтенсивною. Аналогічний зсув на $\Delta\nu \approx 1500\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ спостерігається при утворенні зв'язку F–H···F, менший зсув спостерігається при утворенні N–H···F ($\Delta\nu \leq 1000 \text{ см}^{-1}$), N–H···O ($\Delta\nu \leq 400 \text{ см}^{-1}$).

¹), O–H···N ($\Delta\nu \leq 100 \text{ см}^{-1}$) тощо. Слід відмітити, що величина даних ефектів набагато більша, ніж передбачається електростатичною теорією водневого зв'язку, тобто для нього властива делокалізація електронної густини.

Методи ¹H ЯМР-спектроскопії дозволяють реєструвати хімічні зсуви при утворенні водневого зв'язку – сигнал завжди зсувається в бік слабкого поля. ЯМР-спектри дозволяють отримати інформацію про дисоціацію водневого зв'язку, швидкість обміну протонів та інші релаксаційні процеси. У таблиці наведені типові значення зсуву при переході речовини з газової фази в рідку або при розведенні інертним розчинником:

Сполука	CH ₄	C ₂ H ₆	CHCl ₃	HCN	NH ₃	PH ₃
δ , м.д.	0	0	0,30	1,65	1,05	0,78
Сполука	H ₂ O	H ₂ S	HF	HCl	HBr	HI
δ , м.д.	4,58	1,50	6,65	2,05	1,78	2,55

Зрушення в бік слабкого поля пояснюють послабленням діаманітного екранування протону. Утворення зв'язку A–H···B наближує H до B і відштовхує зв'язуючі A і H електрони до A, зменшуючи електронну густину навколо атома H і послаблюючи його екранування. Сильне електричне поле атома B також послаблює екранування H та зумовлює ефект магнітної анізотропії, значення якої набуває позитивних значень за умови зрушення в бік сильного поля. Якщо головна вісь симетрії B звернена до H, то загальний зсув завжди відбувається в бік слабкого поля.

УФ-спектри видимої області також змінюються при утворенні водневих зв'язків. Знайдено, що $n \rightarrow \pi^*$ -перехід у спектрі B, при утворенні зв'язку, завжди зазнає високочастотного (синій) зсуву, для смуг у межах $15000\text{--}35000 \text{ см}^{-1}$ величина $\Delta\nu = -300\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Переходи $\pi \rightarrow \pi^*$, навпаки, зміщуються в бік менших частот (червоний зсув) на величину від -500 до -2300 см^{-1} для смуг у межах $30000\text{--}47000 \text{ см}^{-1}$. Детальна інтерпретація цих зсувів досить складна і її величина приблизно відповідає ентальпії утворення водневих зв'язків ($83,59 \text{ см}^{-1}$ на атом = $1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Водневий зв'язок включає в себе елементи як йоного, так і ковалентного зв'язку. Тому він визначає кристалічну структуру багатьох сполук. Для водневого зв'язку відомі: одно- (H₂F₂), дво- (H₃BO₃, шарувата кристалічна структура) і тривимірні (NH₄HF₂, α - і β -форми щавлевої та інших дикарбонових кислот тощо (рис. 3.49)) структури. Водневі зв'язки між атомами фтору в кристалічному HF призводять до утворення зигзагоподібних ланцюгів F–H···F ($0,249 \text{ нм}$, кут HFH $120,1^\circ$).

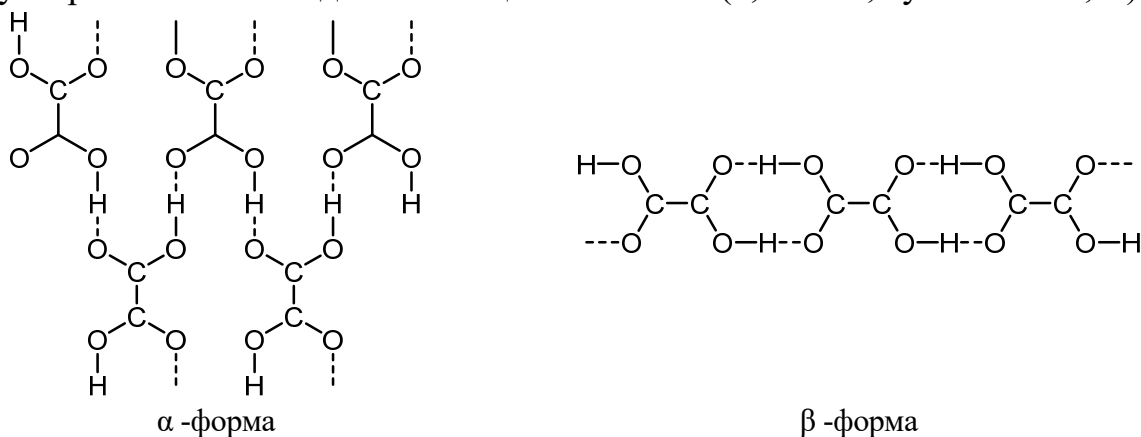


Рис. 3.49. Схематичне зображення двох форм щавлевої кислоти (CO₂H)₂

Кристалічна структура NH_4HF_2 визначається наявністю водневих зв'язків: кожен атом Нітрогену оточений вісьмома атомами Фтору, чотири з яких розташовані тетраедрично і утворюють зв'язок $\text{NH}\cdots\text{F}$ з довжиною 0,280 нм, а чотири інших – 0,310 нм. Двоє, з чотирьох останніх атомів Фтору, зв'язані між собою попарними зв'язками $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$ з довжиною 0,232 нм. Таку ж будову має амоній азид NH_4N_3 : довжина $\text{NH}\cdots\text{N}$ становить 0,298 нм. За рахунок водневих зв'язків структура NH_4F відрізняється від структури інших галогенідів амонію і лужних металів: низькотемпературні модифікації NH_4Cl , NH_4Br і NH_4I мають структуру CsCl , а в високотемпературна – NaCl , NH_4F має структуру вюрцита (ZnS), в якому кожна група NH_4^+ тетраедрично оточена чотирма атомами фтору, які утворюють 4 зв'язки $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ довжинами 0,271 нм. Це дуже схоже на структуру звичайного льоду. Типові значення довжин зв'язків $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ у кристалах наведені в табл. 3.12.

Таблиця 3.12.

Довжина типових водневих зв'язків

зв'язок	Довжина, нм	нм	приклади
FHF	0,227	(0,270)	NaHF_2 , KHF_2
$\text{FH}\cdots\text{F}$	0,245-0,249	(0,270)	KH_4F_5 , HF
$\text{OH}\cdots\text{F}$	0,265-0,287	(0,275)	$\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{OH}\cdots\text{Cl}$	0,295-0,310	(0,320)	$\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{OH}\cdots\text{Br}$	0,320-0,340	(0,335)	$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
ONO	0,240-0,263	(0,280)	діметілгліоксимат нікелю, гідромалеат калію, HCrO_2 , $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{OH}\cdots\text{O}$	0,248-0,290	(0,280)	KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KH_2AsO_4 , AlOOH , $\alpha\text{-HIO}_3$, гідрати сульфатів і нітратів багатьох металів
$\text{OH}\cdots\text{S}$	0,310-0,340	(0,325)	$\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{OH}\cdots\text{N}$	0,268-0,279	(0,290)	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 4\text{MeOH}$, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{NH}\cdots\text{F}$	0,262-0,296	(0,285)	NH_4F , $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$, $(\text{N}_2\text{H}_6)\text{SiF}_6$
$\text{NH}\cdots\text{Cl}$	0,300-0,320	(0,330)	Me_3NHCl , $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$, $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$
$\text{NH}\cdots\text{I}$	0,346	(0,365)	Me_3NHl
$\text{NH}\cdots\text{O}$	0,281-0,304	(0,290)	HSO_3NH_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4OOCN , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
$\text{NH}\cdots\text{S}$	0,323, 0,329	(0,335)	$\text{N}_2\text{H}_5(\text{HS})$
$\text{NH}\cdots\text{N}$	0,294-0,315	(0,300)	NH_4N_3 , $\text{NCNC}(\text{NH}_2)_2$ (т.Е. Дициандиаמיד)
$\text{PH}\cdots\text{I}$	0,424	(0,405)	PH_4I

Щодо питання точного положення атома Н у кристалічних сполуках з водневими зв'язками, то у випадку симетричного водневого зв'язку, досить важко визначити коливання протону з великою амплітудою в потенційній ямі з єдиним мінімумом або ж він коливається з меншою амплітудою і статистично розподілений між двома положеннями, потенційний бар'єр між якими невеликий. На сьогодні встановлено, що зв'язок $\text{F}-\text{H}-\text{F}$ в NaHF_2 і KHF_2 симетричний, як і зв'язок $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ в HCrO_2 .

Вплив водневих зв'язків на структуру кристалів визначається об'єднанням атомів або їх груп у структурні одиниці більшого розміру, наприклад:

кінцеві групи атомів: HF_2^- ; $[\text{O}_2\text{CO}-\text{H}\cdots\text{OCO}_2]_3$ в $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; димери карбонових кислот тощо;

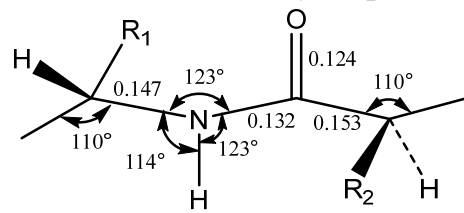
нескінченні ланцюги: HF , HCN , HCO_3 , HSO_4 тощо;

нескінченні шари: $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$, $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{H}$ тощо;

тривимірні сітки: NH_4F , H_2O , H_2O_2 , $\text{Ti}(\text{OH})_6$, H_2PO_4 в $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{H}$ тощо.

Водневі зв'язки визначають конформацію поліпептидних ланцюгів молекул білків і комплементарно скручених полінуклеотидних ланцюгів, що утворюють подвійну спіраль нуклеїнових кислот.

Наприклад, у поліпептидному ланцюзі, залежно від амінокислотного залишку, довжина водневого зв'язку $N-H \cdots O$ у амідній групі $-NH-C(O)-$ становить $0,279 \pm 0,012$ нм. Результатом є утворення α -спіралі з кроком (приріст довжини спіралі на 1 виток) близько $0,538$ нм, що відповідає $3,60$ амінокислотних залишків на виток. Ці спіральні ланцюги за допомогою водневих зв'язків із сусідніми ланцюгами утворюють структури з паралельних або антипаралельних ланцюгів з періодом повторюваності відповідно $0,650$ або $0,700$ нм.



Нуклеїнові кислоти побудовані з двох полінуклеотидних ланцюгів, скручених в подвійну спіраль. Комплементарність цих ланцюгів забезпечується утворенням водневих зв'язків між піримідиновим залишком (тиміну або цитозину) одного ланцюга і пуриновим залишком (аденіну або гуаніну) другого (рис. 3.50).

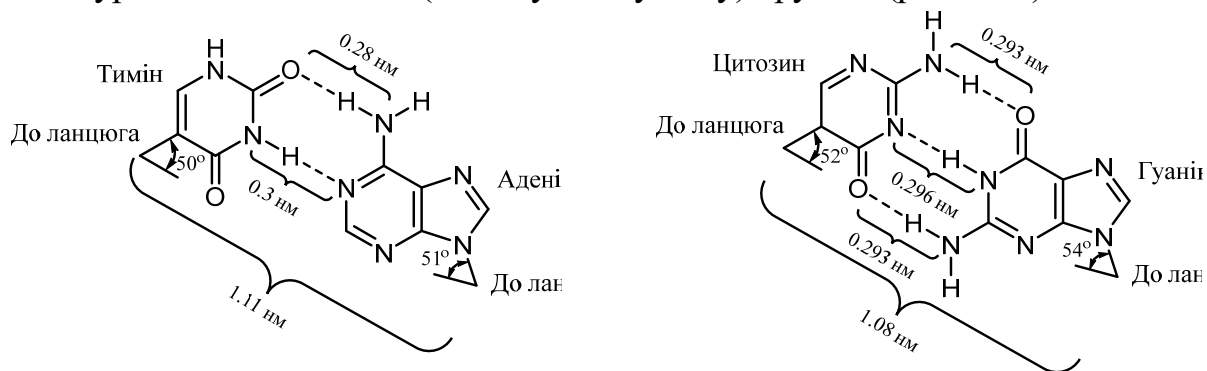


Рис. 3.50. Деталі будови мостикових груп між парами підстав в окремих ланцюгах подвійної спіралі ДНК: а - пара тимін-аденін; б- пара цитозин-гуанін

РОЗДІЛ IV. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ

Хімічний зв'язок у комплексних сполуках має ту ж природу, як і в будь-яких інших речовинах. Крім двох, вище описаних методів утворення хімічного зв'язку (див. розд. III) – метод валентних зв'язків (МВЗ) і метод молекулярних орбіталей (ММО) – для пояснення будови і властивостей металокомплексів розглянемо третій метод – теорію кристалічного поля (ТКП), яка дозволяє описати і охарактеризувати термодинамічні властивості комплексів перехідних металів та їх електронні спектри. Слід відмітити, що усі ці методи є наближеними та мають свої обмеження.

4.1. Метод валентних зв'язків.

Вперше МВЗ для комплексних сполук використав Л.Полінг. Згідно МВЗ утворення комплексу являє собою взаємодію між основою (ліганди L) та кислотою Льюїса (центральный йон M) з утворенням ковалентних зв'язків M–L за донорно-акцепторним механізмом (перекривання вакантних орбіталей центрального атому і орбіталей ліганду; розглядається утворення лише σ -зв'язків).

Таблиця 4.1.

Геометрична будова і тип гібридизації комплексних йонів

Координаційне число	Тип гібридизації	Просторова будова	Приклад
2	sp	Лінійна	$[\text{UO}_2]^{2+}$, $[\text{NpO}_2]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
	dp	Лінійна	
3	sp^2	Тригональна плоска	$[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{HgI}_3]^-$
	dp^2	Тригональна плоска	
	d^2s	Тригональна плоска	$[\text{ClO}_2]^+$
	d^2p	Тригональна пірамідальна	
4	sp^3	Тетраедрична	
	d^3s	Тетраедрична	
	dsp^2	Тригональна плоска	$[\text{Co}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{FeBr}_4]^{2-}$
5	dsp^3	Біпірамідальна	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{CuCl}_5]^{3-}$
	d^3sp	Біпірамідальна	NbCl_5 , VHal_5
	d^4s	Тетрагональна пірамідальна	$\text{VCl}_3(\text{SMe}_2)_2$, $[\text{Mo}(\text{CN})_5]^-$, $[\text{ReOHal}_4]^-$
6	d^2sp^3	Октаедрична	
	d^4sp	Тригональна призматична	

Згідно МВЗ неподілена електронна пара ліганду займає зв'язуючу орбіталь центрального атому з утворенням локалізованого зв'язку M–L. Якщо комплекс октаедричний, то орбіталі центрального атома або йону напрямлені до вершин октаедру, в тетраедричному – тетраедра, в плоскому квадраті – квадрату. Такі симетричні структури обумовлені типом гібридизації орбіталей центрального атома (табл. 4.1).

Згідно табл. 4.1, комплекси з координаційним числом 3 виявляють sp^2 -, d^2s -, d^3 - і dp^2 -гібридизацію центрального атома для плоскої трикутної будови: $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{CO}_3]^{2-}$ тощо. Якщо центральный атом комплексу має координаційне число 4, то реалізується тетраедрична структура, що забезпечується sp^3 -гібридизацією: $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{NH}_4]^+$ тощо, а квадратна – dsp^2 - і d^2p^2 -гібридизацією: $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. У комплексах з координаційним числом 6 d^2sp^3 - або sp^3d^2 -гібридизація обумовлює їх октаедричну структуру: $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

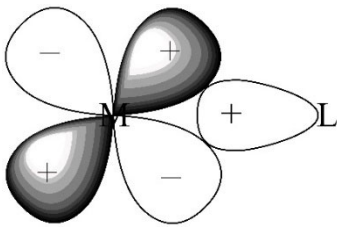


Рис. 4.1. d -Орбіталі, які не утворюють σ -зв'язків

Утворення σ -зв'язків у комплексному катіоні $[ML_6]^{3+}$ обумовлене взаємодією кожної з вакантних гібридних d^2sp^3 -орбіталей з неподіленою електронною парою ліганду. В такому випадку утворюється шість зв'язуючих електронних пар, кожна з яких з'єднує, наприклад, йон Cr^{3+} з одним лігандом. Такий принцип локалізації зв'язуючої електронної пари між центральним атомом і одним лігандом є головною особливістю МВЗ.

За такої умови в утворенні σ -зв'язків у йоні $[CrL_6]^{3+}$ приймають участь лише $3d_{z^2}$ і $3d_{x^2-y^2}$ -орбіталі, оскільки вони напрямлені вздовж осей x , y і z . Орбіталі $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ і $3d_{yz}$ не приймають участь в утворенні σ -зв'язків, оскільки вони розміщені між осями x , y і z (рис. 4.1).

Але, $3d$ -орбіталі, що не приймають участь в утворенні σ -зв'язків, можуть утворювати π -зв'язки, оскільки їх симетрія дозволяє перекриванню орбіталей центрального іону з π -орбіталями лігандів (рис. 4.2).

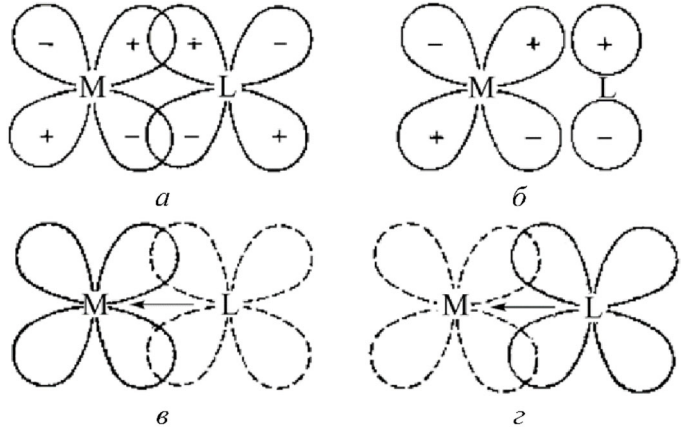


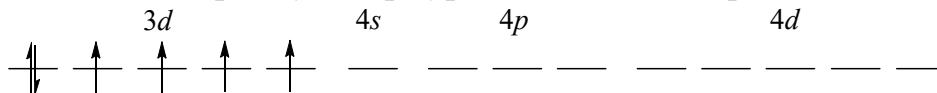
Рис. 4.2. Участь d -орбіталей в утворенні $d\pi$ - $d\pi$ -зв'язків.

На рис. 4.2, *a* показано утворення π -зв'язків перекриванням $3d_{xy}$ -орбіталі центрального іону з аналогічною $d\pi$ -орбіталлю ліганду (віссю σ -зв'язку є вісь x). Також π -зв'язок може утворюватись при перекриванні $p\pi$ -орбіталі ліганду (рис. 4.2, *б*). Досить часто π -зв'язок утворюють останні елементи перехідних періодів з двічі заповненими $d\pi$ -орбіталями – які перекриваються з вакантними π -орбіталями ліганду (рис. 4.2, *в*, *г*) і є донорами електронів по відношенню до лігандів.

Розглянемо з позицій МВЗ будову двох комплексів $Co(III)$ – $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ і $[CoF_6]^{3-}$. Для утворення октаедричного комплексу необхідно мати 6 вільних орбіталей. Згідно МВЗ це можна зробити двома варіантами:

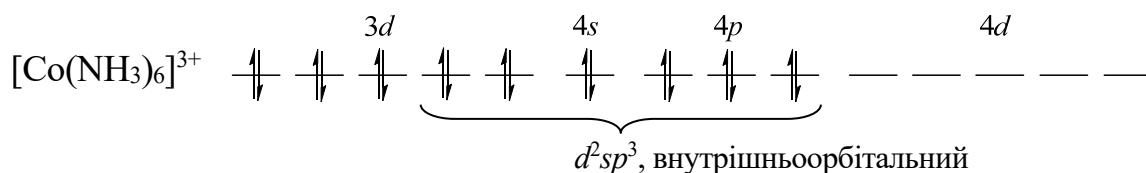
- 1) для утворення зв'язків використовуються дві орбіталі зовнішнього $4d$ -підрівня – утворені таким чином комплекси повинні бути парамагнітними;
- 2) відбувається спарювання електронів на $3d$ -підрівні. Комплекси, які утворюються у цьому випадку повинні бути діамагнітними.

Йон Co^{3+} має електронну конфігурацію $d^6 - 3d^6 4s^0 4p^0 4d^0$:

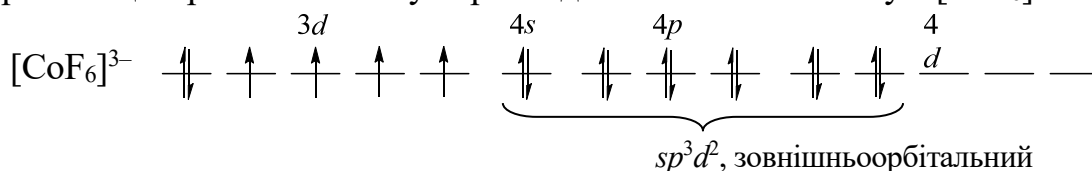


Вакантними є 9 орбіталей, що достатньо для утворення октаедричного комплексу. Чотири неспарених електрони кобальту зумовлюють парамагнітні властивості комплексів.

При взаємодії центрального атому з лігандом сильного поля, наприклад у йоні $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, всі електрони йону Co^{3+} на $3d$ -підрівні спарюються. Комплекс має октаедричну будову і d^2sp^3 -гібридний стан центрального атому – (внутрішньорбітальний комплекс). Йон $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ діамагнітний, всі електрони спарені.



При взаємодії центрального атому з лігандом слабкого поля спарювання електронів не відбувається, тому неподілені електронні пари лігандів заселяють зовнішні $4d$ -орбіталі центрального атому. Прикладом такого комплексу є $[\text{CoF}_6]^{3-}$.



Орбіталі Co^{3+} , які приймають участь в утворенні зв'язку з йонами F^- , гібридизуються з утворенням sp^3d^2 -гібридних орбіталей (*зовнішньоорбітальний комплекс*), що і визначає октаедричну конфігурацію комплексного йону $[\text{CoF}_6]^{3-}$. Слід відмітити, що участь зовнішніх d -орбіталей малоімовірно і використовується в цьому методі лише на якісному рівні. Число неспарених електронів центрального атома зберігається, тому комплексний йон $[\text{CoF}_6]^{3-}$ є парамагнітним (магнітний момент відповідає чотирьом неспареним електронам) і високоспіновим.

Вибрати одну з цих двох можливих конфігурацій можна лише, якщо відомі магнітні властивості комплексу.

Метод ВЗ гарно описує геометричну будову комплексів і пояснює їх магнітні властивості. Але цей метод не дозволяє оцінити, який з двох можливих варіантів заповнення орбіталей електронами вигідніший, якісні уявлення про енергію можливих геометричних конфігурацій, не дає можливості пояснити різне забарвлення комплексних сполук, не пояснюються спектри поглинання, оскільки не враховується виникнення збуджених станів. Крім того, МВЗ враховує утворення лише σ -зв'язків, утворення π -зв'язків і розпушуючих орбіталей не враховується.

Описаний вище МВЗ мало використовується для пояснення хімічного зв'язку при дослідженні комплексних сполук. Найбільшого поширення одержала теорія поля лігандів – спрощений варіант якої (теорія кристалічного поля) наведена нижче.

4.2. Теорія кристалічного поля

Основні положення **теорії кристалічного поля** (ТКП) були розроблені фізиками Г.А. Бете, Дж. Ван Флеком та хіміками Г. Гартманом і Л. Оргелом та викладені у роботі Бете "Розщеплення термів у кристалі" (1929 р.). В Україні першим застосував її для пояснення властивостей координаційних сполук член АН УРСР К.Б. Яцимирський. Спочатку ТКП була використана для пояснення властивостей кристалічних речовин і звідси отримала свою назву. Але вона може бути застосована до будь-яких геометрично правильно розташованих систем електрично-взаємодіючих частинок, наприклад до комплексного йону і, як теорія валентних зв'язків, все ще зберігає своє значення для якісного опису хімічних зв'язків у комплексних сполуках завдяки простоті і наочності.

Теорія кристалічного поля базується на положеннях, що між центральним атомом і лігандами відбувається виключно електростатична взаємодія (іонний зв'язок). Але на відміну від класичних уявлень електростатики в ТКП враховується

вплив електростатичного поля лігандів на енергетичний стан електронів центрального атома:

– неорганічний металокомплекс існує і є стійким лише завдяки електростатичній взаємодії між центральним атомом і лігандами – іонами або диполями;

– ліганди розташовуються навколо комплексоутворювача у вершинах правильних багатогранників (полієдрів) у вигляді точкових зарядів. Реальний об'єм ліганда теорією до уваги не береться;

– центральний іон розглядається з детальним урахуванням його електронної структури, а ліганди – "безструктурно" – як незмінні джерела зовнішнього електростатичного поля (з урахуванням їх можливої поляризації полем комплексоутворювача і інших лігандів);

– всі ліганди прирівнюються до негативно заряджених частинок. Якщо в якості лігандів виступають молекули H_2O , NH_3 , CO та інші, їх розглядають як диполі, орієнтовані негативною полюсом до комплексоутворювача;

– у реакціях комплексоутворення за участі катіонів перехідних металів у координаційній сфері виникає зміна станів валентних d - або f -електронів катіона в електричному полі, що створюють ліганди;

– будова комплексних сполук описується з позицій квантової механіки.

Відповідно до вказаних основних положень електронна будова комплексу в наближенні теорії кристалічного поля розглядається з позицій розв'язання рівняння Шредінгера з гамільтоніаном

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad 4.1$$

де \hat{H}_0 – гамільтоніан вільного іона-комплексоутворювача; \hat{V} – оператор взаємодії цього іона з полем лігандів, фіксованих в точках $R_i (R_i, \vartheta_i, \varphi_i)$; $i = 1, 2, \dots, N$.

Якщо дія лігандів апроксимується полем точкових зарядів q_i , то \hat{V} можна виразити рівнянням

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{eq_i}{|\vec{r}_i - R_i|} \quad 4.2$$

де n - число валентних електронів центрального йону. Враховуючи, що він заряджений позитивно, а ліганди негативно, то \hat{V} згідно рівняння (4.2) має позитивні значення (q_i – абсолютне значення заряду ліганду).

Теорія кристалічного поля наближено розглядає неорганічний комплекс як стійку багатоатомну систему, в якій вплив лігандів на центральний іон є виключно електростатичним. Наочно такий комплекс складається із центрального атома, який оточений точковими електричними зарядами (іонами або диполями), які нерухомо закріплені в деяких певних точках (або здійснюють незначні коливання біля цих точок). У такій моделі основний ефект комплексоутворення повинен визначатися зміною стану центрального атома при його розміщенні в полі лігандів. Ці зміни повинні пояснювати всі основні фізико-хімічні властивості комплексів.

Геометрична будова комплексу визначається максимальним взаємним відштовхуванням лігандів: шість лігандів утворюють октаедр, чотири – тетраедр. Вільний атом d -елементу має однакову енергію всіх п'яти d -орбіталей одного і того ж рівня.

Тому їх називають п'ятикратно виродженими. Основний ефект впливу лігандів на стан центрального атому – розщеплення його термів, яке відоме у квантовій механіці під назвою Штарк-ефекту*. Якщо йон d -елементу помістити у центр сфери рівномірно розподіленого негативного заряду, то на всі п'ять d -орбіталей буде діяти однакова сила відштовхування, але вони по-різному будуть орієнтовані у просторі (рис. 4.3).

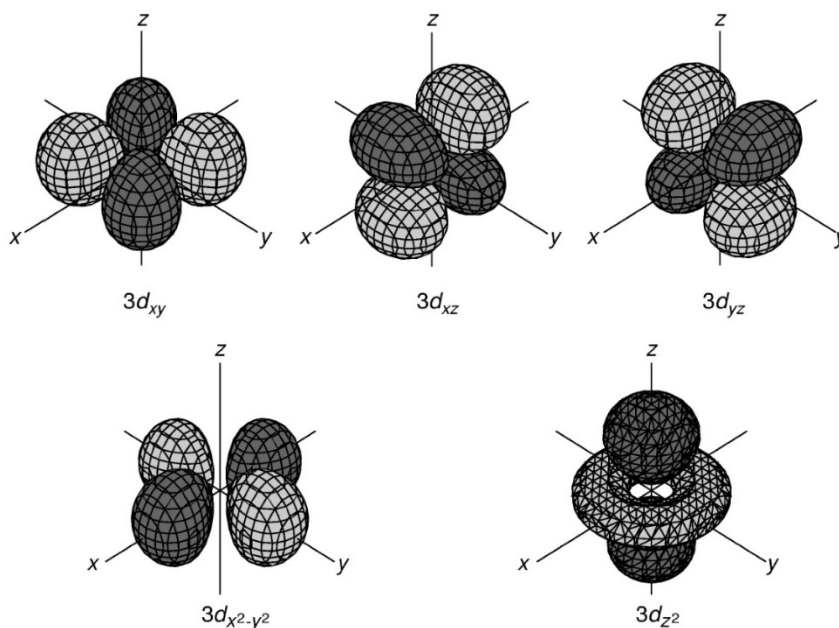


Рис. 4.3. Граничні поверхні $3d$ -орбіталей

Результатом відштовхування між сферою і d -елекtrонами буде збудження d -підрівня, але виродження орбіталей не зникає. Відомо, що п'ять d -орбіталей по-різному розміщені в просторі відносно центрального атому: d_{z^2} – орбіталь напрямлена вздовж осі z , $d_{x^2-y^2}$ – вздовж осей x і y (e_g -орбіталі), тоді як орбіталі d_{xy} , d_{xz} і d_{yz} розміщені по бісектрисам між осями (t_{2g} -орбіталі) (рис. 4.4, 4.5).

Коли ж d -елемент потрапляє в октаедричне, тетраедричне або інше, що не відповідає сферичному оточенню негативних лігандів, енергія його d -орбіталей змінюється: відбувається розщеплення d -рівнів (D -терма) на підрівні. Це пов'язано з тим, що d -орбіталі по-різному орієнтовані у просторі і тому мають неоднаковий електростатичний вплив з боку лігандів у залежності від їх числа і розміщення у комплексі. Якщо йон d -елементу перебуває в октаедричному оточенні шести лігандів, то знімається виродження d -орбіталей, і вони розщеплюється на два підрівня: низький, тричі вироджений (d_e) і високий, двічі вироджений (d_g).

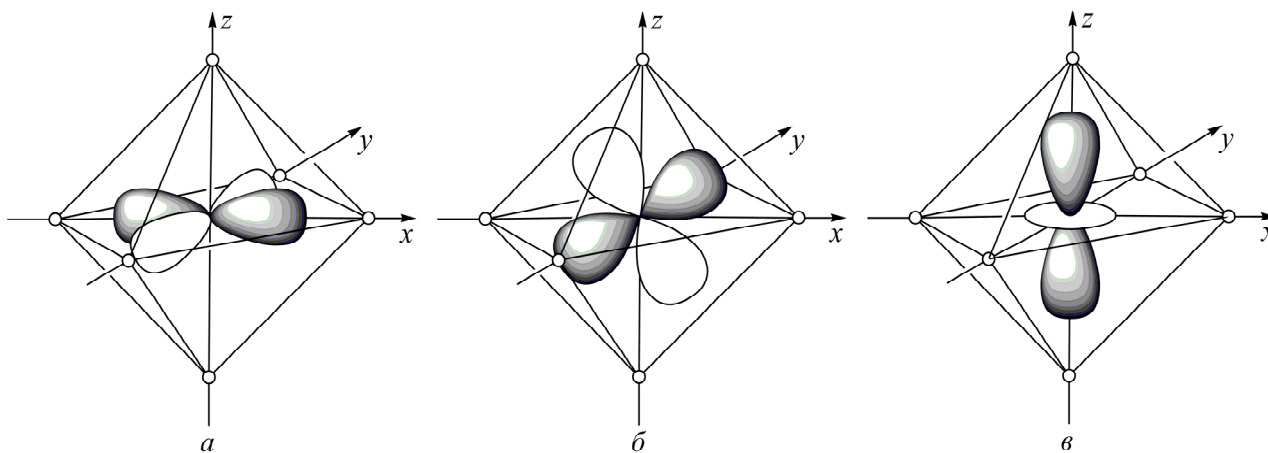


Рис. 4.4. Орієнтація $d_{x^2-y^2}$ – (а), d_{xy} – (б) та d_{z^2} – орбіталей (в) в октаедричному полі лігандів.

*Ефект Штарка – зміщення і розщеплення термів атомів у зовнішньому електричному полі: дипольний момент атома набуває додаткової енергії, що призводить до зміщення термів атомів.

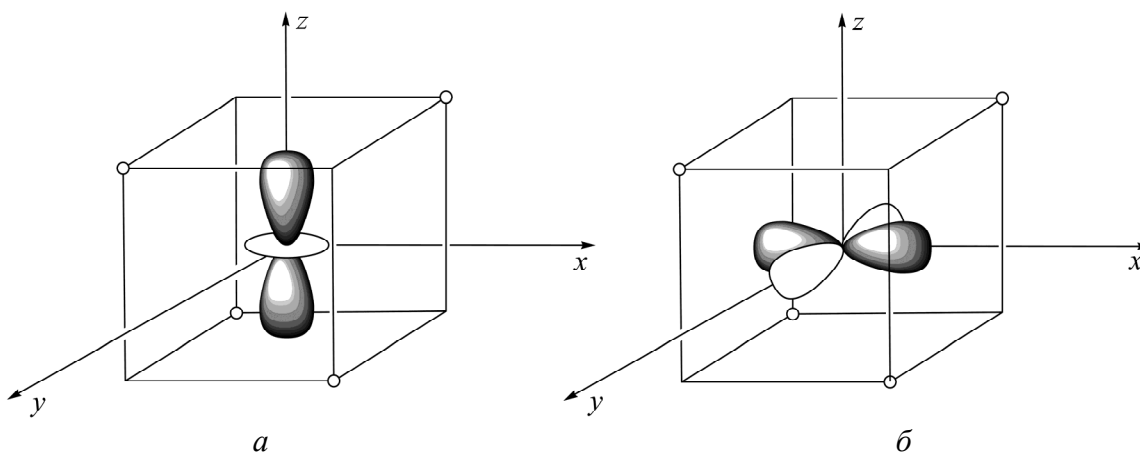


Рис. 4.5. Орієнтація d_{z^2} - орбіталей (а) та $d_{x^2-y^2}$ (б) у тетраедричному полі лігандів.

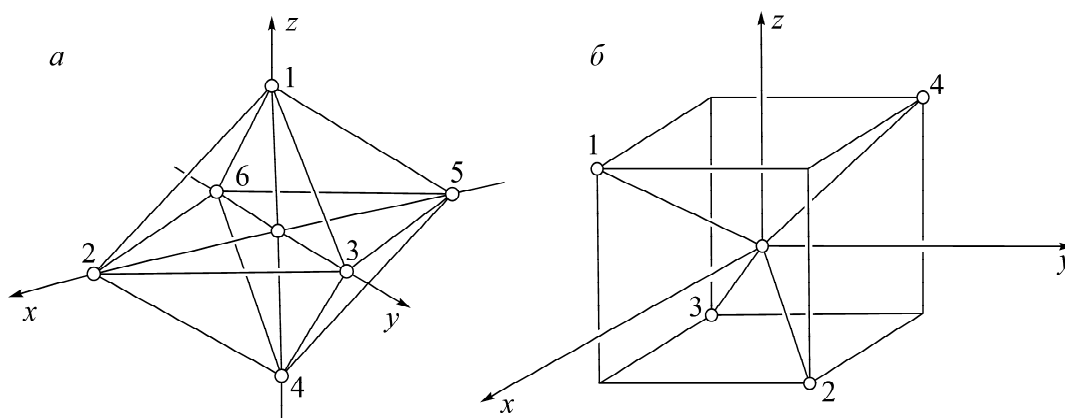


Рис. 4.6. Нумерація лігандів у октаедричному (а) та тетраедричному (б) комплексах

Енергія d_{z^2} - і $d_{x^2-y^2}$ -орбіталей (e_g -орбіталі), напрямлених вздовж осей zz' , xx' та yy' , буде вищою, оскільки електрони на них зазнають електростатичного відштовхування від негативного поля лігандів, розташованих на осях координат біля центрального йона. Отже, у цьому полі енергія e_g -орбіталей буде вищою, ніж енергія трьох d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (t_{2g} -орбіталей), які напрямлені по бісектрисах між осями координат (до ребер октаедра) (рис. 4.6).

Таким чином, п'ятикратно вироджені d -АО центрального атому, потрапляючи в октаедричне поле лігандів, розщеплюються на дві групи нових орбіталей – триразово вироджені з нижчою енергією, d_{xy} , d_{xz} і d_{yz} , і двократно вироджені орбіталі з вищою енергією, d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$. Ці нові групи d -орбіталей з нижчою і вищою енергією позначають d_e (t_{2g}) і d_γ (e_g) (рис. 4.7).

Різницю енергетичних станів двох типів d -електронів є енергія розщеплення Δ – основний параметр методу

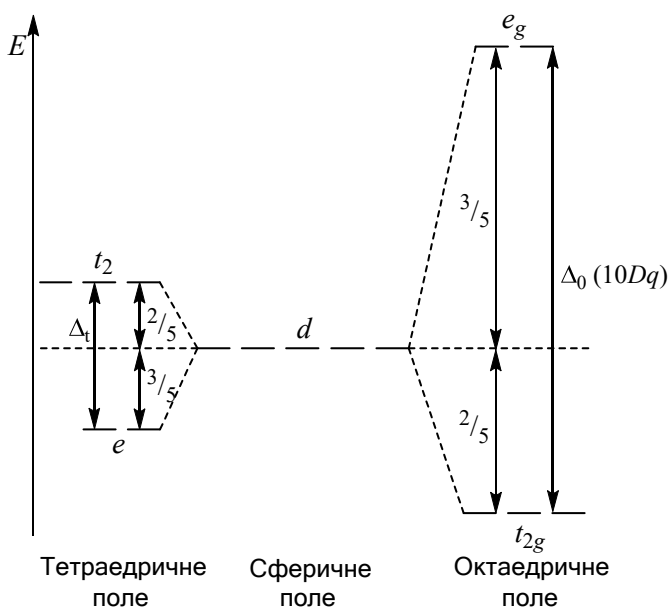


Рис. 4.7. Схема розподілу орбіталей за енергіями в октаедричному і тетраедричному полі лігандів

кристалічного поля. Різниця енергій двох підрівнів d_ϵ (t_{2g}) і d_γ (e_g) отримала назву параметра розщеплення Δ_0 :

$$E_2 - E_1 = \Delta_0$$

Розташування двох енергетичних підрівнів d_ϵ і d_γ по відношенню до початкового (d -АО) на діаграмі несиметричне:

$$(E_2 - E_0) > (E_0 - E_1).$$

Квантово-механічна теорія вимагає, щоб при повному заселенні нових енергетичних рівнів електронами загальна енергія залишилася без зміни, тобто вона залишається рівній E_0 і повинна виконуватися рівність

$$4(E_2 - E_0) = 6(E_0 - E_1),$$

де 4 і 6 – максимальне число електронів на d_ϵ - і d_γ -АО. Відповідно:

$$\frac{E_2 - E_0}{E_0 - E_1} = \frac{3}{2} \quad \text{і} \quad \frac{E_2 - E_1}{E_0 - E_1} = \frac{5}{2},$$

або

$$\frac{\Delta_0}{E_0 - E_1} = \frac{5}{2} \quad \text{звідки} \quad E_0 - E_1 = \frac{5}{2}\Delta_0.$$

Розміщення кожного з шести електронів на d_ϵ -орбіталі викликає зменшення (виграш) енергії на $\frac{2}{5}\Delta_0$. Навпаки, розміщення кожного електрона з чотирьох можливих на d_γ -орбіталі викликає збільшення (витрату) енергії на $\frac{3}{5}\Delta_0$.

Якщо заселити електронами d_ϵ - і d_γ -орбіталі повністю, то ніякого виграшу енергії не буде (як не буде і додаткової витрати енергії):

$$4\frac{3}{5}\Delta_0 - 6\frac{2}{5}\Delta_0 = 0.$$

Але якщо початкова d -АО заселена частково і містить від 1 до 6 електронів, і ці електрони розміщуються лише на d_ϵ -АО, то ми отримуємо значний виграш енергії. Виграш енергії за рахунок переважного заселення електронами d_ϵ -АО називають *енергією стабілізації комплексу полем лігандів*.

Величина Δ визначає властивості комплексних сполук, тому досить важливо знати фактори, від яких вона залежить. Параметр розщеплення залежить від типу ліганда, ступеня окиснення і природи комплексоутворювача:

– тип координації центрального атому. На параметр Δ впливає число лігандів і їх взаємне розташування відносно центрального атому. Енергія розщеплення октаедричним полем лігандів ($\Delta_{\text{окт}}$) завжди вища, ніж тетраедричним ($\Delta_{\text{тетр}}$): $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_0$. Це пояснюється різною величиною електростатичної взаємодії електронів центрального атома з лігандами (рис. 4.7);

– заряд центрального іона. У комплексних сполуках, які містять комплексоутворювачі одного і того ж періоду з однаковим ступенем окиснення, з однаковими лігандами, енергія розщеплення приблизно однакова. Із зростанням ступеня окиснення комплексоутворювача значення Δ_0 зростає. Чим вище заряд центрального іона, тим більша його електростатична взаємодія з лігандами і тим вища енергія розщеплення. При збільшенні заряду з +2 до +3 для більшості $3d$ -елементів Δ зростає приблизно в 1,5 рази (див. табл. 4.2). Так, для аквакомплексів $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ і $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ значення Δ_0 складає 7800 і 10400 см^{-1} , а для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – 13700 і 21000 см^{-1} відповідно;

Таблиця 4.2

Енергії розщеплення (Δ) і спарювання (P) для деяких комплексів d -елементів

Центральний іон	Енергія спарювання (P), кДж/моль	Енергія розщеплення (Δ), кДж/моль			
		F ⁻	H ₂ O	NH ₃	CN ⁻
<i>Октаедричні комплекси</i>					
Cr ²⁺ (3d ⁴)	280,4	–	165,8	205,6	–
Cr ²⁺ (3d ³)	–	181,3	207,6	257,7	318,5
Mn ²⁺ (3d ⁵)	304,2	90,2	101,4	–	308,9
Fe ²⁺ (3d ⁶)	209,9	106,1	124,1	153,9	403,2
Fe ³⁺ (3d ⁵)	357,9	140,8	163,4	202,8	417,6
Co ²⁺ (3d ⁷)	304,2	95,4	110,9	132,4	–
Co ³⁺ (3d ⁶)	250,5	155,0	217,0	273,2	405,6
Rh ³⁺ (4d ⁶)	–	–	–	407,9	–
Ir ³⁺ (5d ⁶)	–	–	–	478,5	–
<i>Тетраедричні комплекси</i>					
Co ²⁺ (3d ⁷)	304,2	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NCS ⁻
		39,5	34,7	32,3	56,2

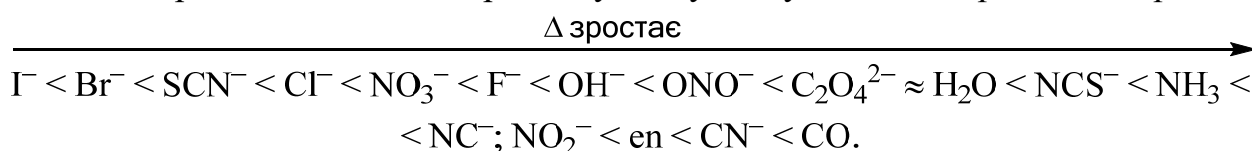
– електронна будова центрального іона. При збільшенні заряду ядра атома-комплексоутворювача Δ_0 також зростає. Катіони гексаамінкобальту (III) [Co(NH₃)₆]³⁺, гексаамінродію(III) [Rh(NH₃)₆]³⁺, гексаамініридίου (III) [Ir(NH₃)₆]³⁺ ($Z = 27, 45$ і 77) характеризуються енергією розщеплення, рівними 22900, 34100 і 41000 см⁻¹. Енергія розщеплення в комплексах $4d$ -елементів приблизно на 50 %, а у комплексах $5d$ -елементів на 75 % вища, ніж у відповідних комплексах металів $3d$ -ряду. Це пояснюється різним розміром орбіталей у просторі;

– природа ліганду. Специфіка кожного з лігандів позначається в тому, яке поле даний ліганд створює – сильне або слабе. Чим сильніше поле лігандів, чим більше значення параметра розщеплення Δ_0 . Вивчення енергії розщеплення, як правило, ґрунтується на спектроскопічних дослідженнях. Довжини хвиль смуг поглинання комплексів λ у кристалічному стані або в розчині, обумовлені переходом електронів з d_e - на d_r -АО, пов'язані з параметром розщеплення Δ_0 таким чином:

$$\Delta_0 = 1 / \lambda; \Delta_0 = E_2 - E_1 = h \times \nu = h \times (c / \lambda) = h \times c \times \nu,$$

де, h стала Планка; c – швидкість світла.

Одиниця вимірювання Δ_0 – та ж, що у хвильового числа ν – см⁻¹, що приблизно дорівнює 12 Дж/моль. У результаті дослідження численних комплексних сполук було встановлено, що за здатністю збільшувати Δ_0 комплексоутворювачів, найбільш поширені ліганди можна розташувати у наступний *спектрохімічний ряд*:



Розглянемо один з випадків, коли центральний атом октаедричного комплексу [Ti(H₂O)₆]³⁺ (рис. 4.8, а) має один електрон на d -підрівні, що відповідає основному стану йону Ti³⁺ – ²D. П'ять станів d -електрону, яким відповідає однакові значення енергії системи, описуються відповідними d -функціями (табл. 4.3) у яких їх радіальні частини однакові. Так, на (рис. 4.4, 4.5) три орбіталі d_{xy} , d_{xz} і d_{yz} , (d_e - або t_{2g} -

орбітали), розміщені так, що їх максимуми знаходяться в областях між осями координат. Інші дві орбіталі d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$ (d_{γ} або e_g -орбіталі) мають максимуми, що розміщені вздовж осей. З урахуванням негативного заряду на лігандах (молекули H_2O орієнтовані негативним полюсом до позитивно зарядженого центрального йону) розщеплення d -підрівня дозволяє одержати деякі висновки про розміщення d -ОА у полі лігандів.

При порівнянні відносного розміщення у просторі t_{2g} - і e_g -орбіталей в октаедричному комплексі, наприклад, d_{xy} і $d_{x^2-y^2}$ легко прослідити більше елек-

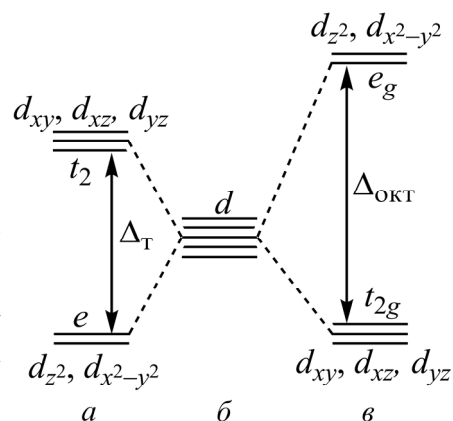


Рис. 4.8. Розщеплення d -рівня Ti^{3+} : a – тетраедричний, b – вільний іон, v – октаедричний комплекс.

тростатичне відштовхування лігандів на електрон, що знаходиться на $d_{x^2-y^2}$ -орбіталі, ніж на d_{xy} -орбіталі. Відповідно, енергія цих двох станів не буде однаковою: в першому вона вища. Всі три стани t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) абсолютно симетричні по відношенню до шести лігандів, що розміщені у вершинах правильного октаедру, їх енергія однакова і вони утворюють трикратно вироджений терм. При цьому енергія двох e_g -станів також залишається однаковою (рис. 4.8).

Таблиця 4.3

Кутові частини d -функцій у полярних та декартових координатах

Позначення	Функція	
	у полярних координатах	у декартових координатах
d_{z^2}	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (\sin^2 \vartheta - 1)$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{1}{r^2} (3z^2 - r^2)$
$d_{x^2-y^2}$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{1}{r^2} (x^2 - y^2)$
d_{xy}	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{r^2} xy$
d_{xz}	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{r^2} xz$
d_{yz}	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{r^2} yz$

Відповідно, п'ять d -станів, що мають однакову енергію у вільному атомі (або йоні), в октаедричному полі лігандів розділяються на дві групи з різними значеннями енергії у кожній. Тобто, п'ятикратно вироджений 2D -терм вільного йону в полі лігандів октаедричного комплексу розщеплюється на два: трикратно вироджений ${}^2T_{2g}$ і двократно вироджений 2E_g :

$${}^2D \rightarrow {}^2T_{2g} + {}^2E_g \quad 4.3$$

При розміщенні вільного йону в полі лігандів всі стани зовнішніх електронів дестабілізуються за рахунок додаткового відштовхування. Енергія дестабілізації E_0 при комплексоутворенні компенсуються за рахунок основної енергії зв'язків, у даному випадку – притягання центральним йоном негативно заряджених лігандів.

Цю частину енергії в ТКП не розраховують, тому положення центру тяжіння розщеплених рівнів (відносно якого розраховують розщеплення) залишається невідзначеним. Легко показати, що він збігається з положенням терма центрального іона в полі заряду лігандів, які симетрично розподілені у сфері.

У випадку тетраедричного оточення центрального йона близькими до лігандів будуть d_e - або t_{2g} -орбіталі і, відповідно, на них діє найбільше електростатичне відштовхування, ніж на e_g -орбіталі (рис. 4,8, б). Тому рівні енергій, які відповідають t_{2g} -станам, розміщені вище e_g -рівнів. Тобто, у даному випадку три стани t_{2g} і два e_g утворюють трикратно вироджений терм T_2 і двократно вироджений терм E .

Таким чином, для тетраедричного комплексу розщеплення T_2 -терма за симетрією буде такою, як і у випадку октаедричного комплексу, але взаємне розміщення рівнів буде перевернутим: T_2 -терм буде вище E -терму (рис. 4.9).

Коли центральний атом має більш складну електронну конфігурацію, то існують деякі проблеми при описі термів розщепленого атому. Але, якщо число d -електронів поверх замкнутої оболонки дорівнює дев'яти, розщеплення можна пояснити, подібно випадку як для одного d -електрона. Для цього достатньо уявити, що електронна конфігурація d^9 може бути формально представлена як така, що містить одну "d-дірку" в замкнутій оболонці. Її поведінка в полі лігандів абсолютно аналогічна поведінці d -електрону, з тією різницею, що у відповідних актах взаємодії знаки протилежні (тяжіння замість відштовхування, і навпаки). З цієї причини, поперше, електронна конфігурація основного стану вільного йону є п'ятикратно виродженим 2D -термом і, по-друге, схема розщеплення термів у полях різної симетрії аналогічна для випадку d^1 (рис. 4.9), але розміщення рівнів перевернуто. Це правило взаємної відповідності рівнів розщеплення (зі зміною лише їх взаємного розташування) зберігається для будь-яких пар електронних конфігурацій d^n і d^{10-n} ($n = 1, 2, 3, 4$), в яких числа d -електронів і "d-дірок" у замкнутій оболонці d^{10} відповідно однакові (рис. 4.9).

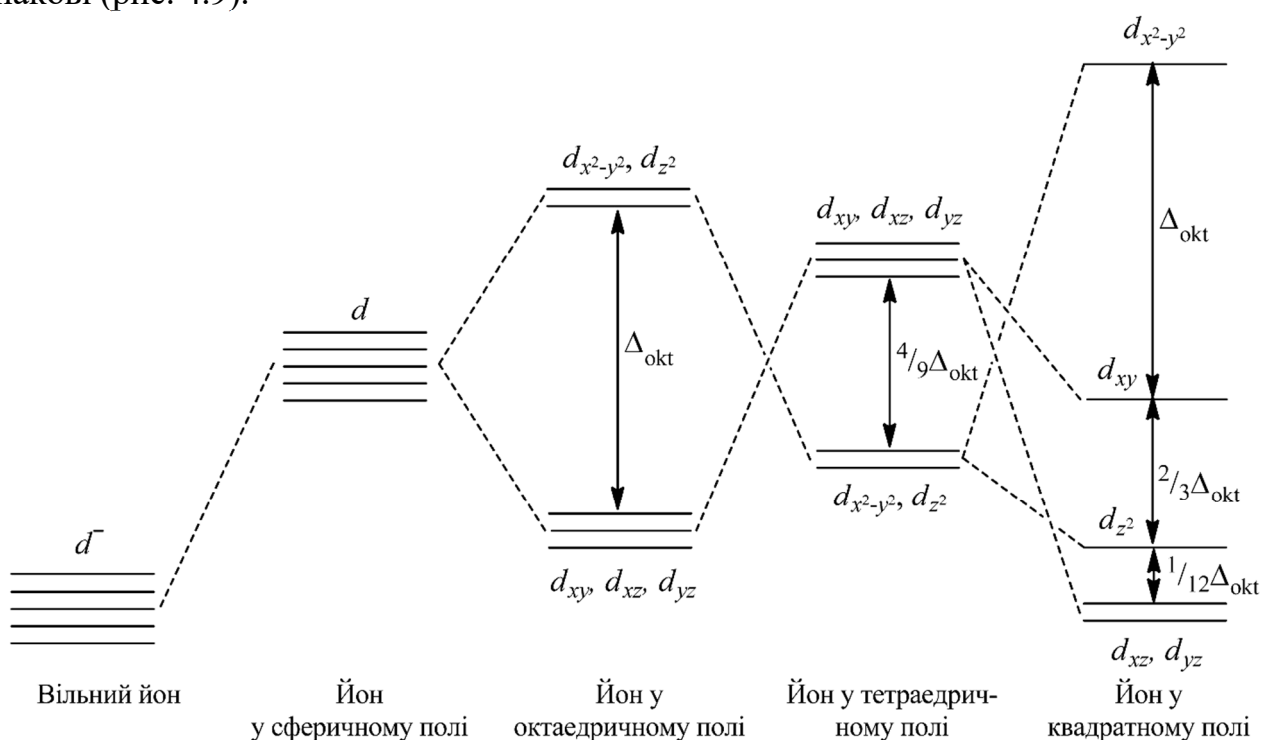


Рис. 4.9. Схема рівнів енергій d -орбіталей центрального йона для комплексів різної конфігурації

4.2.1. Низько- і високоспінові комплекси.

ТКП дозволяє наочно описати магнітні властивості комплексів, їх спектри та інші властивості. Для їх розуміння необхідно знати характер розподілу електронів по d -орбіталям іону, що знаходиться у полі лігандів. Це залежить від співвідношення енергії розподілу Δ та енергії відштовхування електронів один від одного.

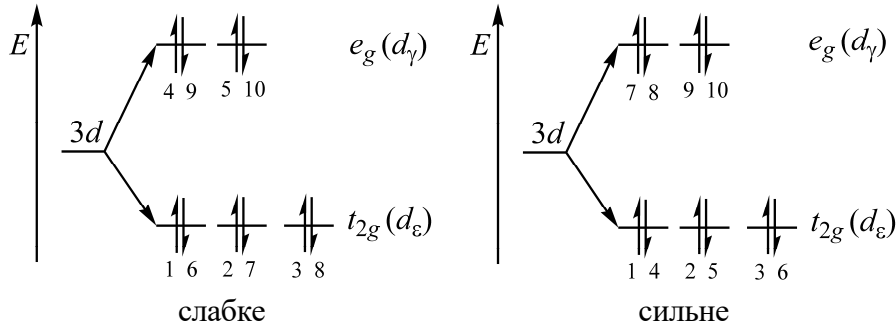
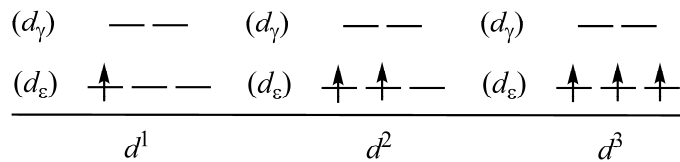


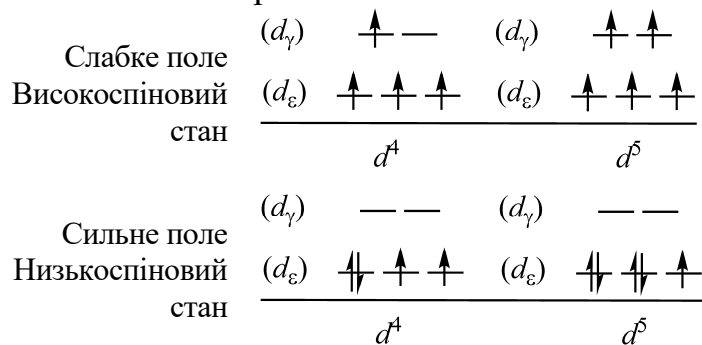
Рис. 4.10. Енергетична діаграма розподілу електронів атома $3d$ -елементу в слабкому та сильному октаедричному полі лігандів: цифри показують черговість заселення орбіталей електронами

За умови, коли енергія міжелектронного відштовхування вища за енергію розщеплення, то, у випадку слабкого поля, п'ять d -орбіталей заповнюються послідовно. Якщо, енергія розщеплення Δ вища за енергію міжелектронного відштовхування, то, у випадку сильного поля, спочатку повністю заповнюються орбіталі з меншою енергією, а потім орбіталі з вищою енергією (рис. 4.10).

Розподіл електронів по d_ϵ - і d_γ -орбіталям в октаедричному полі лігандів відбувається у відповідності з правилом Гунда і принципом Паулі. При цьому, незалежно від значення Δ_0 , перші три електрони заселяють d_ϵ -підрівень:

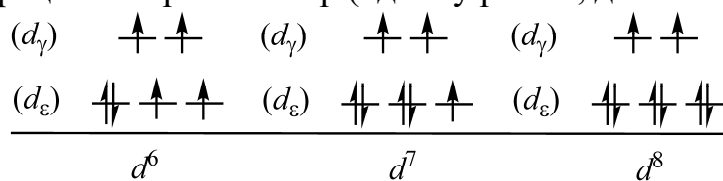


Якщо число електронів на d -підрівні більше трьох, то існує два варіанти для розміщення їх по підрівнях. При малих значеннях Δ_0 (слабе поле лігандів) електрони долають енергетичний бар'єр, що розділяє d_ϵ - і d_γ -орбіталі; четвертий і п'ятий електрони заселяють квантові комірки d_γ -підрівня. За умови сильного поля лігандів і високих значень Δ_0 заселення d_γ -підрівня четвертим і п'ятим електроном виключено, відбувається заповнення d_ϵ -орбіталей.

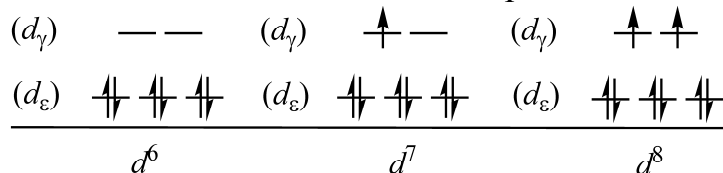


У випадку слабкого поля лігандів 4 або 5 електрон мають паралельні спіни, тому комплекс, що утворюється є сильно парамагнітним. У сильному полі лігандів утворюються одна, а потім дві електронні пари на d_ϵ -підрівні, тому такий комплекс виявляє менші парамагнітні властивості.

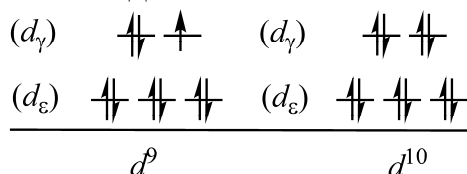
Шостий, сьомий і восьмий електрони (слабке поле) заселяють d_{ε} -підрівень, доповнюючи конфігурації електронних пар (одній у разі d^6 , дві – d^7 і три – d^8):



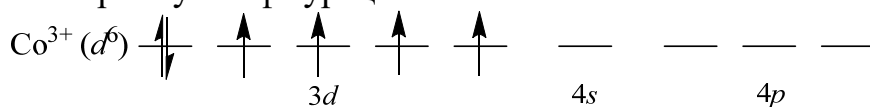
У випадку сильного поля шостий електрон заселяє d_{ε} -АО, утворюючи діаманітний комплекс, після чого сьомий і восьмий електрони заселяють d_{γ} -підрівень:



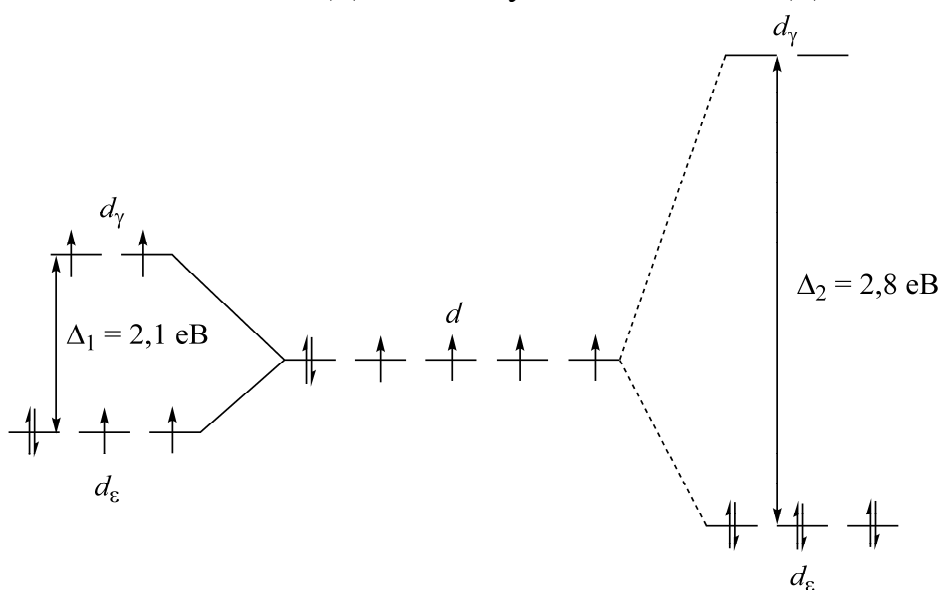
При восьмиелектронній конфігурації відмінності у будові між комплексами з лігандами слабого і сильного поля зникають. Заселення орбіталей дев'ятим і десятим електронами не відрізняється для комплексів обох типів:



Як приклад розглянемо характер розщеплення $3d$ -електронів йону Co^{3+} при утворенні октаедричних комплексів $[\text{CoF}_6]^{3-}$ і $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Вільний йон Co^{3+} ($3d^6$) має наступну електронну конфігурацію



Енергія відштовхування електронів, що знаходяться на одній і тій же орбіталі, для йону Co^{3+} дорівнює 251 кДж/моль, енергія розщеплення $3d$ -орбіталей у октаедричному полі лігандів F^- – 156 кДж/моль, а у полі NH_3 – 265 кДж/моль.



Високоспіновий комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$

Йон $\text{Co}^{3+} (d^6)$ у сферичному полі

Низькоспіновий комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Рис. 4.11. Розщеплення d -електронів йону Co^{3+} октаедричних комплексів $[\text{CoF}_6]^{3-}$ і $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Таким чином, у полі F^- Δ має невеликі значення, тому кількість непарних електронів на розщеплених орбіталях Co^{3+} така ж, як і у вільному йоні (рис. 4.11). У сильному полі лігандів, яке створюють молекули NH_3 , Δ більша, то енергетично вигідно, коли d -електрони заселяють d_e -орбіталі. Згідно спектрохімічного ряду, NH_3 належить до лігандів сильного поля, а F^- – слабого поля (рис. 4.12, 4.13).

У аніоні $[CoF_6]^{3-}$ ліганди F^- створюють слабе поле ($\Delta_0 = 13000 \text{ см}^{-1}$), і всі електрони $3d^6$ -АО заселяють d_e - і d_γ -орбіталі без спарювання.

У катіоні $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ліганди NH_3 створюють сильне поле ($\Delta_0 = 22900 \text{ см}^{-1}$), всі $3d^6$ -електрони заселяють енергетично вигідні d_e -орбіталі. Перехід електронів з d_e - на d_γ -орбіталі неможливий із-за високого енергетичного бар'єру (рис. 4.13).

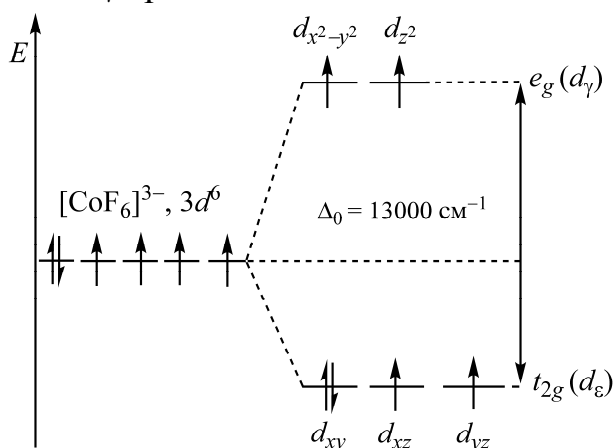


Рис. 4.12. Заселення електронами атомних орбіталей у комплексі $[CoF_6]^{3-}$.

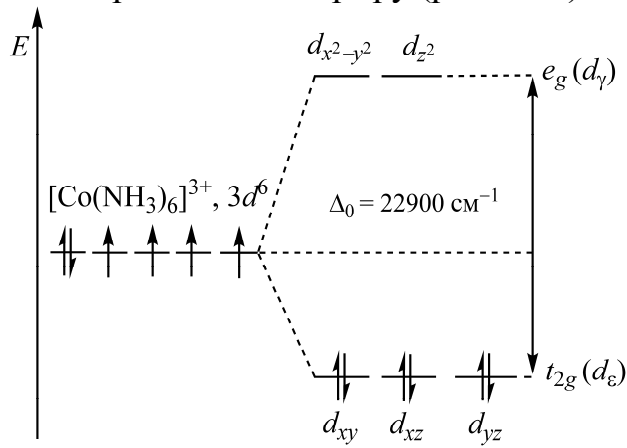


Рис. 4.13. Заселення електронами атомних орбіталей у комплексі $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

За характером розподілу електронів по орбіталях Co^{3+} іон $[CoF_6]^{3-}$ є *високоспіновим* (чотири непарних електрона), а іон $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ – *низькоспіновим* комплексом (непарні електрони відсутні).

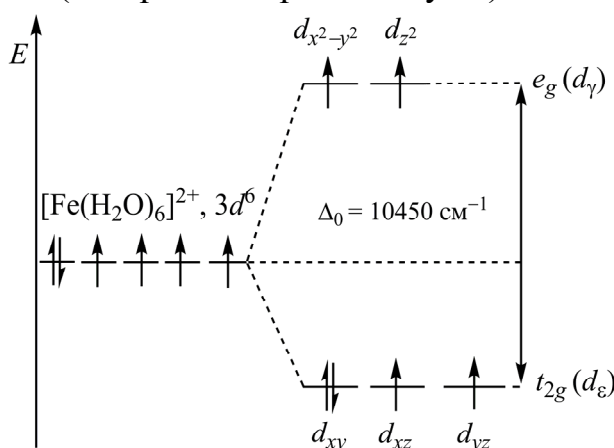


Рис. 4.14. Схема розподілу електронів по орбіталях у октаедричному полі лігандів для комплексного йону $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

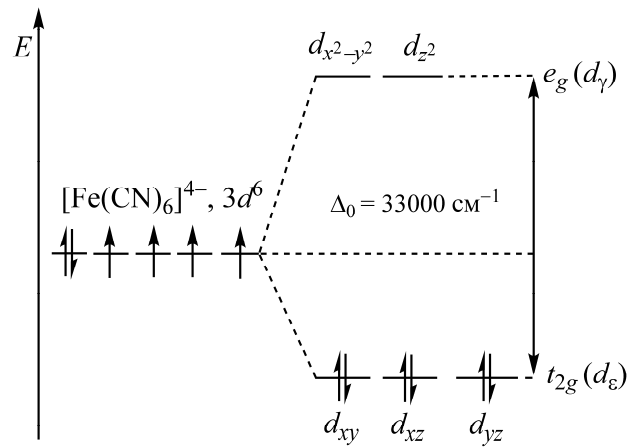


Рис. 4.15. Схема розподілу електронів по орбіталях у октаедричному полі лігандів для комплексного йону $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Згідно експериментальних даних, та у відповідності з характером розподілу електронів по d -орбіталям комплекс $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ діамагнітний, а комплекси $[CoF_6]^{3-}$, $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ і $[Co(CN)_6]^{4-}$ парамагнітні. У підгрупах d -елементів при переході від IV до VI періодів значення Δ однотипних комплексів зростає. Тому комплекси $4d$ - і $5d$ -елементів майже завжди низькоспінові.

Аналогічно можна описати схеми розподілу електронів по орбіталях у октаедричному полі лігандів для йонів $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (рис.4.14) і $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (рис. 4.15).

Ліганди H_2O створюють слабе поле, при цьому проблем з обміном електронами між d_ε - і d_γ -орбіталями не має і тому число неспарених електронів в комплексному іоні таке ж, як і в умовному йоні Fe^{2+} . Відповідно, утворений аквакомплекс – високоспіновий, парамагнітний. Навпаки, ліганди CN^- зумовлюють сильне розщеплення d -АО і електрони заселяють d_ε -орбіталі. Виграш енергії при цьому набагато більший ніж енергетичні затрати при спаровуванні електронів.

Величину параметру розщеплення визначають за спектрами поглинання сполук. Кванти світла, збуджують перехід електронів з нижчих d_ε -орбіталей на верхні d_γ , що і пояснює забарвлення сполук d -елементів.

Теорія кристалічного поля може пояснити багато властивостей сполук, але оскільки вона враховує лише вплив лігандів на центральний атом, а ліганди розглядаються як незмінні частинки, тому застосування її досить обмежене.

4.2.2. Енергія стабілізації кристалічним полем

У залежності від електронної структури центрального атому та місця ліганду в спектрохімічному ряді в результаті утворення комплексу досягається той чи інший виграш енергії, який називають *енергією стабілізації кристалічним полем* (ЕСКП), яка виражає різницю δ між енергіями вихідного d -рівня вільного центрального йона та нового стану орбіталей у комплексі.

Стабілізація кристалічним полем досягається в результаті розподілу електронів центрального атому виключно на низьких енергетичних підрівнях розщепленого лігандами різної симетрії даного рівня.

У випадку октаедричного поля найбільший виграш енергії досягається при повному заповненні електронами t_{2g} -підрівня (сильне поле, конфігурація t_{2g}^6), а підрівень e_g – залишається незаповненим. ЕСКП дорівнює нулю, якщо електрони повністю заселяють як підрівень t_{2g} так і підрівень e_g (картина однакова і в сильному, і слабкому полях). Таким чином, для конфігурації $t_{2g}^6 e_g^4$ ЕСКП дорівнює нулю. Така конфігурація характерна для високоспінових октаедричних комплексів з лігандами слабого поля, електронна конфігурація центрального атома яких d^5 (або $t_{2g}^3 e_g^2$).

Величину стабілізації октаедричним полем можна обчислити при додаванні $2/5\Delta_0$ до кожного електрона, розташованого на t_{2g} -орбіталях, та $-(\Delta_0 - 2/5\Delta_0)$ до електронів на e_g -орбіталях.

$$\delta_0 = \frac{2}{5} \Delta_0. \quad (4.4)$$

Так, для октаедричного комплексу, утвореного d^1 -йоном, енергія стабілізації кристалічним полем визначається рівнянням (4.4), тобто дорівнює $0,4\Delta_0$. Справа в тому, що єдиний d -електрон розташовується на нижчому t_{2g} -рівні. У випадку d^4 -центрального йона при не дуже великому Δ_0 заселяються не тільки t_{2g} -, а й e_g -орбіталі, тоді ЕСКП:

$$\delta_0 = 3 \cdot \frac{2}{5} \Delta_0 - 1 \cdot \frac{3}{5} \Delta_0 = \frac{3}{5} \Delta_0.$$

Коли енергія розщеплення Δ_0 має великі значення, то всі чотири електрони можуть розташуватись на t_{2g} -орбіталях, а від цього ЕСКП посиляться і

$$\delta_0 = 4 \cdot \frac{2}{5} \Delta_0.$$

Для d^5 -йона енергія ЕСКП може дорівнювати нулю

$$\delta_0 = 3 \cdot \frac{2}{5} \Delta_0 - 2 \cdot \frac{3}{5} \Delta_0 = 0,$$

коли оточуюче поле слабке, або $2\Delta_0$ – для сильного поля (при розташуванні всіх електронів на t_{2g} -рівні).

Оскільки δ є складовою частиною енергії зв'язку ліганд–центральный йон (M–L), то вона залежить від кількості d -електронів у системі, тобто від природи центрального йона, і розташування електронів на розщеплених рівнях. У тетраедричному полі енергія стабілізації характеризується залежністю

$$\delta_T = \frac{3}{5} \Delta_T, \quad (4.5)$$

Але в цьому випадку, як показують розрахунки, енергія розщеплення d -рівнів кристалічним полем Δ_T має менше значення, ніж в октаедричному полі

$$\Delta_T = \frac{4}{9} \Delta_0. \quad (4.6)$$

Це свідчить про те, що у перехідних металів октаедричні комплекси повинні легше утворюватись, ніж тетраедричні.

Конфігурація $d^5 = t_{2g}^3 e_g^2$ реалізується в високоспінових комплексах Fe(III), Mn(II), у яких розміри лігандів не впливають на ЕСКП, оскільки $\delta_0 \rightarrow 0$. Така ж картина спостерігається у комплексів, центральный атом яких має конфігурацію d^0 , ($\delta_0=0$). Прикладом комплексів з високими значеннями ЕСКП є високоспінові комплекси Cr(III) і низькоспінові Co(III). Електронна конфігурація $Cr^{3+} d^3 = t_{2g}^3 e_g^0$, тому $\delta_0 = \frac{2}{5} \Delta E_{0,3} = \frac{6}{5} \Delta E_0$ має високі значення. При зміні кількості електронів на d -рівні (збільшення або зменшення), наприклад, високоспіновий комплекс з конфігурацією $d^4 = t_{2g}^3 e_g^1$, то ЕСКП зменшиться: $\delta_0 = \frac{6}{5} \Delta E_0 - \frac{3}{5} \Delta E_0 = \frac{3}{5} \Delta E_0$.

Для низькоспінових октаедричних комплексів ЕСКП має максимальні значення для конфігурації центрального атому $d^6 (t_{2g}^6 e_g^0)$, а збільшення кількості електронів на d -підрівні зумовлює зниження ЕСКП. Наприклад, для комплексів Co(III) величина $\delta_0 = \frac{2}{5} \Delta E_0 \cdot 6 = \frac{12}{5} \Delta E_0$, а для комплексів Ni(III) або Co(II) з конфігурацією $d^7 (t_{2g}^6 e_g^1)$ $\delta_0 = \frac{2}{5} \Delta E_0 - \frac{3}{5} \Delta E_0 = \frac{9}{5} \Delta E_0$, тобто значення менші, ніж для похідних Co(III) і Fe(II), конфігурація яких d^6 .

Теорія кристалічного поля має істотні недоліки. У ній зв'язок центрального йона з лігандами розглядається як чисто іонний, що не завжди відповідає дійсності.

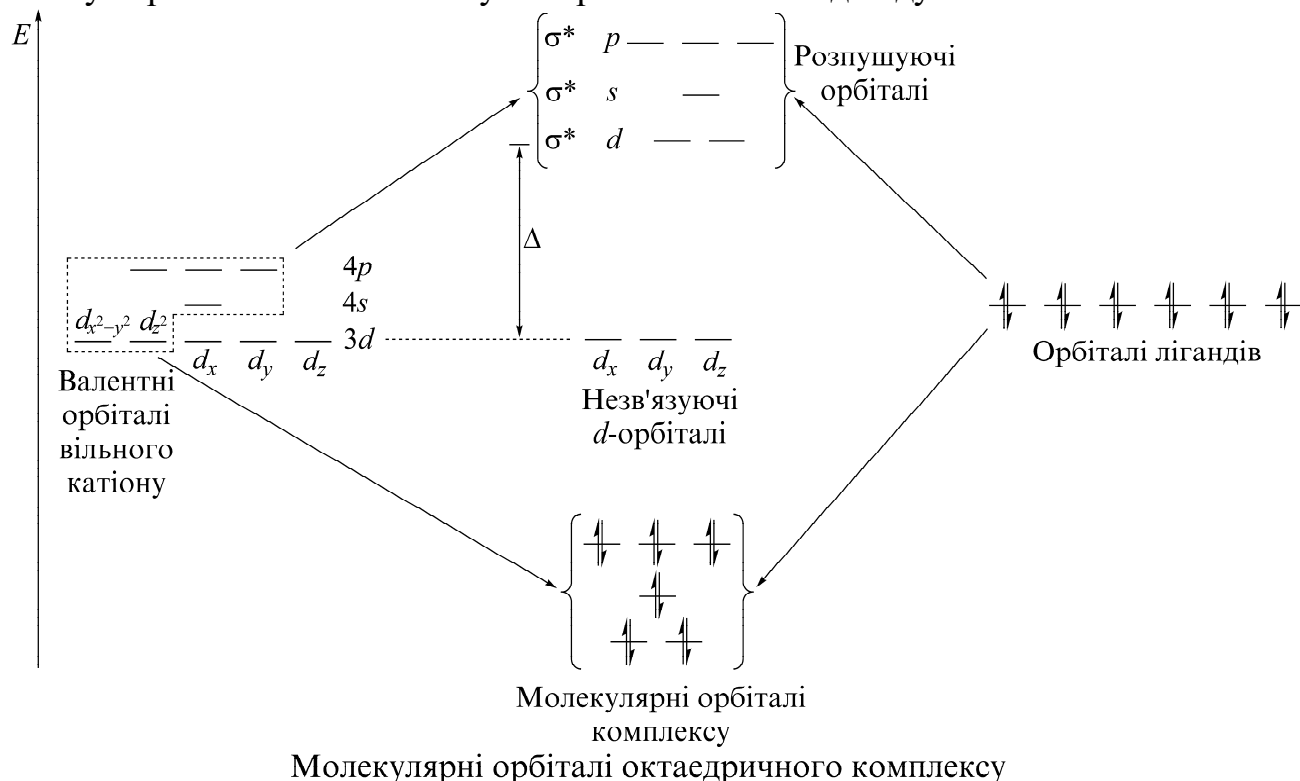
4.3. Метод молекулярних орбіталей

Основні положення цього методу були запропоновані Хундом і Маллікеном, а застосували його до комплексних сполук – Ван Флек, Оргел, Гріфітс та інші. Метод

молекулярних орбіталей – найбільш повна та узагальнена теорія, що пояснює властивості комплексів і розглядає центральний атом та ліганди як єдине ціле: ліганди утворюють ковалентні зв'язки із комплексоутворювачем. ММО визначає електронну структуру комплексу, на основі якої прогнозує його властивості. Метод молекулярних орбіталей використовує ТКП, приймаючи до уваги перекривання орбіталей йона металу та лігандів. Останній вносить 30 %-й внесок у загальну взаємодію між атомами. На основі цього розраховують діаграму енергетичних рівнів та оцінюють магнітні властивості комплексу.

Згідно МВЗ атомні $3d$ -, $4s$ -, $4p$ -орбіталі гібридизовані у шість еквівалентних d^2sp^3 -орбіталей, кожна з яких утворює локалізований двоелектронний зв'язок з лігандом. У ММО не існує локалізованих зв'язків метал–ліганд, тобто кожна орбіталь центрального йону ($3d_{z^2}$ і $3d_{x^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$ і $4p_z$) взаємодіє з σ -орбіталами будь-якого ліганду, що оточує йон металу.

Метод МО відкидає основне припущення ТКП, що ліганди можна розглядати безструктурно – як незмінні джерела електростатичного поля, і враховує їх електронні конфігурації та їх зміну при комплексоутворенні. При такому припущенні відпадає необхідність робити які-небудь висновки про характер хімічних зв'язків у комплексі. На відміну від ТКП, в якій окремі атоми або групи атомів у комплексі зберігають свою індивідуальність і зазнають лише деяких змін (збурення) в результаті взаємодії з лігандами, у методі МО комплекс розглядається як єдине ціле, в якому окремі атоми або молекули втрачають свою індивідуальність.



Молекулярні орбіталі октаедричного комплексу

Способи знаходження МО для багатоатомної системи реалізуються шляхом ЛКАО, у якому ψ МО являє собою лінійну комбінацію АО:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n = \sum_{i=1}^n c_i\psi_i \quad 4.7$$

де n – число атомів у системі; ψ_i – хвильові функції відповідних валентних електронів у атомах. Це означає, що орбітальний електрон з певною вірогідністю може перебувати біля кожного з атомів і поблизу даного атома він рухається приблизно як звичайний валентний електрон атома. Якщо відомі всі МО типу (4.7), то з їх допомогою можна встановити фізико-хімічні властивості системи.

4.3.1. Октаедричні комплекси без π -зв'язування.

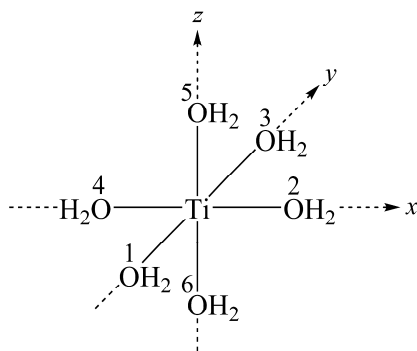


Рис. 4.16. Взаємне розміщення центрального атома і лігандів октаедричного комплексу.

Система координат взаємного розміщення центрального атома і лігандів октаедричного комплексу $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (рис. 4.16).

У d -елементів валентними є не лише $(n-1)d$ -орбіталі передостаннього, а і енергетично близькі ns -, np -орбіталі зовнішнього рівнів. Молекулярні орбіталі утворюються при енергетичній близькості та відповідній просторовій відповідності АО взаємодіючих частинок. Якщо припустити, що у лігандів при утворенні зв'язків приймають участь лише орбіталі, які розміщені на осях в напрямку до центрального атома, а тому, за умов симетрії, вони не здатні до π -зв'язування.

На рис. 4.17, а, б показано можливі комбінації σ -типу валентних орбіталей центрального атому і комбінації орбіталей лігандів, що відповідають їм за симетрією. s -Орбіталь центрального атому, яка має сферичну симетрію, однаково перекривається з орбіталями кожного із шести лігандів, які розміщені по осях октаедра. Це призводить до утворення семицентрових зв'язуючих і розпушуючих σ_s -МО (σ_s і σ_s^*).

Кожна з трьох p -орбіталей може перекриватися з орбіталями лігандів, що розміщені по осі витягнутої гантелі. Таке перекривання зумовлює утворення трьохцентрових, трьох зв'язуючих та трьох розпушуючих σ_p -орбіталей ($\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ і $\sigma_x^*, \sigma_y^*, \sigma_z^*$).

Орбіталі $d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2} перекриваються з орбіталями лігандів, що розміщені по осі витягнутих пелюсток. При цьому утворюються дві зв'язуючі та дві розпушуючі σ -МО ($\sigma_{x^2-y^2}, \sigma_{z^2}, \sigma_{x^2-y^2}^*, \sigma_{z^2}^*$). Пелюстки d_{xy} -, d_{yz} - і d_{xz} -орбіталей витягнуті по бісектрисам кутів октаедру, тому з орбіталями лігандів вони не комбінують (рис. 4.18). У

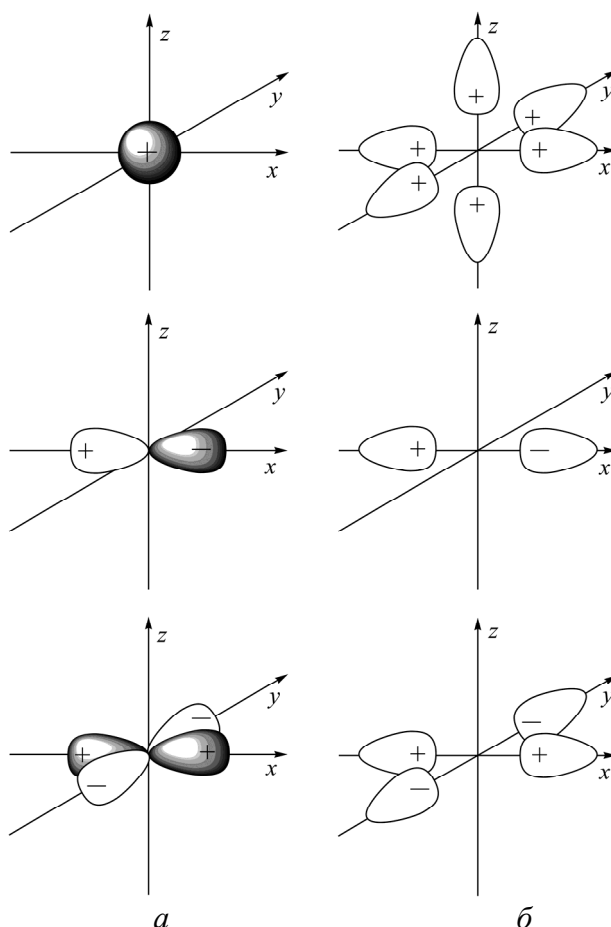


Рис. 4.17. Орбіталі центрального атома і орбіталі лігандів, які відповідають їм за симетрією.

октаедричних комплексах, без π -зв'язування, вони відіграють роль одноцентрових незв'язуючих орбіталей, які локалізовані при центральному атомі – π_d° ($\pi_{xy}^\circ, \pi_{yz}^\circ, \pi_{xz}^\circ$).

Октаедричні комплекси, в основному стані мають сім енергетичних рівнів: 3 – зв'язуючі, 3 – розпушуючі і один – незв'язуючий (рис. 4.19).

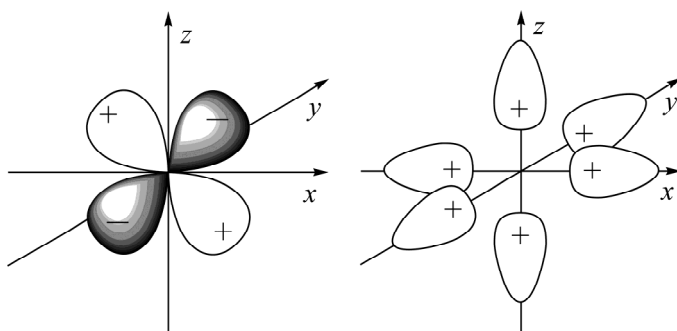


Рис. 4.18. d_{xy} -Орбіталь центрального атома і конфігурації орбіталей лігандів

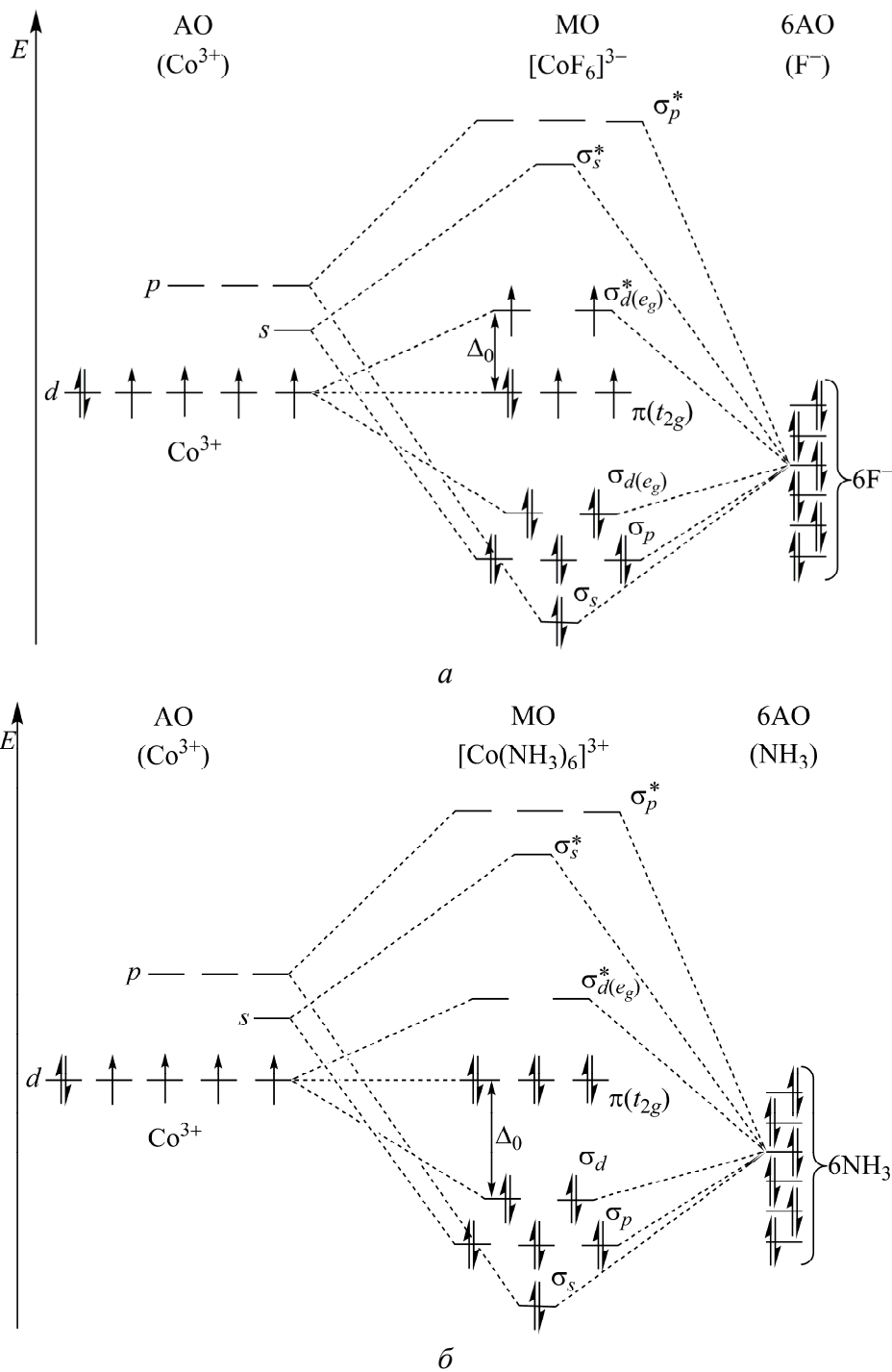


Рис. 2.19. Схема розподілу валентних електронів по МО: а – октаедричного високоспінового комплексу $[\text{CoF}_6]^{3-}$; б – октаедричного низькоспінового комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Залежно від ступеня виродження МО позначають: a – однократно, e – двократно і t – трьохкратно вироджені рівні. Тоді σ_s -МО позначають: a_{1q} і a_{1q}^* ; σ_d -орбіталі – e_g і e_g^* ; σ_p -орбіталі – t_{1u} і t_{1u}^* ; π_d -орбіталі – t_{2g} . Індеси g , $1g$, $2g$, $1u$ означають симетрію орбіталей, зірочка – розпушуючу орбіталь.

Розподіл електронів по МО високоспінового комплексу $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (рис. 4.19, а) і низькоспінового комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (рис. 4.19, б) відбувається так: із 18 валентних електронів ($\text{Co}^{3+} - 6e^-$ і лігандів – $12e^-$) $12e^-$ заселяють шість зв'язуючих σ -МО, інші $6e^-$ в йоні $[\text{CoF}_6]^{3+}$ розподілені на незв'язуючих π_d° - і розпушуючих π_d^* - орбіталах, а в йоні $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – лише на незв'язуючих π_d -орбіталах.

4.3.2. Тетраедричні комплекси з π -зв'язуванням.

У тетраедричних комплексах і молекулах d -елементів типу MnO_4^- , CrO_4^{2-} , TiCl_4 та подібним їм в утворенні зв'язків приймають участь п'ять $(n-1)d$ одна ns - і три np -орбіталі центрального атому і по три p -орбіталі від кожного з чотирьох лігандів. Сумарно утворюється 21 МО (рис. 4.20).

У тетраедричних комплексах d -елементів в утворенні σ -орбіталей приймають участь не лише s - і p -, але і d_{xy} -, d_{yz} -, d_{zx} -орбіталі центрального атома. Крім того, у тетраедричних комплексах d -елементів велика роль належить π -зв'язуванню, яке реалізується за участі як p -, так і всіх d -орбіталей комплексоутворювача.

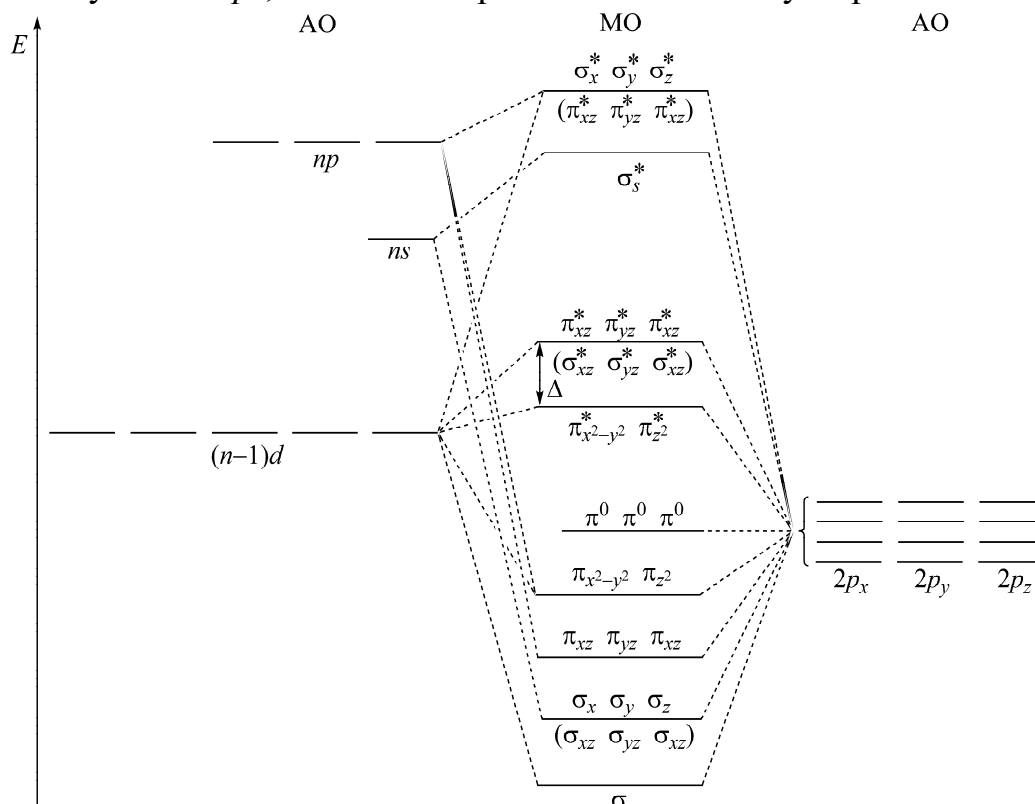


Рис. 4.20. Енергетична діаграма орбіталей тетраедричного комплексу з π -зв'язками.

З 21 молекулярної орбіталі тетраедричного комплексу чотири σ - і чотири σ^* -, п'ять π -, п'ять π^* - та три p -орбіталі лігандів – незв'язуючі π° -орбіталі. Розподіл електронів по МО тетраедричного комплексу показано на прикладі йону MnO_4^- :

він має 24 валентних електрона (сім електронів Mn, по чотири електрона від кожного атома O і один за рахунок заряду йона). Згідно МВЗ такий розподіл електронів показує, що йон MnO_4^- має чотири σ - і п'ять π -зв'язків, а атом Mn перебуває в sp^3 -гібридному (або d^3s) стані, стабілізованому π -зв'язуванням.

Схожий характер розподілу валентних електронів у VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , TiO_4^{4-} , TiCl_4 , ізоелектронних MnO_4^- . У таких йонах та молекулах електрони заселяють лише зв'язуючі та незв'язуючі МО, що зумовлює їх високу стійкість.

4.4. Співставлення ММО, МВЗ і ТКП.

ММО дає загальний підхід до опису властивостей комплексних сполук, у поєднанні ідей МВЗ та ТКП (рис. 4.21). Шести електронним парам зв'язуючих σ -орбіталей октаедричного комплексу, згідно положень методу валентних зв'язків, відповідають шість σ -зв'язків, що утворюються за донорно-акцепторною взаємодією d^2sp^3 -гібридних орбіталей центрального атома та електронних пар шести лігандів. π_d^* - і σ_d^* -МО у теорії кристалічного поля відповідають d -орбіталям, які виникають при розщепленні d -рівня в октаедричному полі лігандів (рис. 4.9).

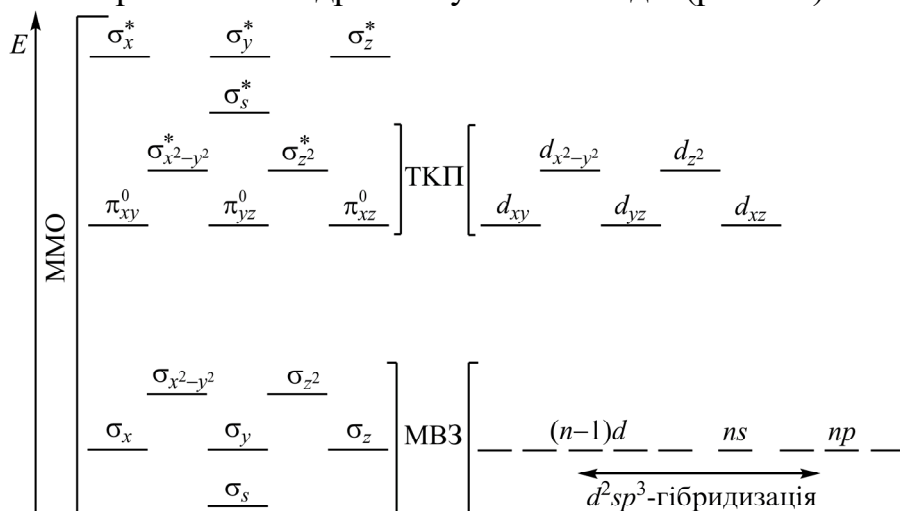


Рис. 4.21. Співставлення методу молекулярних орбіталей (ММО), методу валентних зв'язків (МВЗ) і теорії кристалічного поля (ТКП), що прикладені до октаедричного комплексу d -елементу

4.5. Забарвлення комплексів.

Багато комплексних сполук у водних розчинах мають яскраве забарвлення. Наприклад, водний розчин, що містить катіони $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, забарвлений в інтенсивно синій колір, катіони $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ дають фіолетове забарвлення, а катіони $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ – червоне (рис. 4.22). ТКП дозволяє пояснити появу забарвлення у комплексних сполуках, яке пояснюється переходом електронів на вакантні орбіталі з низького d_e -рівня на вищий вільний енергетичний d_g -рівень. Це відбувається за рахунок поглинання квантів видимого світла комплексами (наприклад, октаедричними).

При пропусканні світла через розчин, що містить катіони $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, виявляється смуга поглинання світла в жовто-зеленій області спектру (20300 cm^{-1} , $\lambda \approx 500 \text{ nm}$). Це пов'язано з переходом єдиного електрону з d_e -АО на d_g -підрівень (рис. 4.23).

Збудження електрону із π_d^* - в σ_d^* - стан потребує поглинання кванту енергії Δ . Тому, розчин $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, поглинає жовті промені, пропускаючи сині та червоні, тому забарвлення розчинів – фіолетове.

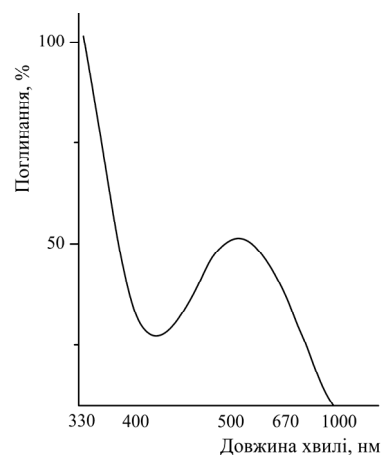


Рис. 4.22. Спектр поглинання комплексу $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Розчин солі $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ має зелений колір. У основному стані, при електронній конфігурації $\text{V}^{3+} 3d^2$, два неспарені електрони займають d_ϵ -підрівень (рис. 4.24). Існує всього два варіанти переходу двох електронів на d_γ -підрівень: або обидва електрони займають d_γ -АО, або тільки один з них. Будь-які інші переходи електронів, пов'язані із зменшенням сумарного спіну, заборонені. Смуга близько 400 нм у спектрі поглинання розчину $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ відповідає переходам електронів з високою енергією. Поглинання пурпурно-фіолетової області спектру дає додатковий колір розчину – яскраво-зелений.

Дослідження спектрів поглинання сполук дозволяє визначити Δ :

$$\Delta = EN_A, \quad E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}.$$

Для йону $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ $\Delta_0 = 238$ кДж/моль.

Розглянутий приклад електронного переходу називається $d-d$ -переходом. Спектри поглинання комплексів, що мають більше одного електрону складні, оскільки можлива більша кількість переходів електронів.

Причиною забарвлення комплексів можуть бути і електронні переходи з переносом заряду. Так, забарвлення MnO_4^- (фіолетовий) і CrO_4^{2-} (жовтий) пояснюється переходом незв'язуючих π^0 -електронів (локалізованих на O) на π_d^* -орбіталі (локалізовані на Mn або Cr).

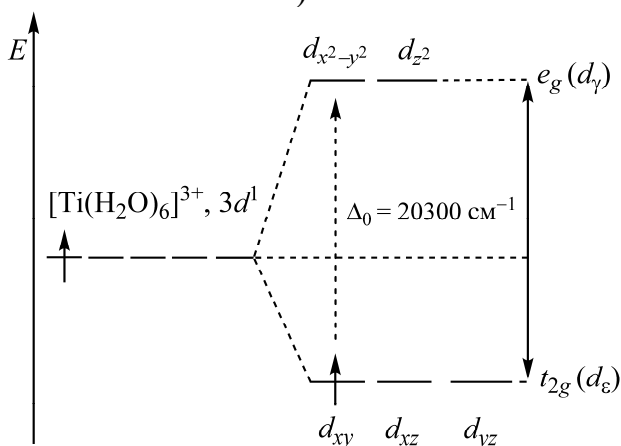


Рис. 4.23. Переход електрону з d_ϵ -рівня на d_γ -рівень у $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

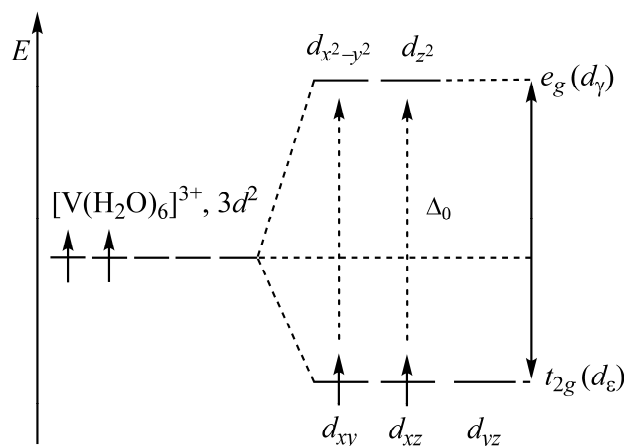


Рис. 4.24. Переход двох електронів з d_ϵ -рівня на d_γ -рівень у $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Якщо комплексоутворювач має електронну конфігурацію d^0 або d^{10} , то переходи електронів з d_ϵ - на d_γ -підрівень або навпаки неможливі або через відсутність електронів, або через відсутність вакантних орбіталей. Тому розчини комплексів з такими комплексоутворювачами, як Sc(III), Cu(I), Zn(II), Cd(II) тощо, не поглинають енергії у видимій частині спектру і здаються безбарвними.

Вибірковість поглинання світла залежить не лише від комплексоутворювача і ступенів його окиснення, але і від типу лігандів. Якщо замінити у комплексі ліганди, що знаходяться в лівій частині спектрохімічного ряду, на ліганди, що створюють сильне електростатичне поле, спостерігається збільшення частки енергії, що поглинається електронами зі світла, і як наслідок, – зменшення довжини хвилі відповідної смуги поглинання. Так, водний розчин, що містить катіони тетраакваміді (II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, забарвлений в блакитний колір, а розчин сульфату тетраамінміді (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ має інтенсивно синє забарвлення.

Теорія поля лігандів може пояснити зв'язок смуги поглинання з будовою комплексу тільки при симетричному полі кожного ліганду. Між тим для комплексів, які використовуються у фотометрії характерна несиметрична спрямованість поля "клешнеподібних" лігандів, наприклад саліцилату, оксихіноліну тощо. У відповідність із загальною думкою, теорія поля лігандів може пояснити лише слабкі смуги поглинання, для яких E набуває значень від 1 до 100. Більш сильні смуги поглинання комплексів елементів з d -електронами у зовнішньому (валентному) рівні можливо обумовлені частковим переносом електронів від ліганду на вакантні орбіталі центрального йону.

Існують правила заборони, що дозволяють визначити, які з переходів не повинні відбуватися або є неінтенсивними у спектрах.

1. Заборонені переходи між енергетичними станами, що характеризуються різним спіном (мультиплетністю). Ця властивість особливо важлива при інтерпретації спектрів люмінесценції, оскільки виникнення довгоживучих збуджених станів обумовлене такою заборonoю.

2. Заборона переходу по симетрії (парності). Знаючи симетрію хвильових функцій основного і збудженого станів, можна заздалегідь знати, в яких випадках збудження не викликає зміни дипольного моменту речовини, тобто смуга не повинна виявлятися в спектрі.

4.6. Спектрохімічний ряд лігандів.

Послідовність розміщення лігандів у спектрохімічному ряду в рамках ММО пояснюється величиною перекривання вихідних орбіталей: тим більша енергетична різниця між зв'язуючими та розпушуючими орбіталями тим більша Δ . Тобто, значення Δ зростає посиленням σ -зв'язування метал–ліганд. На значення Δ впливає π -зв'язування між центральним атомом і лігандами.

Якщо орбіталі лігандів (заповнені або не заповнені), які за умовою симетрії перекриваються з d_{xy} -, d_{yz} - і d_{xz} -орбіталями центрального атома, то до σ - і σ^* -МО додаються π - і π^* -МО. Орбіталі лігандів, які здатні до π -перекривання, – це, наприклад, p - і d -АО або π - і π^* -МО двоядерних молекул.

Участь d_{xy} -, d_{yz} - і d_{xz} -орбіталей у побудові π -орбіталей приводить до зміни Δ . У залежності від співвідношення енергетичних рівнів орбіталей центрального атома і комбінованих з ними орбіталей лігандів значення Δ може збільшуватися або зменшуватися. Якщо в π -взаємодії беруть участь орбіталі лігандів, що лежать вище, ніж орбіталі центрального атома, то Δ зростає (рис. 4.25, а). Подібний випадок має місце при участі у перекриванні вільних d - або π^* -орбіталей лігандів. При утворенні

РОЗДІЛ V. ОСНОВИ СТЕРЕОХІМІЇ

5.1. Зародження стереохімії

На початку XIX ст. англійський фізик, астроном і лікар Томас Юнг показав, що світло можна розглядати як хвилю. Французький фізик Огюстен Френель встановив, що світлові хвилі є поперечними, а коливання їх відбуваються перпендикулярно напрямку руху (як у хвиль на поверхні води: хвиля біжить вперед, а поплавок на воді коливається вгору – вниз). Пізніше, в XX ст., було встановлено, що світло – це електромагнітна хвиля, на зразок радіохвилі, тільки довжина хвилі у світла набагато менша. Термін "електромагнітна" означає, що у світла є електричні і магнітні поля, які здійснюють періодичні коливання, як хвилі на поверхні моря. Нас зараз цікавлять коливання тільки електричного поля. Виявляється, ці коливання відбуваються не абияк, а тільки перпендикулярно напрямку світлового променя. У звичайному світі (його випромінюють, наприклад, сонце, лампи розжарювання) коливання відбуваються випадково, у всіх напрямках. Але, пройшовши через деякі кристали, наприклад, турмаліну або ісландського шпату (прозорий різновид кальциту CaCO_3), світло набуває особливих властивостей: кристал ніби "зрізає" все коливання електричного поля, крім одного, розташованого в певній площині.

Французький фізик Етьєн Луї Малюс, який відкрив у 1809 році явище плоскополяризованого світла, вважав, що світло складається з частинок з двома полюсами – "північним" і "південним", і в світлі, що пройшло через ісландський шпат, всі полюси повернені в одну сторону. Тому він назвав таке світло поляризованим.

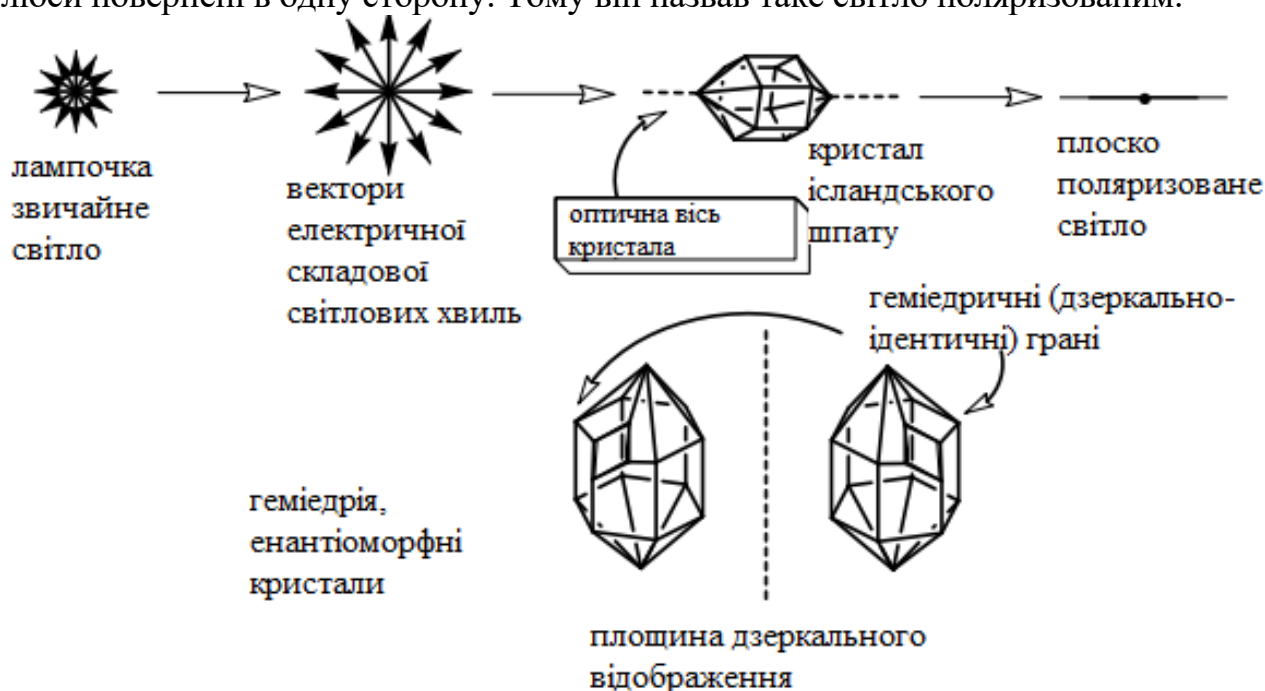


Рис. 5.1. Схема проходження світла крізь кристали ісландського шпату.

Далі з'ясувалося, що при проходженні поляризованого світла через деякі речовини відбувається цікаве явище: площина коливань електричного поля повертається навколо осі, вздовж якої йде промінь. Вперше це явище виявив в 1811 р. французький фізик Франсуа Домінік Араго в кристалах кварцу. Виявилось, що кварцова платівка, розміщена під прямим кутом до оптичної осі кристала, обертає площину поляризації на кут, пропорційний товщині пластинки. Причому

природні кристали кварцу мають неправильну, асиметричну будову, і бувають двох типів, які відрізняються за своєю формою, як предмет від свого дзеркального зображення (геміедрія). Ці кристали обертають площину поляризації світла в протилежних напрямках: право- і лівообертаючі. Такі дзеркальні форми назвали енантіоморфними (грец. *enantios* – інший, і *morphe* – форма).

У 1812-1815 роках інший французький фізик Жан Батист Біо і німецький фізик Томас Зеєбек встановили, що деякі органічні речовини також володіють цією властивістю, причому не тільки в кристалічному, а й в рідкому (скипідар), розчиненому (цукор, камфора, винна кислота) і навіть газоподібному стані. Так було доведено, що оптична активність може бути пов'язана не тільки з асиметрією кристалів, але і з якоюсь невідомою властивістю самих молекул. Виявилося, що, як і в разі кристалів, деякі хімічні сполуки можуть існувати у вигляді як право-, так і лівообертаючих різновидів, причому самий ретельний хімічний аналіз не виявляє між ними ніяких відмінностей. Фактично це був новий тип ізомерії, яку назвали оптична ізомерія. Виявилося, що крім право- і лівообертаючих, є і третій тип ізомерів – оптично неактивні. Це виявив в 1830 році німецький хімік Йенс Якоб Берцеліус на прикладі виноградної (дигідроксибурштинової) кислоти (оптично неактивна, а винна кислота точно такого ж складу в розчині володіє правим обертанням). Пізніше була відкрита і та, що не зустрічається в природі "ліва" винна кислота – правообертаючий антипод.

Розрізнити оптичні ізомери можна за допомогою поляриметра – приладу, що вимірює кут повороту площини поляризації. Для розчинів цей кут лінійно залежить від товщини шару і концентрації оптично активної речовини (закон Біо). Для різних речовин оптична активність може змінюватися в дуже широких межах. Так, в випадку водних розчинів різних амінокислот при 25°C питома активність (вона позначається як $[\alpha]_D$ і вимірюється для світла з довжиною хвилі 589 нм при концентрації 1 г / мл і товщині шару 10 см) дорівнює -232° для цистину, -86.2° для проліну, -11.0° для лейцину, $+1.8^\circ$ для аланіну, $+13.5^\circ$ для лізину і $+33.2^\circ$ для аспарагіну.

Цікавим фактом є те, що стереохімія народилася навіть раніше органічної хімії, роком народження якої можна вважати 1861, коли Бутлеровим були остаточно сформовані основні положення теорії хімічної будови.

Оптичну активність кристалів фізики пов'язували з їх асиметричністю; повністю симетричні кристали, наприклад, кубічні кристали кухонної солі оптично неактивні. Причина ж оптичної активності молекул довгий час залишалася абсолютно загадковою. Перше відкриття, що проливає світло на це явище, зробив в 1848 році нікому тоді не відомий Луї Пастер. Ще в студентські роки Пастер цікавився хімією і кристалографією, працюючи під керівництвом фізика Ж. Б. Біо і видатного французького хіміка Жана Батиста Дюма.

Після закінчення Вищої нормальної школи в Парижі молодий (йому було всього 26 років) Пастер працював лаборантом у Антуана Балара. До відкриття броду Балар був майже не відомий в наукових колах. Французький хімік Шарль Фредерік Жерар сказав: «Це не Балар відкрив бром, а бром відкрив Балара!». Своему асистенту він дав тему по кристалографії, не припускаючи, що це призведе до видатного відкриття.

В ході дослідження Пастер отримав кислу натрієву сіль виноградної кислоти $C_4H_5O_6Na$, наситив розчин амоніаком і повільним випаровуванням води отримав призматичні кристали натрій амонійевої солі $C_4H_4O_6NaNH_4$.

Кристали виявилися асиметричними, одні з них були як би дзеркальним відображенням інших: у половини кристалів одна характерна грань перебувала справа, а у інших – зліва. Озброївшись збільшувальним склом і пінцетом, Пастер розділив кристали на дві купки. Їх розчини, як і слід було очікувати, володіли протилежним оптичним обертанням. Після підкислення, він з кожного розчину виділив вихідну кислоту (яка на початку поділу була неактивною). Яке ж було його здивування, коли виявилось, що зразок, отриманий з одного розчину – це відома правообертаюча винна кислота, а інший – така ж кислота, але лівообертаюча.

Пастер вибіг з лабораторії і, зустрівши лаборанта фізичного кабінету, кинувся до нього і, обнявши, вигукнув: "Я тільки що зробив велике відкриття!" А полягало воно в тому, що давно відома неактивна виноградна кислота виявилася просто сумішшю рівних кількостей також відомої "правої" винної кислоти і раніше не відомої "лівої". Саме тому суміш не володіє оптичною активністю. Для такої суміші стали застосовувати назву рацемат (лат. *Racemus* – виноград). А два отриманих Пастером антиподи винної кислоти отримали назву енантіомери (від грец. *Enantios* – протилежний, інший). Пастер ввів для них позначення L- і D-ізомери (від латинських слів *Laevus* – лівий і *Dexter* – правий).

Пізніше німецький хімік Еміль Фішер пов'язав ці позначення з будовою двох енантіомерів однієї з найбільш простих оптично активних речовин – гліцеринового альдегіду $HOCH_2-CH(OH)-CHO$. У 1956 р. за пропозицією англійських хіміків Роберта Кана і Крістофера Інгольд і швейцарського хіміка Володимира Прелога для оптичних ізомерів були введені позначення *S* (від лат. *Sinister* – лівий) і *R* (лат. *Rectus* – правий); рацемат позначають символом *RS*. Однак за традицією широко використовуються і старі позначення (наприклад, для вуглеводів, амінокислот). Слід зазначити, що ці букви вказують лише на будову молекули ("праве" або "ліве" розташування певних хімічних груп) і не пов'язані з напрямком оптичного обертання; останнім позначають знаками плюс і мінус, наприклад, D – (–) – фруктоза, D – (+) – глюкоза.

Крім "ручного методу", Пастер відкрив ще два методи поділу рацемату на два антиподи. Біохімічний метод заснований на вибірковій здатності деяких мікроорганізмів засвоювати тільки один з ізомерів. Наприклад, цвільові гриби *Penicillium glaucum*, що ростуть на розведених розчинах виноградної кислоти або її солей, метаболізують тільки правий ізомер, залишаючи лівий без зміни.

Третій спосіб поділу рацематів чисто хімічний. Але для нього було потрібно заздалегідь мати оптично активну речовину (наприклад, винна кислота), яка при взаємодії з рацемічною сумішшю (наприклад, бутан-2-ол), давала б два естери, які є діастереомерами (речовинами з різними фізичними властивостями) і розділяються звичайними лабораторними методами. Інший приклад, оптично активна органічна речовина давала з виноградною кислотою оптично активну сіль, з якої можна було виділити відповідний енантіомер винної кислоти.

5.2. Теорія оптичної ізомерії

Робота Пастера, яка доводить можливість "розщеплення" оптично неактивної сполуки на антиподи – енантіомери, спочатку викликала у багатьох хіміків недовіру. Біо не повірив своєму асистенту, поки власноруч не повторив його дослід і не переконався в правоті Пастера.

Незабаром Жозеф Ле Бель за допомогою третього Пастерівського методу розділив кілька спиртів на оптично активні антиподи. Йоганн Вісліценус встановив, що існують дві молочні кислоти: оптично неактивна, що утворюється в скислому молоці (молочна кислота бродіння), і правообертаюча, яка з'являється в працюючому м'язі (м'ясо-молочна кислота). Подібних прикладів ставало все більше, і була потрібна теорія, що пояснює, чому ж відрізняються одна від одної молекули антиподів. Таку теорію створив молодий голландський вчений Вант-Гофф (1874 р., Утрехт). Одночасно і незалежно аналогічні ідеї висловив Ле-Бель. Основне положення цієї теорії: *атом Карбону в органічних сполуках чотиривалентний, чотири хімічні зв'язки спрямовані від нього під рівними кутами до вершин тетраедра.*

Якщо всі атоми або групи атомів, що знаходяться в вершинах тетраедра і зв'язані з центральним атомом Карбону, будуть різними, то можливі дві різні структури, які не поєднуються одна з одною обертанням в просторі. Якщо ж хоча б два замісники з чотирьох будуть однаковими, молекули стануть повністю ідентичними.

Подібні структури, які відрізняються одна від одної як права рука від лівої, отримали назву хіральні (від грец. *Heir* – рука). Таким чином, оптична активність – наслідок просторової ізомерії (стереоізомерії) молекул.

Атом Карбону, зв'язаний з чотирма різними замісниками, називається **асиметричним**. Асиметричними можуть бути і атоми інших елементів – Силіцію, Нітрогену, Фосфору, Сульфуру. Однак оптично активними можуть бути і сполуки без асиметричних атомів, якщо вони можуть існувати у вигляді двох дзеркальних ізомерів. Молекула буде асиметричною, якщо в ній немає жодного елемента симетрії – ні центру, ні осей, ні площин симетрії. Прикладом може служити молекула алону $H_2C=C=CH_2$, в якій є два різних замісники: $R_1R_2C=C=CR_1R_2$. Річ в тому, що ці замісники знаходяться не в одній площині (як, наприклад, у алкенів), а в двох взаємно-перпендикулярних площинах. Тому можливе існування двох дзеркальних ізомерів, які ніякими переміщеннями і поворотами неможливо поєднати один з одним.

Теорія Вант-Гоффа далеко не відразу завоювала визнання. Так, видатний німецький хімік-експериментатор Адольф Кольбе (його ім'ям названо кілька органічних реакцій) опублікував в травні 1877 року статтю, в якій різко і негативно відгукнувся про нову теорію. На щастя, Кольбе виявився в явній меншості, і теорія Вант-Гоффа, що заклала основи сучасної стереохімії, завоювала загальне визнання, а її творець в 1901 р. став першим лауреатом Нобелівської премії з хімії.

В даний час стереохімія як наука складається з чотирьох основних розділів.

1. Статична або конфігураційна стереохімія – визначає абсолютні конфігурації енантіомерів хіральних молекул і встановлює залежність знака і величини оптичного обертання від будови молекули.

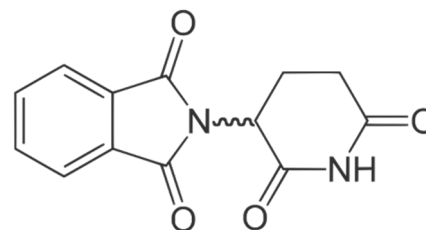
2. Конформаційний аналіз – аналізує просторову поведінку молекул за відсутності хімічних реакцій.

3. Динамічна стереохімія – вивчає вплив будови молекули на механізми і результат протікання хімічних реакцій.

4. Теоретична стереохімія – має справу з основними поняттями і концепціями, математичними основами стереохімії. З формального боку описує стереохімічні процеси.

5.3. Стереохімія і життя

Питання оптичної чистоти для ряду лікарських засобів набуло актуальності на фоні історії талідоміду. У 1950-60 роках він мав широке застосування в Європі як седативний і снодійний засіб (виробник: німецька фармацевтична компанія Chemie Grünenthal). У Німеччині в 1961 р. талідомід за обсягами продажів поступається лише аспірину. Особливо виробником зазначалося відсутність побічних ефектів препарату при прийомі вагітними жінками. Молекула талідаміду має 1 асиметричний центр і препарат випускався у вигляді рацемату. В 1956-62 р в Англії, Німеччині та інших європейських країнах було помічено незвичайне підвищення (понад 8000 випадків) вродженої потворності немовлят (мутація кінцівок – тюленьчі ласти) у жінок, які приймали талідомід. Встановлено, що за тератогенні властивості відповідальний (-)-енантіомер. Але, як було показано значно пізніше, ситуацію не змінило б і застосування індивідуального (+)-ізомера, оскільки останній повільно рацемізується в організмі.



Талідомід становить найбільшу небезпеку на ранніх стадіях вагітності (від 20 до 36 днів після зачаття). Імовірність появи дитини з фізичними вадами з'являється після прийому всього однієї пігулки талідоміду в цей проміжок часу.

Пошкодження плоду, викликані талідомідом, стосуються найрізноманітніших частин тіла. Серед найбільш поширених зовнішніх проявів виділяються дефекти або відсутність верхніх або нижніх кінцівок, відсутність вушних раковин, дефекти очей і мімічної мускулатури. Крім того, талідомід впливає на формування внутрішніх органів, руйнівним чином діючи на серце, печінку, нирки, травну і сечостатеву системи, а також може призводити в окремих випадках до народження дітей з відхиленнями в розумовому розвитку, епілепсією, аутизмом. Близько 40% новонароджених, які зазнали впливу препарату на стадії розвитку плоду, померли до свого першого дня народження. Деякі руйнівні впливи (зокрема, що стосуються статевої системи дитини) можуть проявитися лише через багато років після народження.



Рис. 5.3. Дефект ступні, викликаний прийомом талідоміду.

Рис. 5.2. Молекула талідоміду.

В даний час талідомід застосовується для лікування прокази, множинної мієломи та інших онкологічних захворювань. Застосування препарату регулюється програмою *Pharmion Risk Management Program (PRMP)*.

У 1996 році в червневому номері журналу *J. Chem. Education* (Vol. 73, p. 481) була надрукована стаття, присвячена стереохімії, під назвою "Коли молекула дивиться в дзеркало".

На першій сторінці обкладинки цього номера був незвичайний малюнок. На боці добродушного пса була зображена структурна формула пеніциламіну. Пес дивиться в дзеркало, а звідти на нього дивився страшний звір з вискаленою пащею і піднятою дибом шерстю. На боці звіра була зображена та ж сама структурна формула у вигляді дзеркального відображення першої. Пояснюється це особливою властивістю деяких хімічних сполук, яке тісно пов'язане з їх оптичною активністю – енантіомерністю.

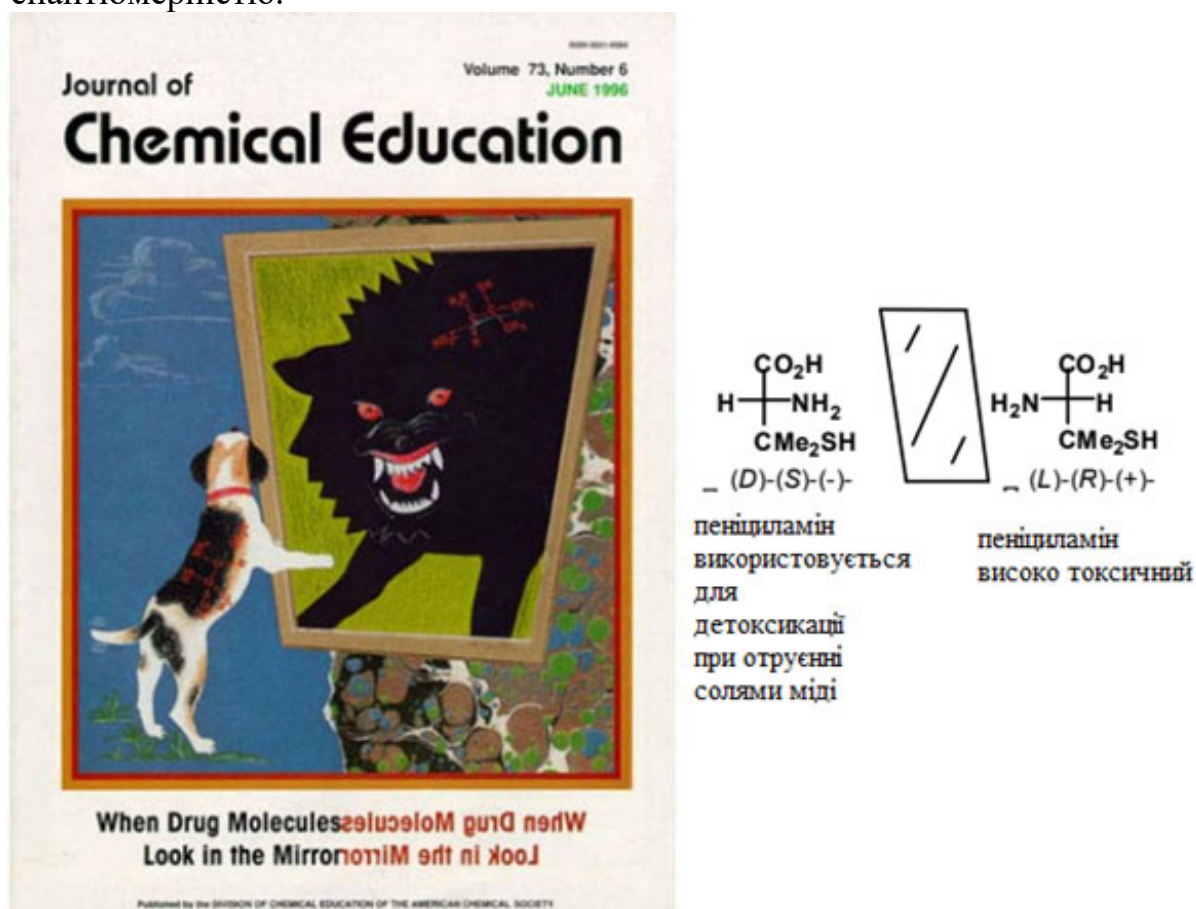


Рис. 5.4. Обкладинка *J. Chem. Education*, 1996, Vol. 73 та ізомери пеніциламіну.

В якості прикладів біоактивних сполук також можна розглянути кетамін, ібупрофен, напроксен, метадон, карвол та лімонен (рис. 5.5).

Кетамін ((*RS*)-2-(2-Хлорофеніл)-2-(метиламіно)циклогексанон) є NMDA-антагоністом, зв'язуючий при високій концентрації також опіоїдні мю- і сигма-рецептори. Використовується для внутрішньовенної та комбінованої анестезії. Має виражений загальний анестезуючий та анальгезуючий ефекти (є як гіпнотиком, так і анальгетиком). Викликає так звану дисоціативну анестезію. Дія препарату обумовлена пригніченням різних відділів ЦНС. Кетамін більшою мірою знижує соматичну більову чутливість ніж вісцеральну, що потрібно враховувати при порожнинних операціях.

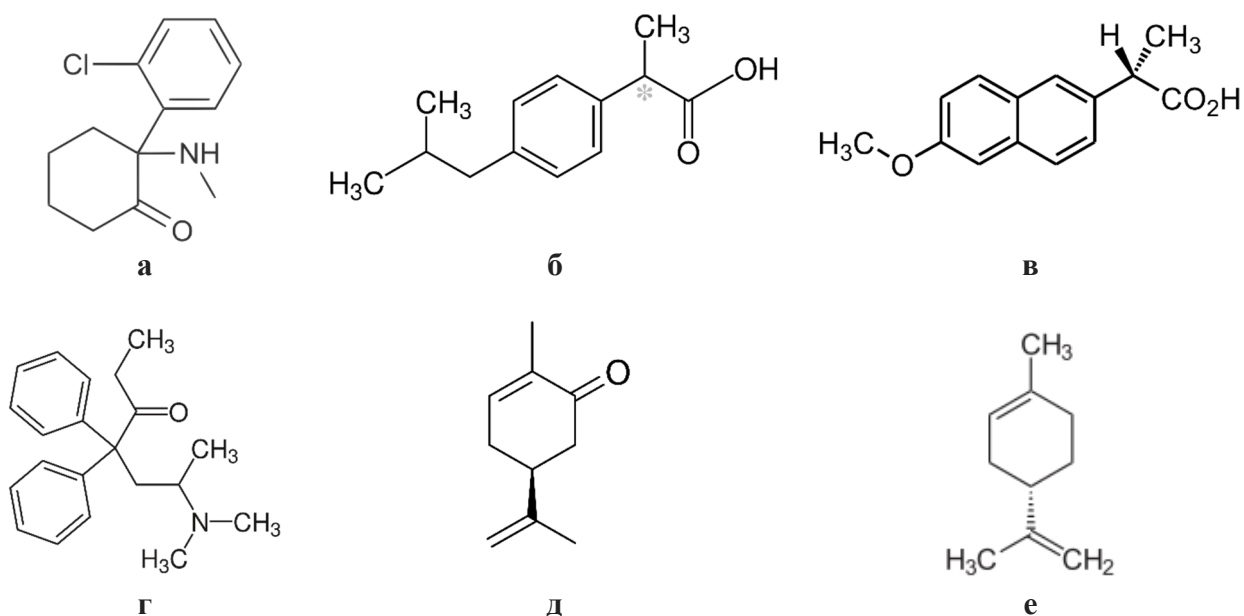


Рис. 5.5. Структури оптично активних препаратів:
 а) кетамін; б) ібупрофен, в) метадон, г) метадон, д) карвол, е) лімонен.

Досліджено, що одноразове прийняття кетаміну пацієнтами з суїцидальними нахилами, різко знижує депресію і думки про самогубство. Застосовується у вигляді рацемату, але *S*-(+)-ізомер в 4 рази сильніший анестетик.

Ібупрофен ((*RS*)-2-(4-ізобутилфеніл)пропанова кислота) є нестероїдний протизапальний препарат, який чинить анальгезуючу, жарознижуючу і протизапальну дію завдяки невибіркової блокади обох форм ферменту циклооксигенази (ЦОГ-1 і ЦОГ-2). Робить інгібуючий вплив на синтез простагландинів (Pg). Анальгезуюча дія найбільш виражена при болях запального характеру. Як і усі НПЗП, ібупрофен має антиагрегантну активність. Тільки *S*-(+)-ізомер проявляє активність.

Напроксен ((+)-(*S*)-2-(6-метоксинафтален-2-іл)пропанова кислота) — синтетичний препарат, що є за хімічною структурою похідним пропанової кислоти, та відноситься до групи нестероїдних протизапальних препаратів. Механізм дії препарату, як і інших представників групи нестероїдних протизапальних препаратів, полягає у інгібуванні ферменту циклооксигенази, яка забезпечує перетворення арахідонової кислоти у простагландини, у тому числі у вогнищі запалення. *R*-ізомер є гепатотоксичним.

Метадон ((*RS*)-6-диметиламіно-4,4-дифенилгептан-3-он) є синтетичним опіоїдом. Вперше був синтезований в Німеччині, в 1937 році Густавом Ерхартом та Максом Бокмюлем, як внутрішнє джерело опіатів, як ефективних знеболювальних засобів. В Україні використовується в замісній підтримуючій терапії, як засіб для лікування наркоманії. Спочатку був введений для ВІЛ-позитивних пацієнтів. Засіб не дуже токсичний, в порівнянні з героїном, в багатьох країнах заборонений через високу смертність, оскільки досить часто його змішують з іншими речовинами. В порівнянні з героїном метадон значно дешевший наркотик і залежність від нього більша. Якщо від героїну синдром відміни («ломка») триває 12 місяців, то від метадону він триває від 1 року до 2.

Карвон (мента-6,8(9)-дієн-2-он) - природна речовина з родини терпеноїдів. *S*-(+)-Карвон знайдено в насінні кмину (50-60%), кропу (20-30%), в цедрі мандарина

і апельсина (малі концентрації). Натуральний $R(-)$ -карвон добувають із м'яти (до 70%). Деякі ефірні олії, наприклад gingergrass, містять суміш енантіомерів. Карвон, а точніше ефірні олії, що містять багато карвону, широко використовуються в харчовій промисловості. Наприклад, жувальна гумка Wrigley's Spearmint Gum містить $R(-)$ -карвон в якості ароматизатора. Також використовується в якості освіжувача повітря. Ефірні олії, що містять карвон, застосовуються в ароматерапії.

Лімонен (1-метил-4-ізопропенілціклогексен-1) вуглеводень групи терпенів. Існує у вигляді рацемичної суміші. Міститься в багатьох ефірних оліях (в ефірних оліях цитрусових до 90% D-ізомеру). D-лімонен ((R) -енантіомер) володіє цитрусовим запахом і використовується в якості аромату в парфумерії і в виробництві ароматизаторів. Запах L-лімонену ((S) -енантіомер) має яскраво виражений запах хвої, цей енантіомер також використовується в якості аромату. Обговорюються його можливі канцерогенні властивості.

5.4. Елементи симетрії в органічних молекулах

Для опису просторової будови молекул важливе знання елементів симетрії.

Симетричний об'єкт містить один або кілька елементів симетрії, для яких можна дати математичне визначення. Нижче наведені найпростіші відомості про елементи симетрії, які зустрічаються в органічних молекулах.

Центр симетрії (центр інверсії), i

Центром симетрії об'єкта називається точка i , яка задовольняється такими умовами: для будь-якої точки A , що належить об'єкту, завжди знайдеться точка A' , така, що належить тому ж об'єкту так, що точки A , i , A' лежать на одній прямій і точки A і A' рівновіддалені від точки i .

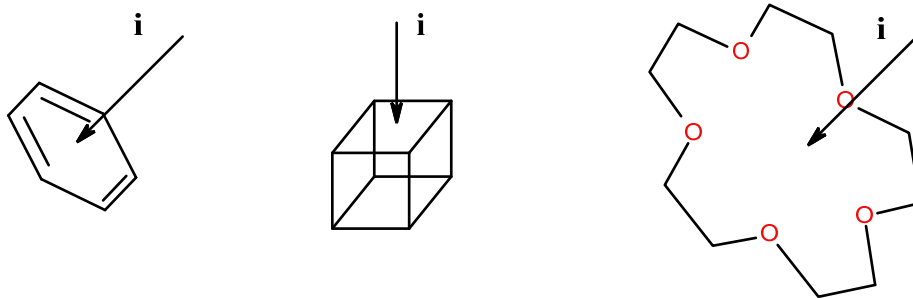


Рис. 5.6. Приклади центрально-симетричних молекул.

Площина симетрії, σ

Площиною симетрії називається площина σ , яка задовольняється такими умовами: для будь-якої точки A , що належить об'єкту, завжди знайдеться така точка

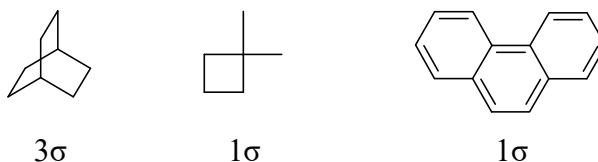


Рис. 5.7. Приклади молекул з площиною симетрії σ .

A' , також що належить цьому об'єкту, що пряма, проведена через точки A і A' , буде перпендикулярна площині σ і точки A і A' рівновіддалені від площини σ .

Проста вісь симетрії n -го порядку C_n

Віссю симетрії n -ного порядку називається вісь, що проходить через даний об'єкт, при повороті навколо якої на кут $360^\circ/n$ об'єкт поєднується сам з собою.

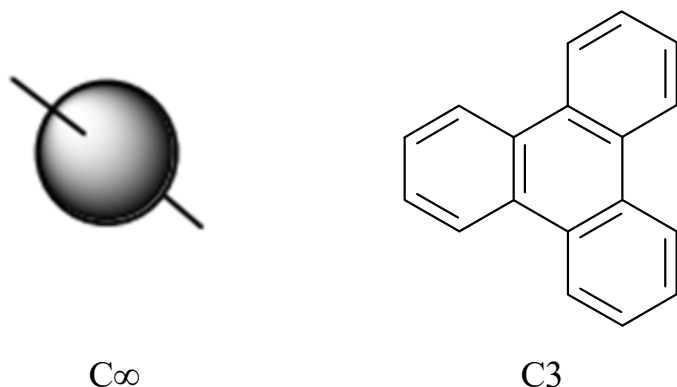


Рис. 5.8. Приклади молекул з простою віссю симетрії n -го порядку C_n .

Вісь симетрії C_1 (поворот на 360°) називають тривіальним елементом симетрії.

Існує також вісь симетрії нескінченного порядку C_∞ . Поворот навколо цієї осі на будь-який кут приводить до суміщення об'єкта з самим собою (вісь, що проходить через центр кола і перпендикулярна його площині, кожна вісь, що проходить через центр кулі).

Дзеркально-поворотна вісь симетрії n -ого порядку S_n

Це складний елемент симетрії, що включає дві операції: поворот навколо осі на кут $360^\circ/n$ і відображення в площині, перпендикулярній даній осі. При виконанні операцій, відповідних осі S_n , об'єкт поєднується сам з собою.

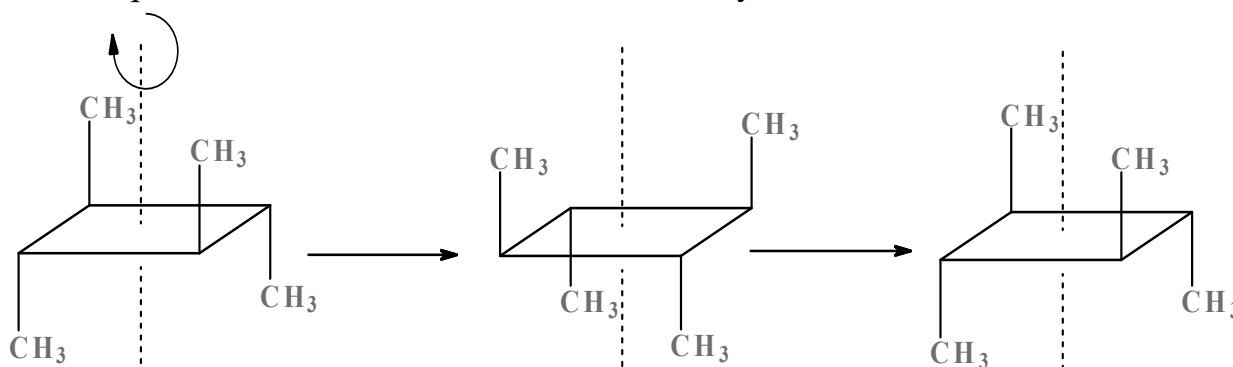


Рис. 5.9. Дзеркально-поворотна вісь симетрії 4-ого порядку S_4 на прикладі 1,2,3,4-тетраметилциклобутану.

Зазвичай розглядають на прикладі 1,2,3,4-тетраметилциклобутану в якому присутня дзеркально-поворотна вісь симетрії четвертого порядку, S_4 . Сенс операцій на малюнку зводиться до отримання вихідної молекули через послідовні операції повороту (90°) і дзеркального відображення.

Крім осі S_4 в даному об'єкті присутня також проста поворотна вісь C_2 (поворот на 180°), що збігається з віссю S_4 .

5.5. Електронна будова атомів, здатних до оптичної ізомерії

Гібридизація атома Карбону $1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow 1s^2 2(sp^3)^4$ призводить до тетраедричної моделі. І саме цей факт є фізичною основою виникнення оптичної активності. Деякі інші атоми, які часто зустрічаються в органічних сполуках, можуть також переходити в збуджений (гібридизований) стан. Атом Нітрогену може гібридизуватися аналогічно Карбону: $1s^2 2s^2 2p^3 \rightarrow 1s^2 (sp^3)^5$ на трьох sp^3 - орбіталях він несе по

одному електрону, а на четвертій - два. Нітроген має тетраедричну просторову будову з кутом зв'язку $\text{HNN} = 106.8^\circ$ (в амоніаку), а неподільна пара у нього відповідає за основні властивості. Положення цієї неподільної пари в амінах не є статичним і при кімнатній температурі молекула амоніаку зазнає інверсії зі швидкістю 2011 раз в секунду, а бар'єр інверсії становить 23 кДж/моль. Тобто, звичайні третинні (з різними замісниками) аміни неможливо розділити на енантіомери. Але якщо замінити цю пару атомом Оксигену (як це має місце в N-оксидах), то виділення оптичних ізомерів цілком можливо.

Деяко інша ситуація виникає і в випадку атома Фосфору. При розгляді електронної будови фосфіну $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ виявляється, що гібридизація 3s- і 3p-орбіталей неефективна. Тому в атомі Фосфору присутні три зайнятих p-орбіталі (по одному електрону на кожній), і одна повністю заповнена 3s-орбіталь. Молекула пірамідальна і бар'єр інверсії фосфіну підвищується до 113 кДж/моль, що призводить до існування оптичних ізомерів тризаміщених фосфінів при кімнатній температурі. Очевидно, що аналогічно N-оксидам, можуть існувати хіральні фосфіноксиди. Атом Оксигену у воді і етерах гібридизований ($1s^2 2s^2 2p^4 \rightarrow 1s^2 2(sp^3)^6$), і так само має майже тетраедричну конфігурацію (кут $\text{HOH} = 104.5^\circ$), з двома повністю заповненими sp^3 -орбіталями (неподільними електронними парами). Сірководень і сульфід побудовані аналогічно фосфіну ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$), атом Сульфуру не гібридизований. Але одна з вільних електронних пар може бути окиснена до сульфоксидів ($\text{R}_1\text{R}_2\text{S} \rightarrow \text{O}$). Останні конфігураційно стабільні і можуть бути розділені на оптичні антиподи.

5.6. Молекулярне моделювання

Для розгляду будови молекул часто використовують молекулярні моделі. Вони бувають трьох основних типів.

1. Моделі, які просто допомагають візуально уявити тривимірну архітектуру і стереохімію, але не відображають реальних пропорцій. Це різного виду **кулестрижневі моделі**. Вони найбільш дешеві і допомагають візуально уявити молекулу в трьох вимірах, маніпулювати проєкційними формулами, будувати і визначати стереоізомери.

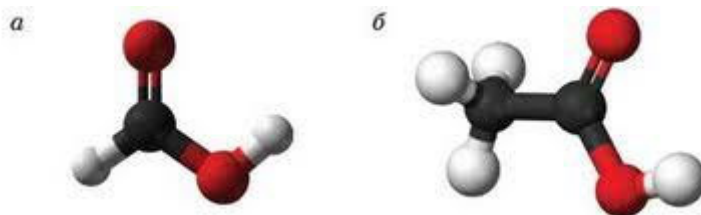


Рис. 5.10. Приклади кулестрижневих моделей мурашиної (а) та оцтової (б) кислот.

2. **Моделі Дрейдінга**. Структурні моделі, вірно передають довжини зв'язків і валентні кути, які можна використовувати для вимірювання відстаней між незв'язаними атомами в молекулах, але які не відображають розміри самих атомів. На вигляд вони такі ж, як і шарострижневі, але виконані з більшою точністю, найчастіше використовуються в органічній хімії. Коректно передають міжатомні відстані, довжини зв'язків і величини валентних кутів в моделях молекул.



Рис. 5.11. Приклади моделей Дрейдінга діоксану (а) та етану (б).

3. Моделі "заповненого простору", які забезпечують близьке до реальності тривимірне уявлення про те, як молекула виглядає насправді. Це напівсферичні моделі Стюарта - Бріггеба і Фішера-Хіршфельдер-Тейлора та ін. Вони найбільш трудомісткі у виготовленні і тому дорогі. Найбільш серйозним недоліком їх є просторова перевантаженість, що не дозволяє безпосередньо вимірювати міжатомні відстані та інші параметри молекули.

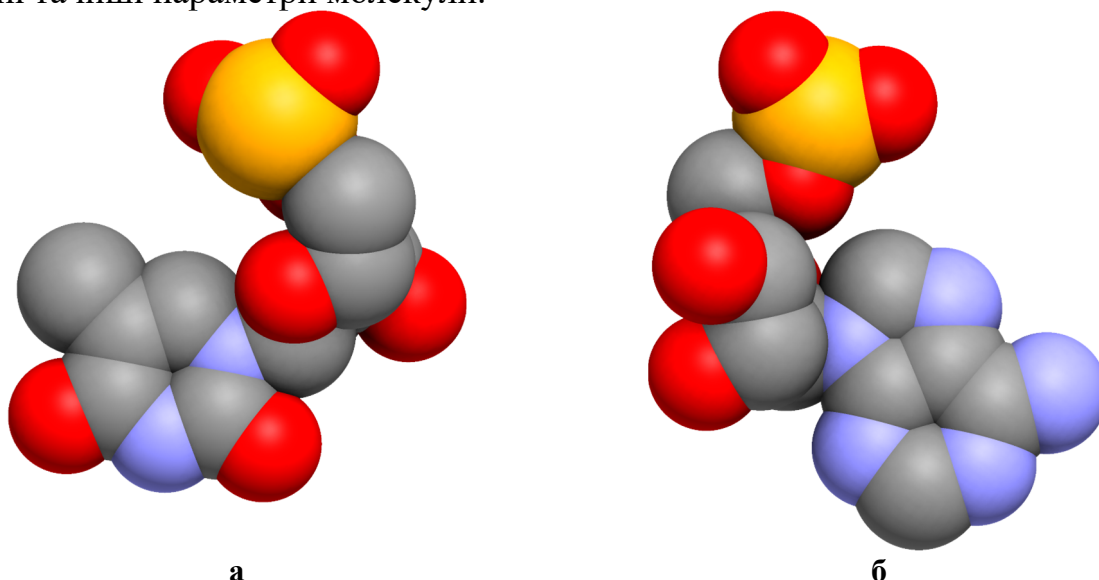


Рис. 5.12. Напівсферичні моделі Стюарта – Бріггеба тимідинмонофосфату (а) та аденозинмонофосфату (б).

5.7. Поворотна ізомерія

Перехід від найпростішого органічного вуглеводню - метану, до його найближчого гомологу - етану ставить проблеми просторової будови, для вирішення яких недостатньо знати тільки довжини міжатомних зв'язків і валентних кутів. Справді, не змінюючи ні валентних кутів, ні довжин зв'язків, можна уявити собі безліч геометричних форм молекули етану, що відрізняються одна від одної взаємним поворотом карбонових тетраедрів навколо з'єднуючих їх зв'язків С-С. В результаті такого обертання виникають поворотні ізомери (*конформери*). Енергія різних конформерів неоднакова, але енергетичний бар'єр, що розділяє різні поворотні ізомери, для більшості органічних сполук невеликий. Тому за звичайних умов, як правило, не можна зафіксувати молекули в одній чітко визначеній конформації (зазвичай в рівновазі співіснують кілька, які легко переходять одна в одну поворотну форму).

Конформаціями називаються різні геометричні (просторові) форми, які молекула може приймати в результаті обертання навколо простих зв'язків і інших внутрішньомолекулярних рухів, що проходять без розриву хімічних зв'язків.

Причина наявності потенційного енергетичного бар'єру в етані (екліптична - загальмована конформація), який становить приблизно 3 ккал/моль (14 кДж/моль), остаточно не з'ясована. На сьогодні відомо, що сили відштовхування Ван-дер-Ваальса між атомами Гідрогену в екліптичній конформації етану недостатньо, так як відстань між зближеними атомами Гідрогену в етані становить 0,23 нм., тоді як вандерваальсовий радіус атома Гідрогену дорівнює 0,12 нм., тому сумарний радіус двох протонів 0,24 нм. Отже, енергія сумарної взаємодії трьох екліптичних пар атомів Гідрогену не може перевищувати 0.4 ккал/моль.

Електростатичне відштовхування, яке виникає між диполями слабополярних σ - зв'язків С-Н, також не може бути причиною виникнення щодо високого бар'єру обертання в етані. Для досягнення зазначеної величини зв'язки С-Н повинні бути практично іонними.

Можливою причиною є гіперкон'югація, що виникає між електронами σ -зв'язків та зумовлює додаткову стабілізацію саме загальмованої конформації.

5.8. Способи графічного зображення конформацій і їх номенклатура

Розгляд почнемо з молекули етану. Для неї можна передбачити існування двох максимально відмінних по енергії конформацій. Вони зображені нижче у вигляді перспективних проєкцій ("лісопильні козли"), бічних проєкцій (або проєкцій "летючі клини"), формул Ньюмена і проєкційних формул Фішера.

В перспективній проєкції (лісопильні козли) зв'язок С-С треба уявити йдучим в далину; розміщений зліва атом Карбону наближений до спостерігача, а що стоїть праворуч - віддалений від нього.

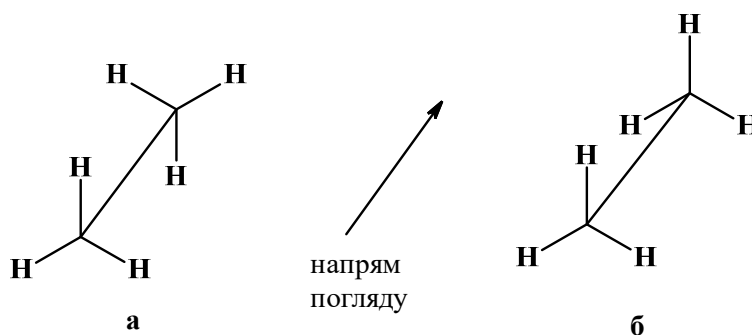


Рис. 5.13. Перспективні проєкції "лісопильні козли" етану: а) загальмована конформація; б) екліптична конформація.

У бічній проєкції чотири атоми Карбону лежать в площині креслення. "Жирні" клиновидні зв'язки потовщенням клина показують на вихід з площини у напрямку до спостерігача того атома, до якої звернене потовщення. Пунктирні клиновидні зв'язки позначають видалення атома від спостерігача.

Іноді, для зображення конформації зручно застосовувати проєкції М. Ньюмена (1955 р.), у якій молекулу розглядають уздовж зв'язку С-С (атоми Карбону накладаються один на одного). Три лінії, що розходяться під кутом 120 ° з центру

кола, позначають зв'язки найближчого до спостерігача атома Карбону; лінії, що виходять із-за кола - зв'язки віддаленого атома Карбону.

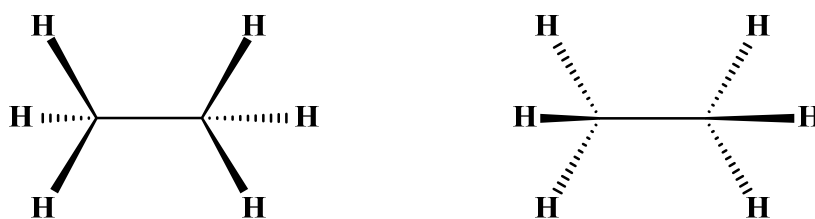


Рис. 5.14. Бічні проєкції (або проєкцій "летючі клини") етану.



Рис. 5.15. Формули Ньюмена етану.

Зображену праворуч конформацію називають *екліптичною* (атоми Гідрогену обох CH_3 -груп знаходяться один проти одного). Екліптична конформація має підвищену внутрішню енергію, і тому не вигідна.

Конформацію, зображену ліворуч, називають *загальмованою*, маючи на увазі, що вільне обертання навколо зв'язку $\text{C}-\text{C}$ "гальмується" в цьому положенні, тобто молекула існує переважно в цій конформації.

Мінімум енергії, необхідної для повного обертання молекули навколо певного зв'язку називається *бар'єром обертання* для даного зв'язку. Бар'єр обертання в молекулі, подібної етану, може бути виражено через зміну потенційної енергії молекули як функції зміни двогранного (торсіонного) кута системи. Двогранний кут (позначається "тау") зображений на рис. 5.16.

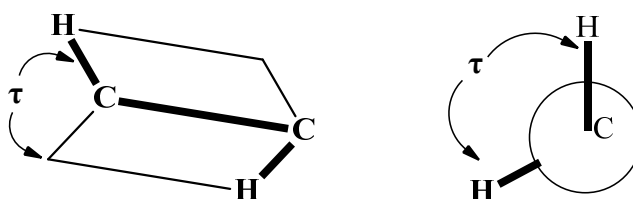


Рис. 5.16. Двогранний, торсіонний кут τ .

Торсіонний кут (torsion angle) - кут крутіння (англ.), а напруга, залежна від величини кута τ - торсіонна напруга.

Енергетичний профіль обертання навколо зв'язку $\text{C}-\text{C}$ в етану показаний на рис. 5.17. Обертання "заднього" атома Карбону зображено зміною двогранного кута між двома показаними атомами Гідрогену. Бар'єр обертання, що розділяє дві форми етану, становить близько 3 ккал/моль (12.6 кДж/моль). Мінімуми кривої потенційної енергії відповідають загальмованій конформації, максимуми - екліптичній. Оскільки при кімнатній температурі енергія деяких зіткнень молекул може досягати 80 кДж/моль, то бар'єр в 12.6 кДж/моль легко долається і обертання в етані розглядають як вільне.

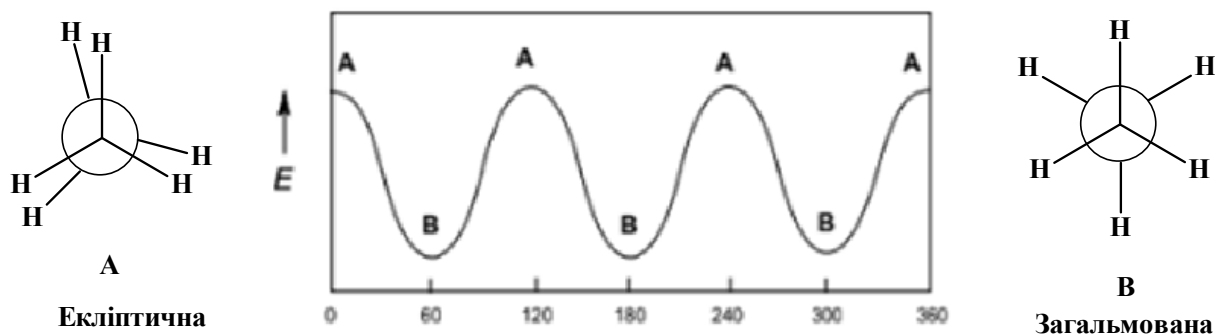


Рис. 5.17. Діаграма потенційної енергії ротамерів етану при кімнатній температурі.

Кожна точка на кривій потенційної енергії відповідає певній конформації. Точки, що відповідають максимумам (А) та мінімумам (В) відповідають конформаційним ізомерам, тобто переважаючим компонентам в суміші всіх можливих конформацій.

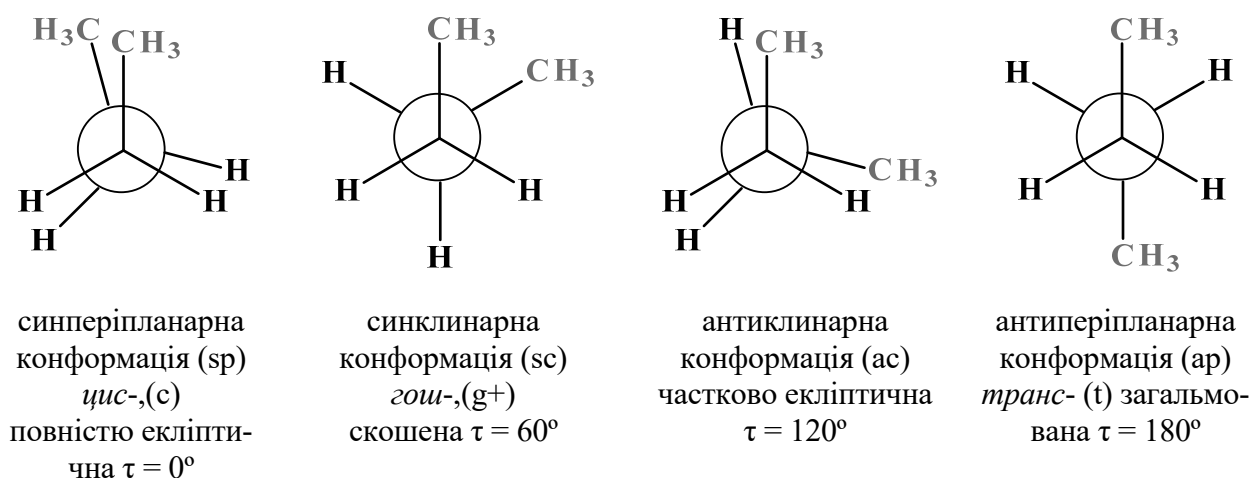


Рис. 5.18. Граничні конформації бутану.

У бутану можна виділити вже чотири граничні конформації. Різниця між найбільш стабільною конформацією (*транс-*, антиперіпланарна) і найменш стабільною (*цис-*, синперіпланарна) оцінюється приблизно в 5 ккал/моль (18.9 кДж/моль).

Як зазначалося, різниця в енергіях напруження екліптичної і загальмованої конформації бутану значно перевищує різницю в енергіях аналогічних конформацій молекули етану (5 і 3 ккал/моль, відповідно). Така відмінність викликана тим, що CH_3 -групи за розмірами більше атомів Гідрогену. Тому CH_3 -групам молекули бутану складніше розташуватися поруч, ніж двом атомам Гідрогену молекули етану.

Оскільки молекула в різних конформаціях володіє різною енергією, при даній температурі спостерігається різна заселеність конформацій. Заселеними виявляються конформації, що відповідають мінімумам енергії. Такі конформації називаються **конформерами** (в більш строгому визначенні конформера йдеться про безліч близьких конформацій поряд потенційного мінімуму).

Конформації, що відповідають максимумам енергії, не заселені. Їх слід розглядати як перехідні стани в процесі перетворення одного конформера в інший. В багатьох випадках найбільш заселеною виявляється загальмована конформація, в якій торсіонна напруга мінімальна.

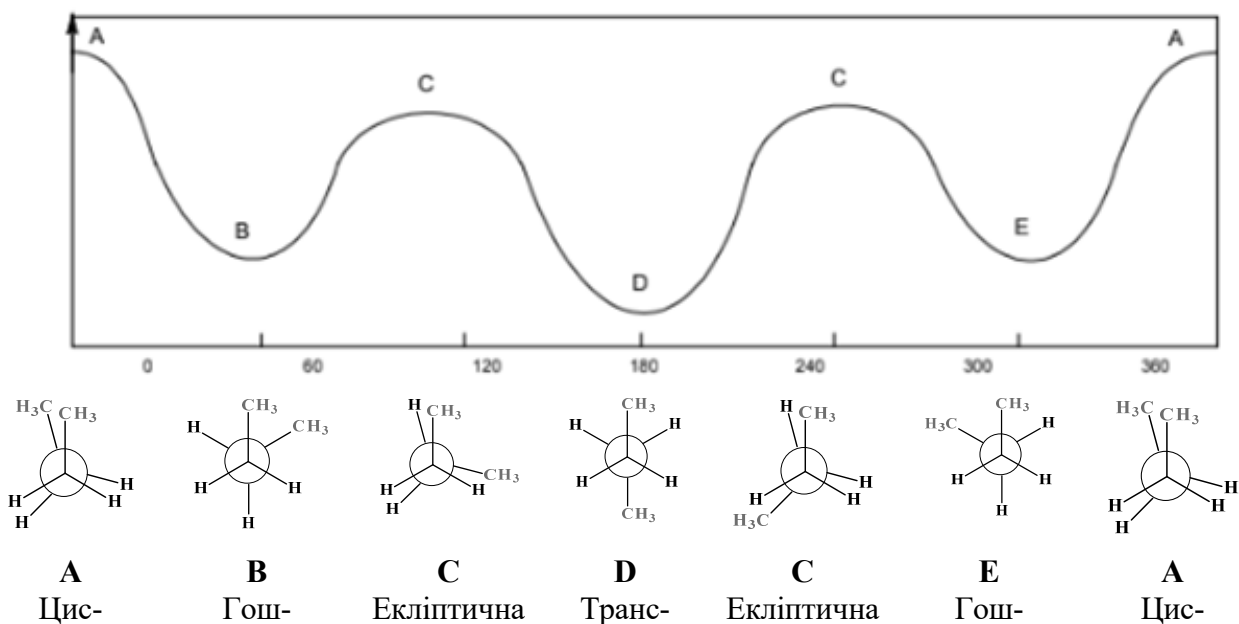


Рис. 5.19. Діаграма потенційної енергії ротамерів бутану при кімнатній температурі.

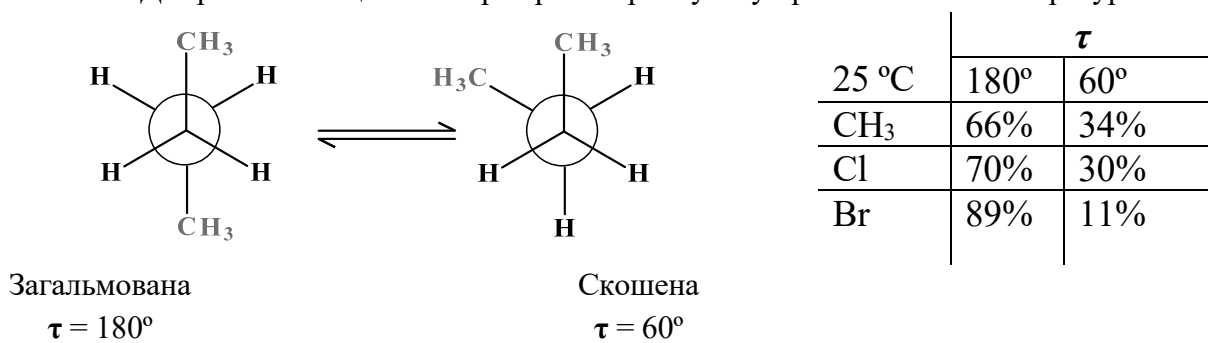


Рис. 5.20. Заселеність конформацій при 25 °C для дизаміщених етанів.

Але в ряді випадків в силу додаткових внутрішньомолекулярних взаємодій (наприклад, внутрішньомолекулярних водневих зв'язків) більш заселеною може виявитись *гош*-конформація.

Отже, **конформації - це різні неідентичні просторові форми молекули, які мають певну конфігурацію. Конформери - це стереоізомерні структури, що знаходяться в рухомій рівновазі і здатні до взаємоперетворення шляхом обертання навколо простих зв'язків.**

Іноді бар'єр таких перетворень стає досить високим (наприклад, оптично активні дифеніли). У таких випадках говорять вже не про конформер, а про реально існуючі стереоізомери.

5.9. Хіральність та енантіомери, правила утворення проєкцій

Як уже зазначалося раніше, серед органічних сполук зустрічаються речовини, здатні обертати площину поляризації світла. Це явище називають оптичною активністю, а відповідні речовини - оптично активними.

Оптично активні речовини зустрічаються у вигляді пар оптичних антиподів - ізомерів, фізичні і хімічні властивості яких в звичайних умовах однакові, за винятком одного - знаку обертання площини поляризації. (Якщо один з оптичних антиподів має, наприклад, питоме обертання +25 °, то інший - питоме обертання -25 °).

Оптична ізомерія з'являється тоді, коли в молекулі присутній асиметричний атом Карбону (або інший хіральний елемент). Так називають атом Карбону, зв'язаний з чотирма різними замісниками. Можливі два тетраедричних розташування замісників навколо асиметричного атома. Обидві просторові форми не можна поєднати ніяким обертанням; одна з них є дзеркальним відображенням іншого.

Наприклад, молочна кислота (2-гідроксипропанова кислота) існує у вигляді двох антиподів (рис. 2.21) L-(+) - молочна кислота і D-(-) - молочна (м'ясо-молочна) кислота, а також рацемічну суміш – (D, L) -молочна кислота бродіння.

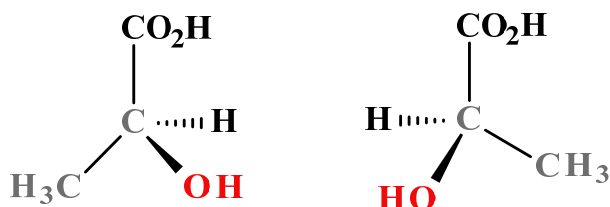


Рис. 5.21. Антиподи молочної кислоти.

Для виникнення оптичної активності досить найменшої відмінності в будові радикалів при асиметричному атомі.

Оптично активні молекули також можуть мати осі симетрії, але в них не повинно бути площин і центрів симетрії. Молекули, що задовольняють ці умови, називають *хіральними*, а даний вид ізомерії називають *оптичною ізомерією*, *дзеркальною ізомерією* або *енантіомерією*. Обидві дзеркальні форми складають пару оптичних антиподів або енантіомерів (від грец. enantios - протилежний).

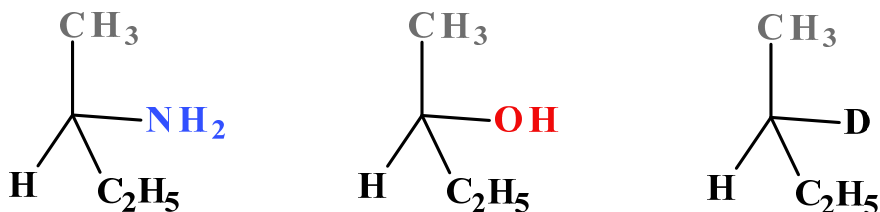


Рис. 5.22. Приклади хіральних молекул.

Енантіомери - просторові ізомери, пов'язані один до одного як предмет до свого дзеркального відображення (як права рука до лівої).

Для умовного зображення асиметричного атома на площині користуються проєкційними формулами Е. Фішера. Їх отримують, проєктуючи на площину атоми, з якими зв'язаний асиметричний атом. При цьому сам асиметричний атом, як правило, опускають, зберігаючи лише перехрещення ліній і символи замісників.

Щоб пам'ятати про просторове розташування замісників, іноді зберігають в проєкційних формулах переривчасту вертикальну лінію (верхній і нижній замісник видалені за площину креслення), проте часто цього не роблять (рис.5.23).

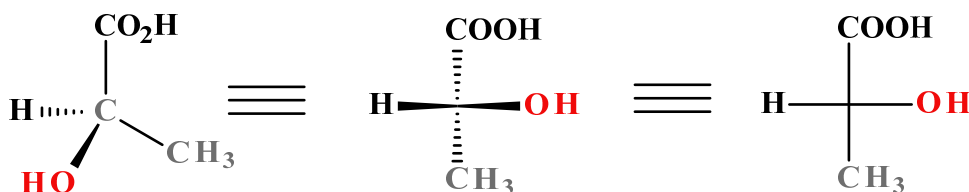


Рис. 5.23. Трансформація тетраедричної структури у проєкцію Фішера (D-(-)- молочна кислота).

Наведемо кілька прикладів проєкційних формул відомих природних об'єктів:

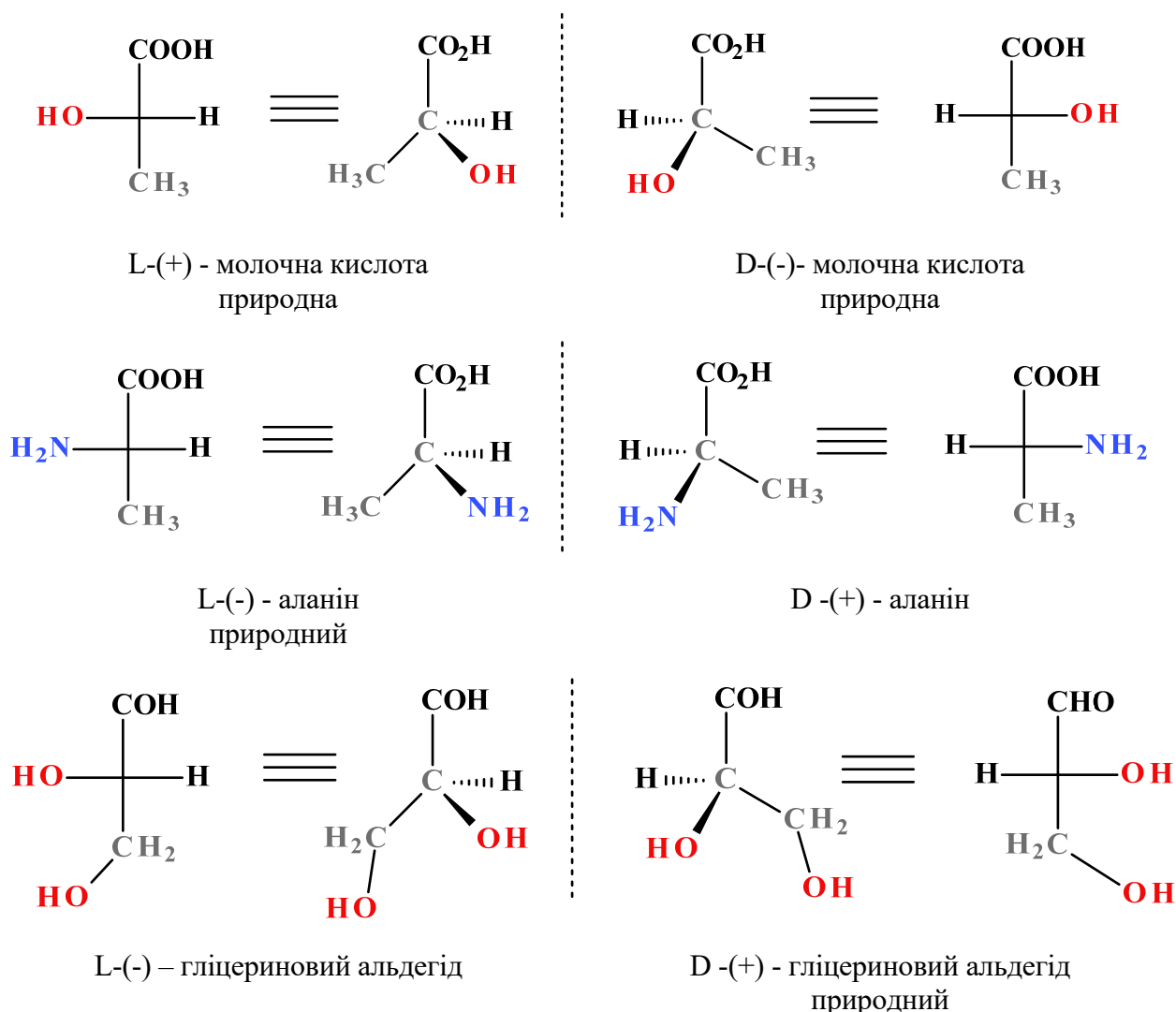


Рис. 5.24. Проекції Фішера для молочної кислоти, аланіну та гліцеринового альдегіду.

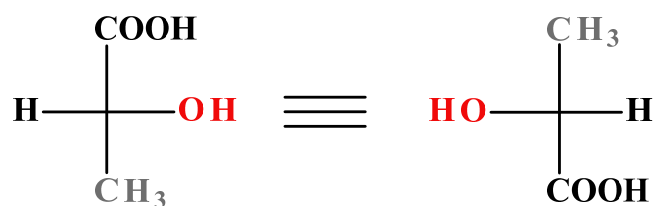
При назвах речовин наведені їх знаки обертання: це означає, наприклад, що лівообертаючий антипод аланіну має просторову конфігурацію, що виражається саме наведеною вище формулою, а її дзеркальне зображення відповідає правообертаючому аланіну. Визначення конфігурації оптичних антиподів проводиться експериментально. Також під формулами наведені приналежності до D- або L-ряду. Це застаріла номенклатура, яка використовується тільки для природних об'єктів, конкретно, для амінокислот, вуглеводів і гідроксикислот. Заснована на положенні функціональної групи (OH або NH₂) в проєкційній формулі Фішера. D - (лат. Dexter - правий) – функціональна група праворуч, L - (лат. Laevus - лівий) – функціональна група знаходиться зліва. Стереодескриптори D- і L-ставляться на початку хімічного назви речовини без дужок.

Кожен оптичний антипод може бути зображений дванадцятьма різними проєкційними формулами - в залежності від того, як розташована модель при проєкції, з якого боку ми дивимося на неї. Щоб стандартизувати проєкційні формули, введені певні правила їх написання.

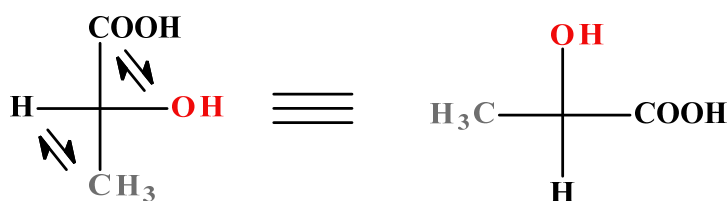
Так, головну функціональну групу, якщо вона стоїть в кінці ланцюга, прийнято ставити зверху, головний ланцюг зображувати вертикально.

Для того, щоб зіставляти "нестандартно" написані проєкційні формули, треба знати наступні правила перетворення проєкційних формул.

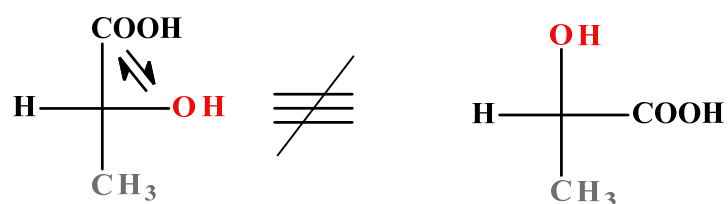
1. Формули можна обертати в площині креслення на 180° , не змінюючи їх стереохімічного сенсу:



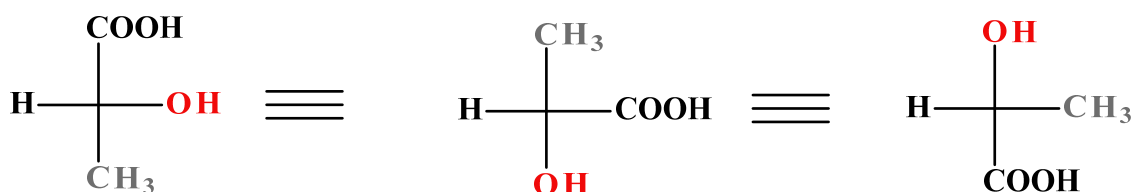
2. Дві (або будь-яке парне число) перестановки замісників біля одного асиметричного атома не змінюють стереохімічного сенсу формули:



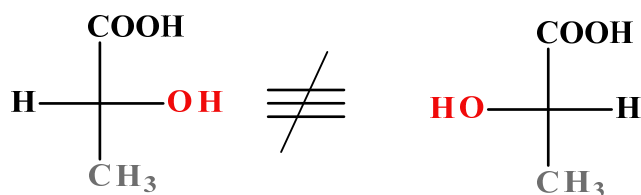
3. Одна (або будь-який непарне число) перестановок замісників біля асиметричного центру призводить до формули оптичного антипода:



4. Замість перестановок, проєкційні формули можна перетворювати шляхом обертання будь-яких трьох замісників за годинниковою стрілкою або проти неї; четвертий замісник при цьому положення не змінює (така операція еквівалентна двом перестановкам):



5. Проєкційні формули не можна виводити з площини креслення (тобто не можна, наприклад, розглядати їх "на провіт" із зворотнього боку паперу - при цьому стереохімічний сенс формули зміниться).



5.10. Діастереомери

Сполуки з декількома асиметричними атомами володіють важливими особливостями, що відрізняють їх від розглянутих раніше більш простих оптично активних речовин з одним центром асиметрії. Припустимо, що в молекулі певної речовини є два асиметричних атоми; позначимо їх умовно А і Б. Це призводить до існування можливих молекул з наступними комбінаціями:

Молекула 1	A(-)	Б(-)
Молекула 2	A(+)	Б(+)
Молекула 3	A(-)	Б(+)
Молекула 4	A(+)	Б(-)

Молекули 1 і 2 представляють собою пару оптичних антиподів; те ж саме відноситься і до пари молекул 3 і 4. Якщо ж порівнювати один з одним молекули з різних пар антиподів - 1 і 3, 1 і 4, 2 і 3, 2 і 4, то ми побачимо, що перераховані пари не є оптичними антиподами: конфігурація одного асиметричного атома у них збігається, конфігурація іншого - не збігається.

Діастереомери - просторові ізомери, що не є один до одного оптичним антиподом, тобто не є енантіомерами.

Діастереомери відрізняються один від одного не тільки оптичним обертанням, а й усіма іншими фізичними константами: у них різні температури топлення і кипіння, різні розчинності та ін. Відмінності у властивостях діастереомерів часто нітрохи не менші, ніж відмінності у властивостях між структурними ізомерами. Найпростіший приклад сполуки даного типу може бути хлорояблучна кислота. Її стереоізомерні форми наведено на рис. 5.25.

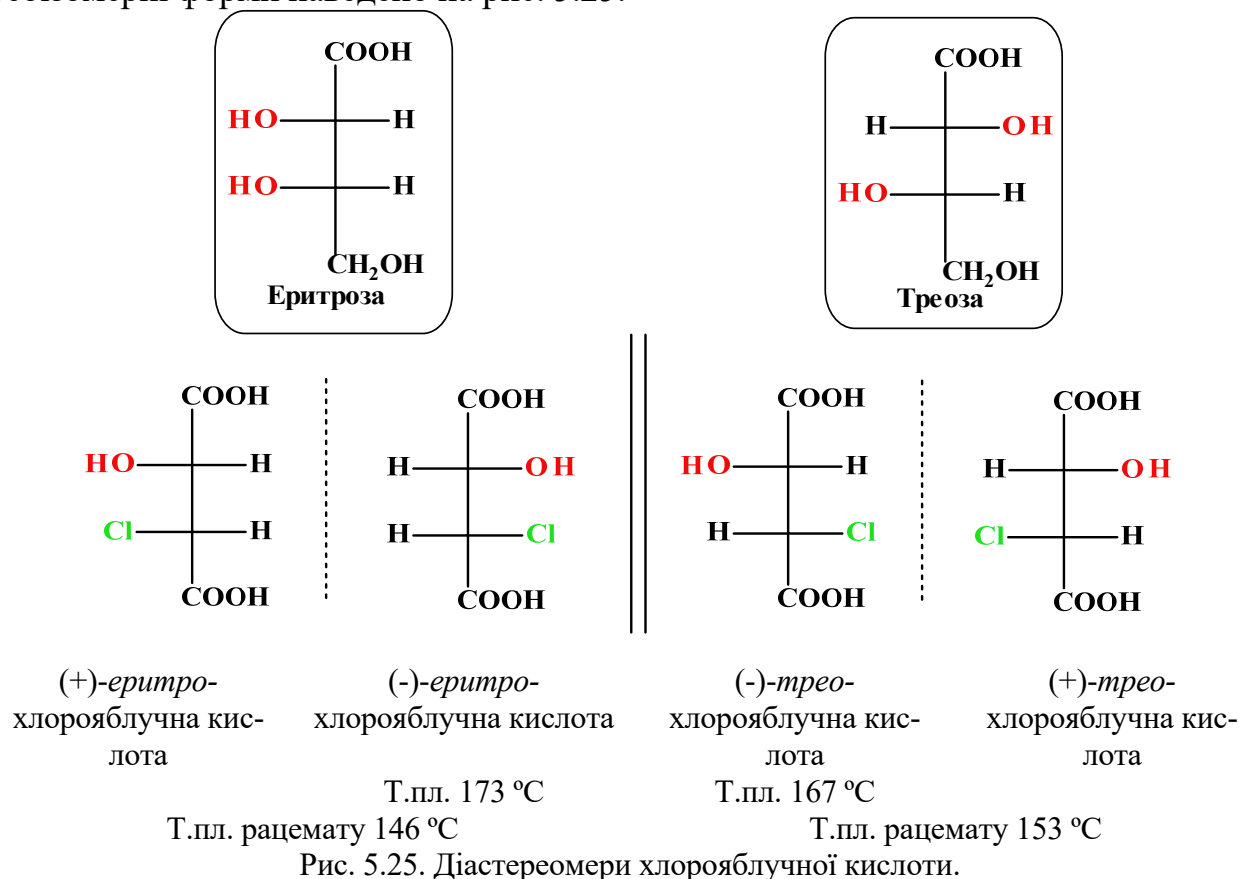


Рис. 5.25. Діастереомери хлорояблучної кислоти.

Префікси *еритро-* і *трео-* походять від назв вуглеводів еритрози і треози. Ці назви вживають для позначення взаємного положення замісників у сполуках з двома асиметричними атомами: *еритро*-ізомерами називають ті, у яких два бічних замісники стоять в стандартній проекційній формулі на одній стороні (праворуч або ліворуч); *трео*-ізомери мають однакові бічні замісники по різні боки проекційної формули. Два *еритро*-ізомери є парою оптичних антиподів, при їх змішуванні утворюється рацемат (термін ввів Пастер, від лат. *racemus* - виноград). Парою оптичних ізомерів є і *трео*-форми; вони теж дають при змішуванні рацемат, що відрізняється за властивостями від рацемату *еритро*-форми. Таким чином, всього існують чотири оптично активних ізомери хлорояблочної кислоти і два рацемати. При подальшому зростанні числа асиметричних центрів число просторових ізомерів зростає, причому, кожен новий асиметричний центр вдвічі збільшує число ізомерів. Воно визначається формулою 2^n , де n - число асиметричних центрів.

Число стереоізомерів може зменшуватися через часткову симетрію, що з'являється в деяких структурах. Прикладом може служити винна кислота, у якій число індивідуальних стереоізомерів скорочується до трьох. Їх проекційні формули наведено на рис. 5.26.

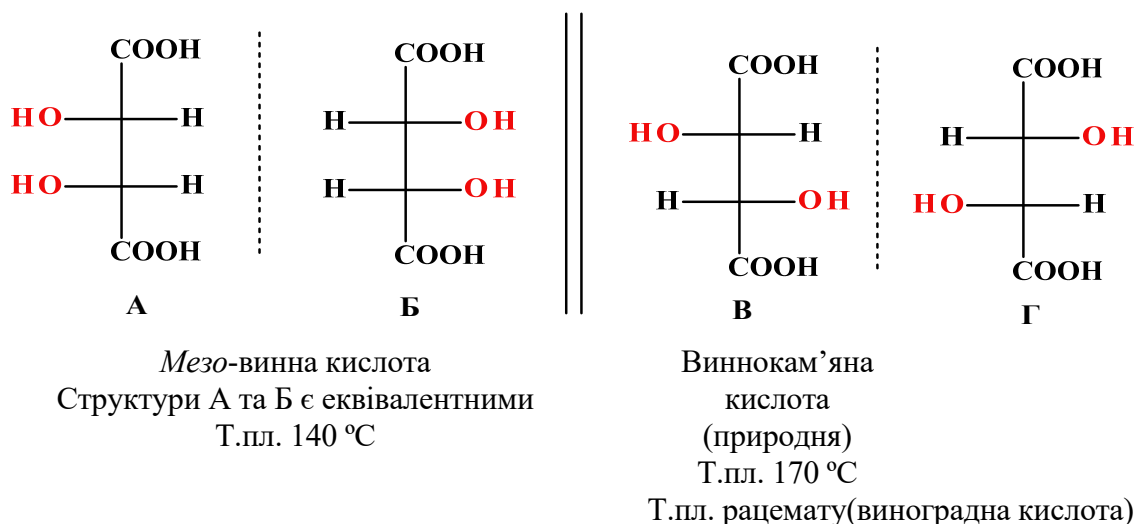


Рис. 5.26. Діастереомери винної кислоти.

Формула А ідентична формулі Б: перетворюється в неї при повороті на 180° в площині креслення і, отже, не зображує нового стереоізомера. Це оптично неактивна модифікація - *мезо*-форма. На відміну від рацемату, який може бути розділений на оптичні антиподи, *мезо*-форма принципово нероздільна: кожна її молекула має один асиметричний центр однієї конфігурації, другий - протилежної. В результаті відбувається внутрішньомолекулярна компенсація обертання обох асиметричних центрів. *Мезо*-форми є у всіх оптично активних речовин з декількома однаковими асиметричними центрами. Проекційні формули *мезо*-форм завжди можна впізнати по тому, що їх завжди можна розділити горизонтальною лінією на дві дзеркально-ідентичні половини.

5.11. Номенклатура оптичних ізомерів

Для визначення *R*- або *S*-конфігурації оптичного антипода тетраедр замісників розміщують навколо асиметричного атома Карбону таким чином, щоб менший

замісник (зазвичай це Гідроген) мав напрямок "від спостерігача". Тоді якщо рух при переході по колу трьох інших замісників від старшого до середнього по старшинству і потім до найменшого відбувається за годинниковою стрілкою: *R*-ізомер (асоціюється з таким же рухом руки при написанні букви R); проти годинникової стрілки - *S*-ізомер (асоціюється з таким же рухом руки при написанні букви S). Старшинство замісників біля асиметричного атома визначають згідно правила підрахунку атомних номерів.

Для вибору *R*, *S*-позначень в проєкційній формулі необхідно шляхом парного числа перестановок (що не змінюють стереохімічного сенсу формули) розташувати замісники так, щоб найменший з них (зазвичай Гідроген) виявився внизу проєкції. Старшинство інших трьох замісників, розміщених за годинниковою стрілкою, відповідає позначенню *R*, проти годинникової стрілки - позначенню *S* (рис.5.27).

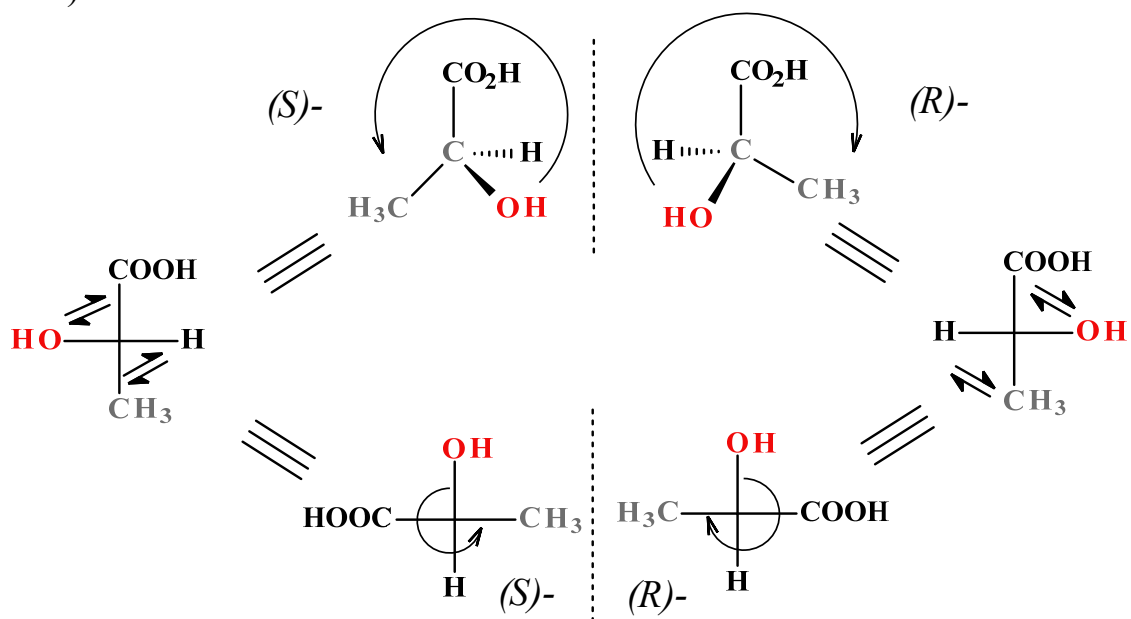
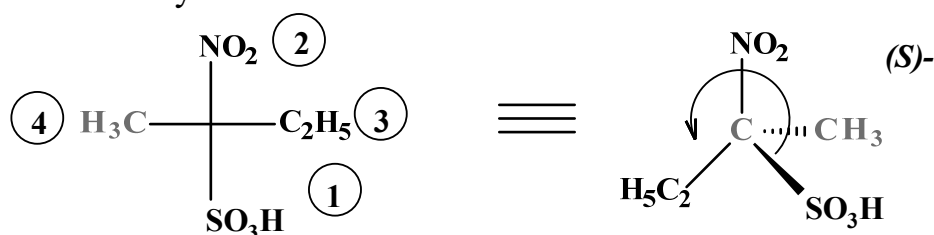


Рис. 5.27. Визначення конфігурації за *S*-, *R*-номенклатурою (енантіомери молочної кислоти).

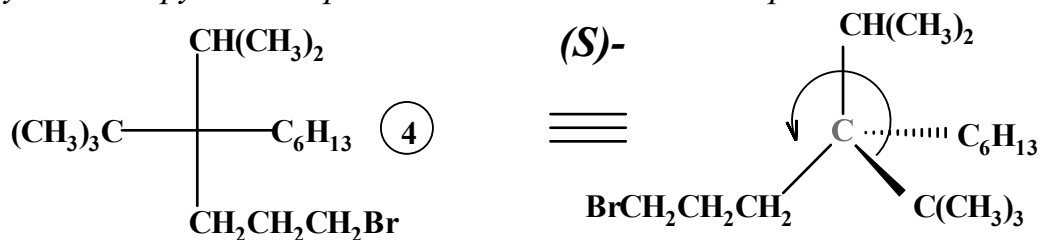
Правила старшинства.

1. Старшинство замісників визначається атомним номером атома, безпосередньо зв'язаного з асиметричним центром. При цьому неподілена електронна пара отримує нульовий атомний номер.

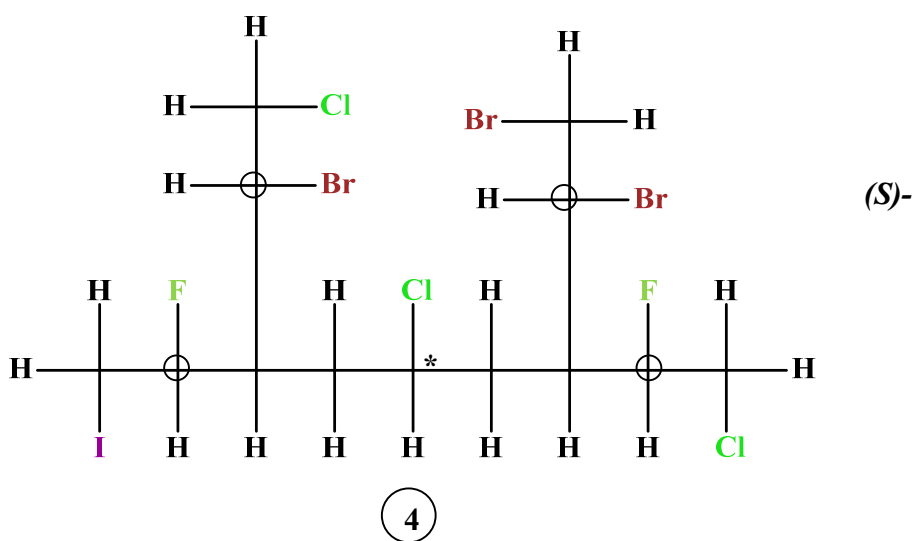
Старшинство найбільш поширених в органічній хімії замісників: I > Br > Cl > PR₂ > SO₃H > SO₂R > SOR > SR > SH > F > OTs > OCOMe > OPh > OMe > OH > NO₂ > N⁺Me₃ > NR₂ > NHCOPh > NHR > NH₂ > CO₂R > CO₂H > COPh > COMe > CHO > CH₂OR > CH₂OH > CN > CH₂NH₂ > Ph > C≡CH > CMe₃ > циклогексил > втор-бутил > вініл > ізопропіл > бензил > аліл > ізобутил > Et > Me > D > H.



2. Якщо два атоми, безпосередньо зв'язані з асиметричним центром, однакові, то переходять до розгляду наступного "шару" атомів. Тобто до атомів віддалених від хірального на два зв'язки. Якщо і вони однакові, то процедуру поширюють на атоми, віддалені від хірального на три, чотири і т.д. зв'язки. Перед тим як перейти до наступного шару атомів розглядають всі атоми попереднього.

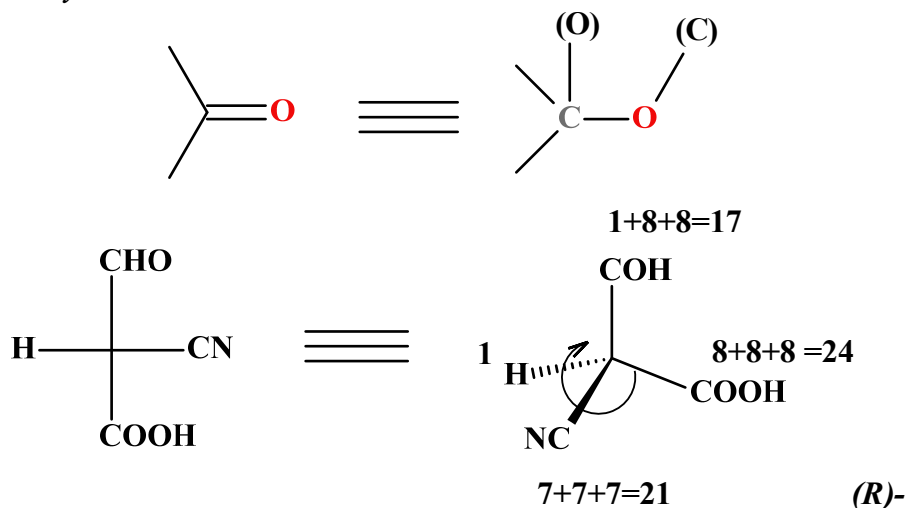


3. Перевага одного з шляхів переміщення уздовж системи зв'язків над іншими, встановлена в нижньому шарі, визначає шлях переміщення в верхній шар.

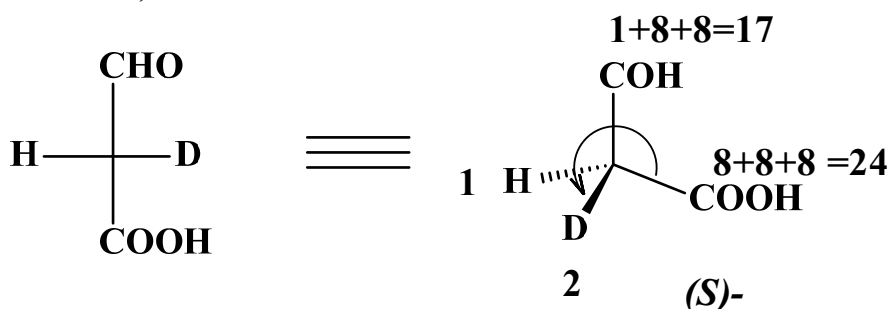


○ - точки, які визначають перехід на наступний рівень

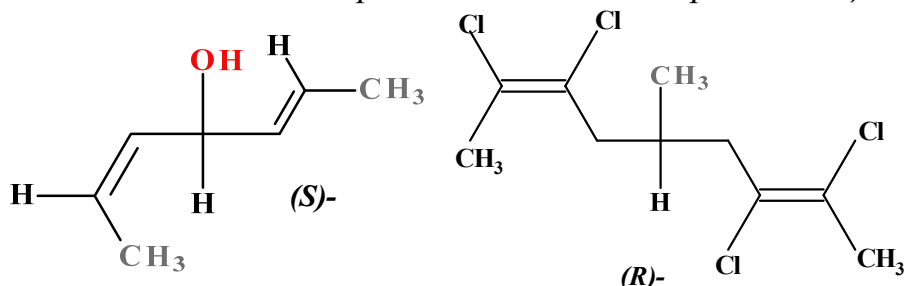
4. При наявності кратних зв'язків, вони "розкриваються", перетворюються в одинарні. Причому до кожного атому приєднуються додаткові "фантомні" (комплементарні) атоми (один в випадку розкриття подвійного зв'язку, два - для потрійного). Ці додаткові атоми беруть у круглі дужки і вважають, що вони не несуть ніяких замісників в наступному шарі. Так само роблять з циклічними і ароматичними сполуками.



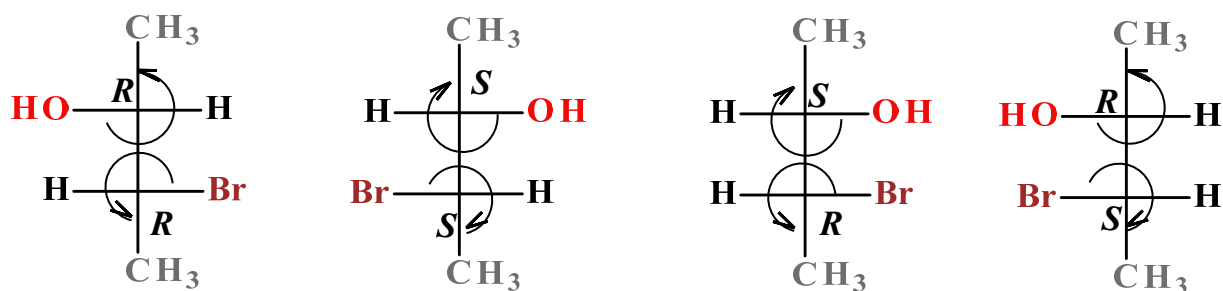
5. Ізотоп з більшою атомною масою вважається старшим ізотопу з меншою. Тобто $H < D < T, {}^{13}C > {}^{12}C$.



6. Алкеновий ліганд, в якому старший замісник розташований по ту ж сторону від подвійного зв'язку алкена, що і хіральний центр, старший ліганда, в якому старший замісник виявляється в транс-положенні до хірального центру.



Особливі труднощі виникають при перетворенні проєкційних формул для сполук з декількома хіральними центрами. У таких випадках R -, S -система допускає використання неперетворених проєкційних формул.



(2R, 3R)-ізомер I

(2S, 3S) - ізомер II

(2S, 3R) - ізомер III

(2R,3S) – ізомерIV

Рис. 5.28. Визначення конфігурації за S -, R -номенклатурою (енантіомери 3-бромобутан-2-олу).

При цьому, якщо в формулі Фішера молодший замісник розташований праворуч або ліворуч від асиметричного центру, для опису конфігурації по R -, S -системі застосовується обернене правило, а саме – зменшення старшинства замісників за годинниковою стрілкою надає хіральному центру S -конфігурацію, а проти годинникової стрілки - R -конфігурацію. Наприклад, з чотирьох стереоізомерів 3-бромобутан-2-олу перший має (2R, 3R) -, другий - (2S, 3S) -, третій - (2S, 3R) -, четвертий - (2R, 3S) –конфігурації (рис.5.28).

При аналізі просторових ізомерів тригідроксиглутарової кислоти виникає цікава ситуація. У наборі стереоізомерів існують дві мезо-форми і одна пара енантіомерів. Центральний атом Карбону в цієї пари не є стереогенним центром, оскільки два хіральні замісники при ньому ідентичні. Центральний атом в мезо-формах виступає в ролі стереогенного центру (всі замісники при ньому різні), однак він не є хіральним центром (його наявність не призводить до енантіомерної пари,

це пов'язано з тим, що через цей центр проходить площина симетрії). Такі атоми називають *псевдоасиметричними центрами* і називають їх за звичайними правилами *R*-, *S*-номенклатури, тільки стереодескриптори ставлять прописними буквами (*r*, *s*) (рис.5.29).

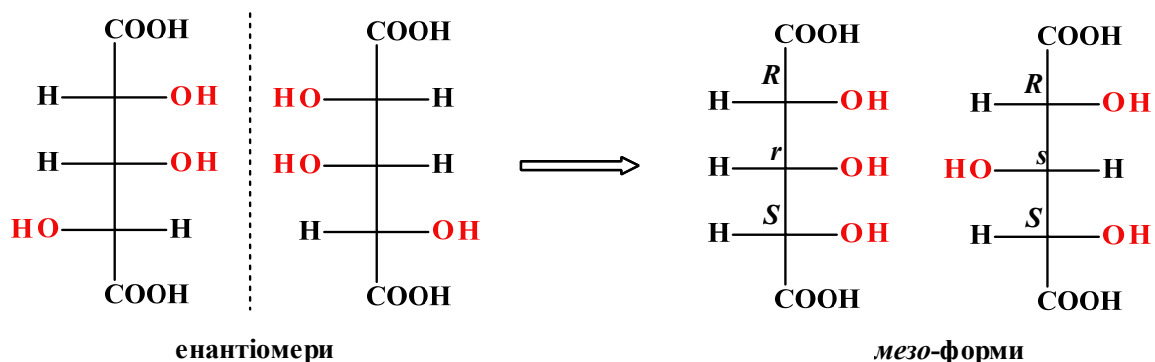


Рис. 5.29. Проекції Фішера ізомерів тригідроксиглутарової кислоти.

Якщо в молекулі присутні два однакових за будовою замісники з хіральним атомом, то (*R*) -замісник буде мати перевагу над (*S*) - замісником.

5.12. Стереохімія реакцій заміщення в алканах

За великим рахунком, стереохімічні аспекти перетворень в ряду монозаміщених алканів зводяться до реакцій нуклеофільного заміщення. Останні детально розглядаються в основному курсі органічної хімії. Ми зупинимось на найбільш важливих і загальних аспектах прикладної стереохімії.

Очевидно, що реакції радикального (S_R) (рис.5.30) та нуклеофільного (S_N1) (рис. 5.31) заміщення (проходять через плоский не асиметричний інтермедіат), повинні протікати з рацемізацією, оскільки підхід атакуючого реагенту з "правої" або "лівої" сторони карбокатиона (радикала) рівномірний. На протизагуг цьому, реакції S_N2 йдуть з інверсією конфігурації (рис.5.32).

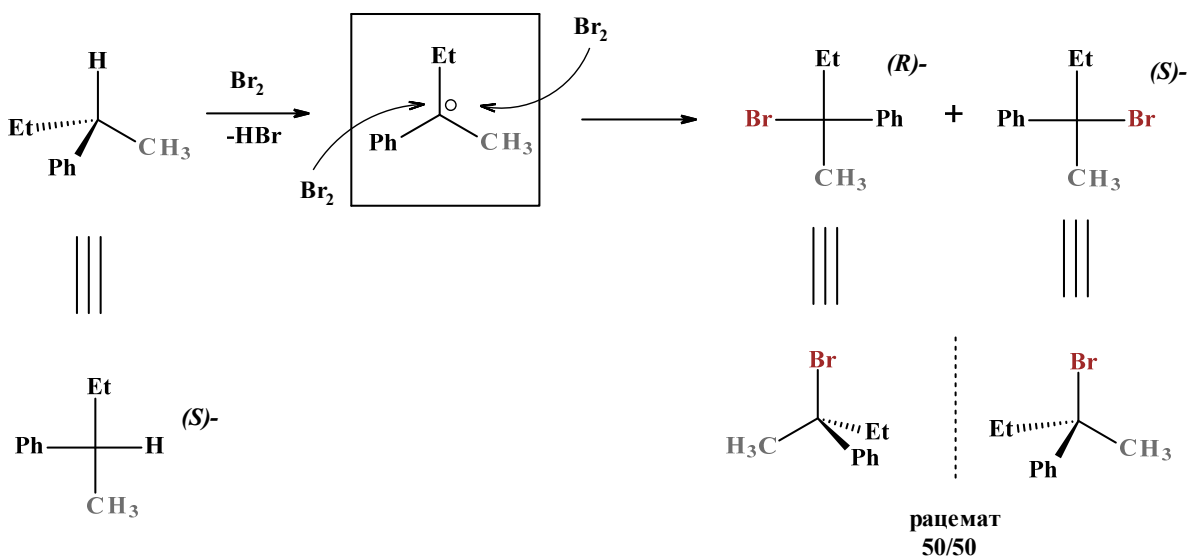


Рис. 5.30. Стереохімічні аспекти бромовання за механізмом S_R на прикладі 2-фенілбутану.

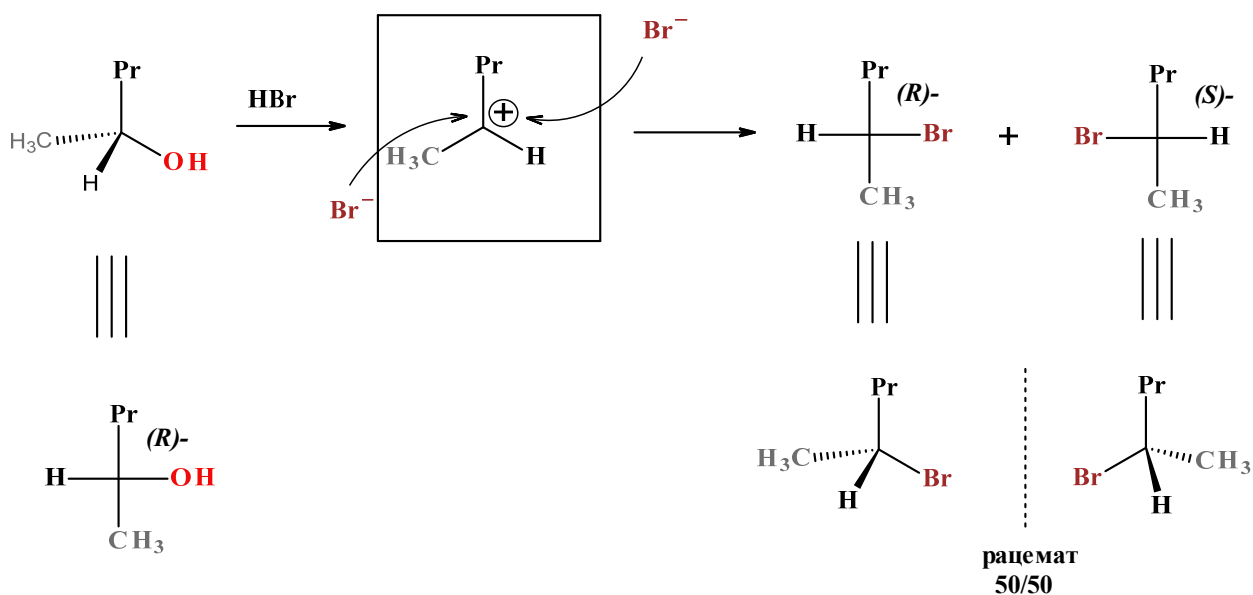


Рис. 5.31. Стереохімічні аспекти реакції нуклеофільного заміщення S_N1 на прикладі пентан-2-олу.

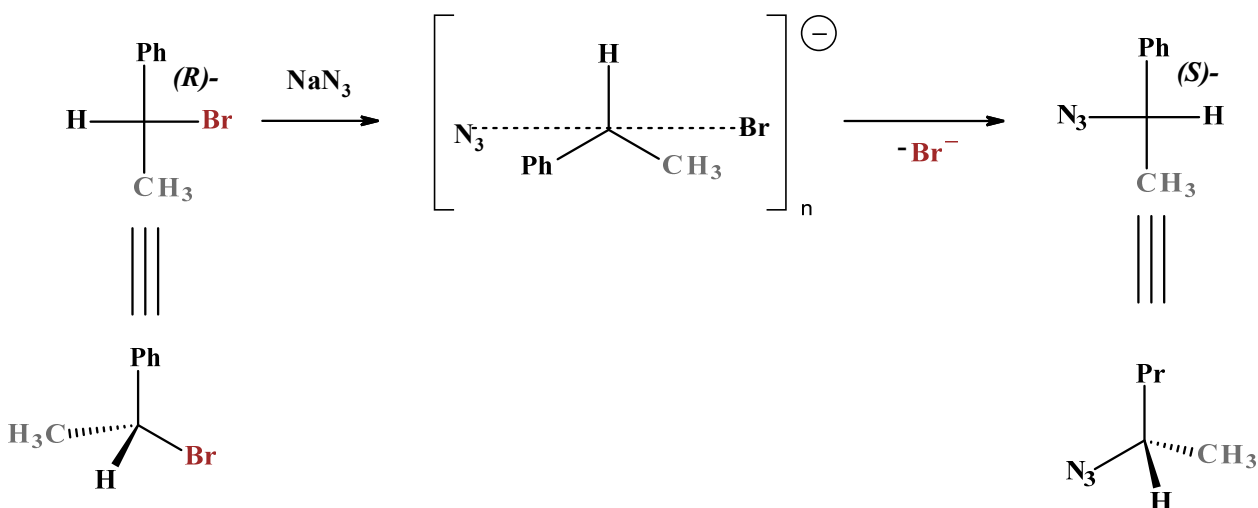
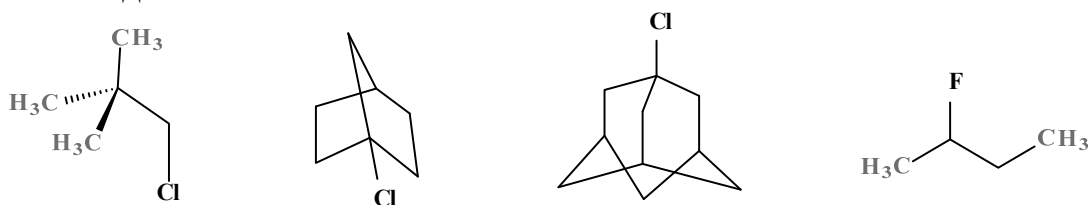


Рис. 5.32. Стереохімічні аспекти реакції нуклеофільного заміщення S_N2 (1-бromo-1-фенілетану).

Вирішальну роль при виборі механізму заміщення грають стеричні чинники. Так, корисно знати, що практично не можливо здійснити S_N2 -заміщення в наступних галогенідах:



Дещо детальніше слід зупинитися на взаємодії спиртів з тіонілхлоридом. Раніше передбачалося, що ця реакція на противагу іншим методам заміни гідроксильної групи, протікає зі збереженням конфігурації. Було запропоновано спеціальний механізм для зазначеного перетворення – S_Ni (рис.5.33).

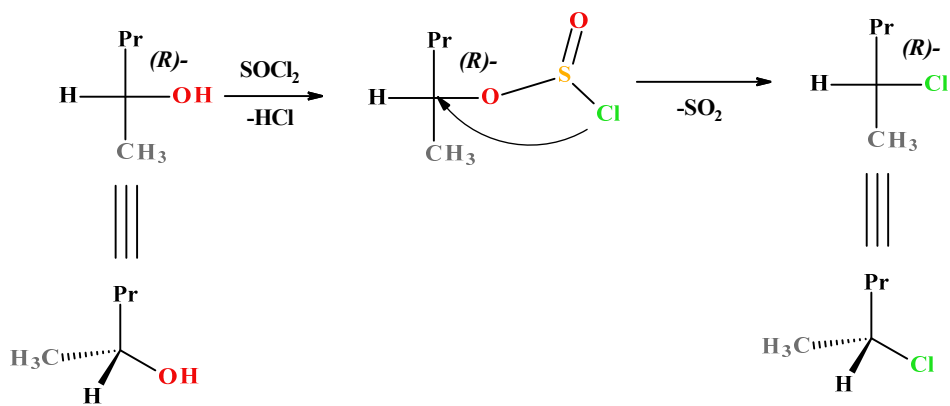


Рис. 5.33. Стереохімічні аспекти реакції нуклеофільного заміщення S_N1 (пентан-2-ол).

Детальне вивчення реакції (*R*)-октан-2-олу з тіонілхлоридом показало, що стереохімічний результат розкладу проміжного естеру сульфитної кислоти залежить від розчинника.

У неполярних розчинниках, наприклад в петролейному етері, відбувається збереження конфігурації. Тут дійсно відбувається розкладання етеру через циклічний внутрішньомолекулярний перехідний стан (S_N1 механізм).

У піридині (триетиламіні) спостерігається інверсія конфігурації. Додавання основи в цьому випадку сприяє дисоціації естеру з утворенням хлорид-аніону. Джерелом зовнішнього хлорид-аніону служить піридиній хлорид (механізм – S_N2 заміщення) (рис.5.34).

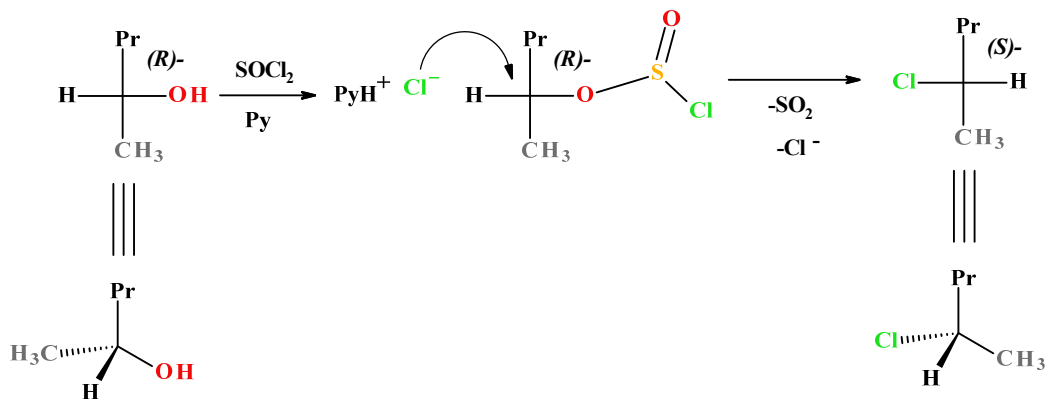


Рис. 5.34. Інверсія конфігурації в реакції нуклеофільного заміщення (пентан-2-ол з тіонілхлоридом в піридині).

У діоксані не відбувається інверсія конфігурації, але насправді це подвійна інверсія (S_N2-S_N2).

При низьких температурах S_N1 механізм реалізується і при взаємодії галогеноводнів зі спиртами при низькій температурі. Так (–)- α -фенілетанол і безводний HBr при $-80\text{ }^\circ\text{C}$ дають галогенід тієї ж конфігурації. Чим вище температура, тим більше в реакційній суміші вмісту другого енантіомера.

У загальному ж випадку якщо необхідно провести енантіоселективне заміщення гідроксильної групи в спиртах, то не слід користуватися такими реагентами як PBr_3 , PCl_5 і ін. Найкращим способом є заміщення тозилатної (мезилатної) групи в відповідних спиртах (рис.5.35).

Набагато цікавіші приклади заміщення в віцинально заміщених алканах. Тут слід враховувати електронний і просторовий вплив сусідньої групи. Зазвичай

розглядають електронно-акцепторні замісники, які мають неподільні електронні пари (-OR, -SR, -NR₂, -OCOR, -Hal, -Ar). Загальний вигляд впливу сусідньої групи зводиться до схеми, наведеної на рис. 5.36.

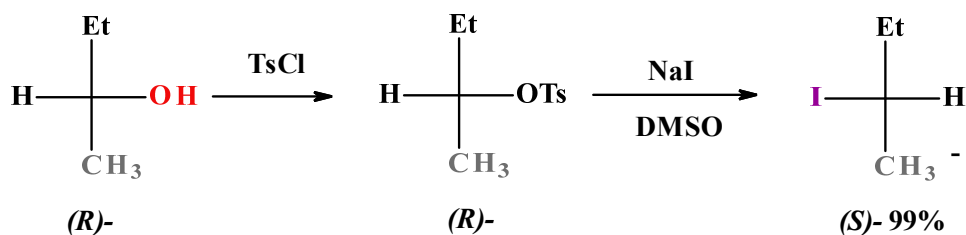


Рис. 5.35. Інверсія конфігурації в реакції нуклеофільного заміщення на прикладі бутан-2-олу.

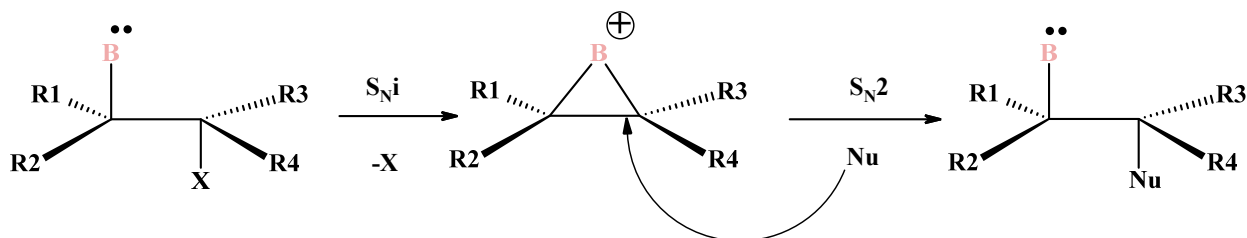


Рис. 5.36. Вплив сусіднього електронно-акцепторного замісника, який має неподільну електронну пару на стереоселективність протікання реакції нуклеофільного заміщення.

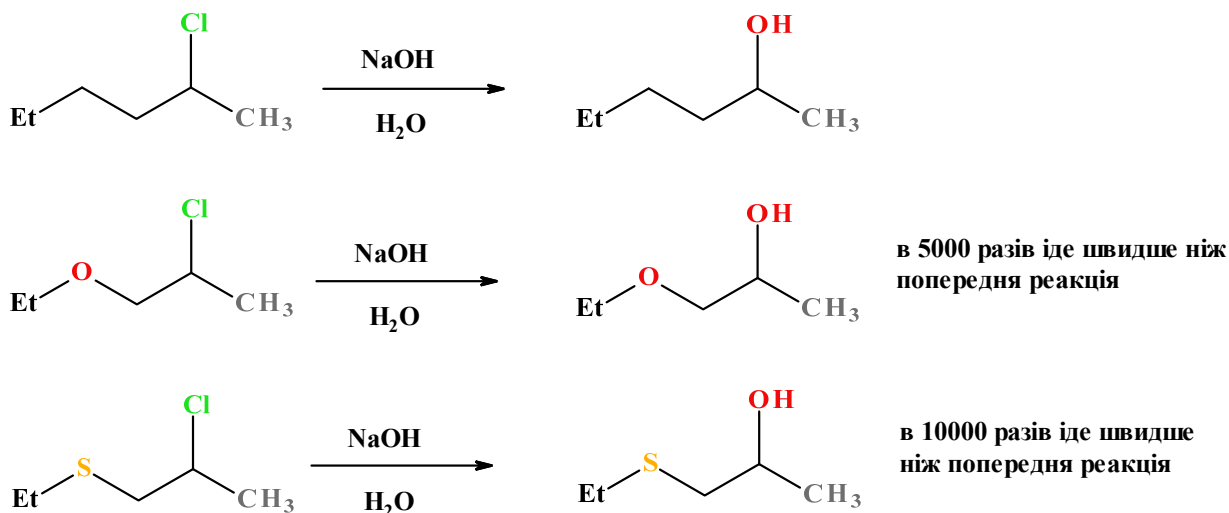


Рис. 5.37. Вплив сусіднього електронно-акцепторного замісника, який має неподільну електронну пару на стереоселективність та швидкість протікання реакції нуклеофільного заміщення.

Тут здійснюється послідовність двох стадій – внутрішньомолекулярне заміщення і подальше бімолекулярне S_N2, тобто відбувається подвійна інверсія. На практиці зустрічається досить велика кількість прикладів, наведемо деякі найбільш цікаві (рис. 5.37-5.40).

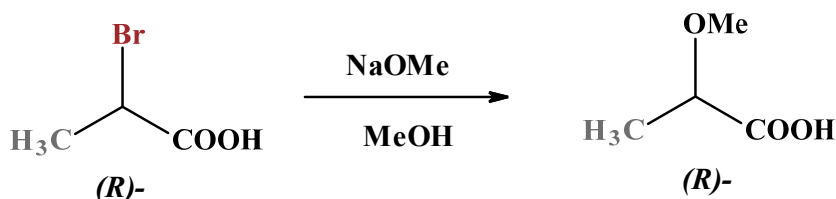


Рис. 5.38. Вплив сусіднього електронно-акцепторного замісника, який має неподільну електронну пару на стереоселективність протікання реакції нуклеофільного заміщення на прикладі 2-бромпропанової кислоти.

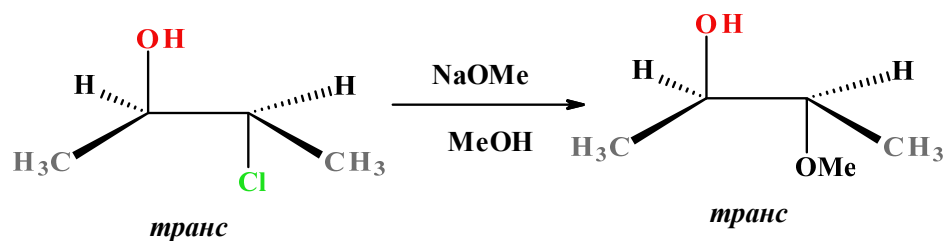


Рис. 5.39. Стереоселективність протікання реакції нуклеофільного заміщення на прикладі 3-хлоробутан-2-олу.

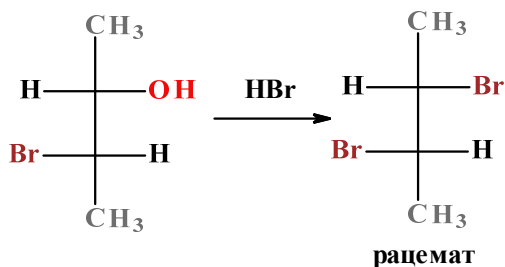
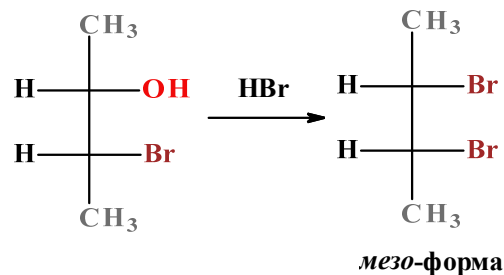
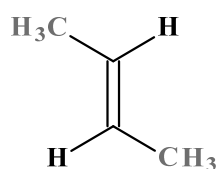


Рис. 5.40. Протікання реакції нуклеофільного заміщення на прикладі *еритро*- та *трео*-форм 3-бромобутан-2-олу.

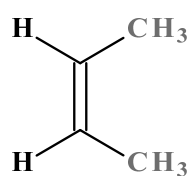
5.13. Стереохімія алкенів.

Геометрична ізомерія. (Z, E)-номенклатура

Внаслідок жорсткості подвійного зв'язку (відсутність обертання) заміщені алкени можуть існувати у вигляді геометричних ізомерів. Геометричні ізомери мають однакову хімічну будову (однаковий порядок хімічних зв'язків), але різну просторову будову, тобто вони розрізняються конфігурацією. Це є причиною відмінності у фізичних і хімічних властивостях геометричних ізомерів. На відміну від конформерів, геометричні ізомери за звичайних умов є стійкими речовинами, для їх взаємного перетворення потрібна значна енергія (125 – 170 кДж/моль). Найбільш простий приклад - це 1,2-дизаміщені *цис*-, *транс*- ізомери етиленового ряду.



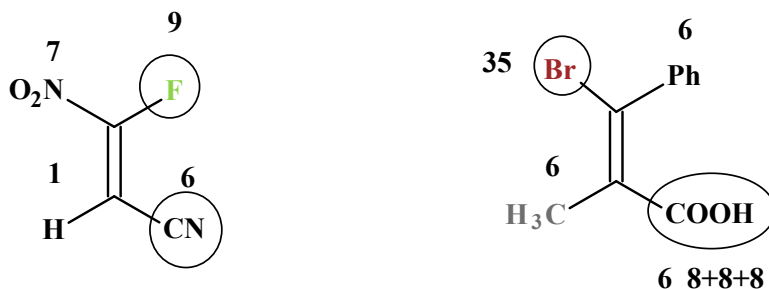
транс-бут-2-ен
 Т.пл. -105.6 °С
 Т.кіп. 1.0 °С



цис-бут-2-ен
 Т.пл. -138.9 °С
 Т.кіп. 3.7 °С

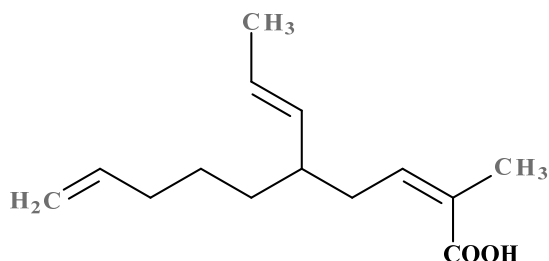
Слова *цис*- і *транс*- означають на латинській мові "по цей бік" і "по той бік". У наведених прикладах, *транс*-ізомерами називають ті, у яких однакові замісники

знаходяться по різні сторони від площини подвійного зв'язку. Ситуація з номенклатурою ускладнюється, якщо в алкені є присутніми більше двох замісників при подвійному зв'язку. У цих випадках *цис*-, *транс*-номенклатура непридатна і доводиться користуватися загальною (*Z*, *E*)-номенклатурою. У *Z*-, *E*-системі старшинство визначається атомним номером замісника безпосередньо приєднаного до подвійного зв'язку. Якщо старші замісники розташовані по одну сторону від площини кратного зв'язку, то ізомер відносять до *Z*-ряду (від нім. *Zusammen* - разом), якщо по різні то до *E*-ряду (від нім. *Entgegen* - навпроти). Якщо атоми, зв'язані безпосередньо з Карбоном, однакові, то переходять до розгляду атомів "другого шару", при необхідності "третього" і т.д.

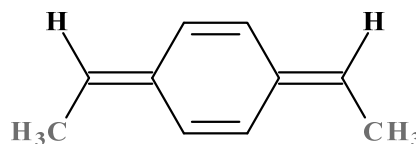


При визначенні старшинства замісників використовуються ті ж принципи, що і в номенклатурі КІП (див. (*R,S*)-номенклатура).

Кілька більш складних прикладів, коли в сполучі є кілька кратних зв'язків, а також номенклатура спряжених дієнів, заміщених алєнів і схожих з ними класів органічних сполук, наведено нижче.

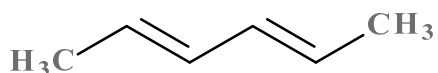


(*Z*)-2-метил-5-[(*E*)-пропен-1-іл]дека-2,9-дієнкарбонова кислота

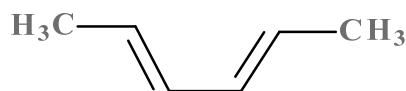


(*Z*)-3,6-Діетиліденциклогекса-1,4-дієн

У 1,3-дієнах делокалізація електронів π -систем підвищує порядок центрального зв'язку порівняно з ізольованим простим зв'язком. І хоча центральний зв'язок не стає подвійним, він набуває деяку ступінь жорсткості, в результаті чого підвищується популяція однієї з двох можливих конформацій, у порівнянні з очікуваним при вільному обертанні навколо C_2-C_3 зв'язку. У цьому випадку використовують стереохімічні позначення *s-цис*- і *s-транс*-. Очевидно, *s-транс*-конформація має бути більш вигідною в порівнянні з *s-цис*-.



s-транс-(2*E*, 4*E*) –Гекса-2,4-дієн



s-цис-(2*E*, 4*E*) –Гекса-2,4-дієн

5.14. Стереоселективність методів синтезу алкенів

Оскільки алкени у сполуках мають *цис*- і *транс*-конфігурацію, логічним є розглянути стереоселективні методи синтезу кожного ізомеру окремо. На сьогодні використовують три методи гідрування алкінів. Перший, за наявності катализатора Ліндлара (паладій, адсорбований на нейтральному носії (BaSO₄ або CaCO₃) дезактивований хіноліном). Цей метод стереоселективний і здійснюється як *цис*-приєднання сорбованого на поверхні паладію H₂ до молекули алкіну (рис.5.41). Ймовірно, каталітичне гідрування відбувається як узгоджений процес.

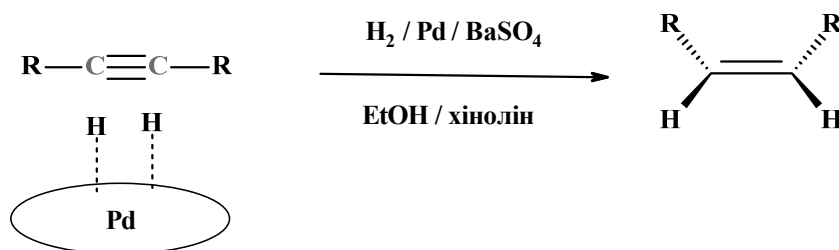


Рис. 5.41. Схема синтезу *цис*-алкенів гідруванням алкінів на катализаторі Ліндлара.

Альтернативою паладію може бути колоїдний нікель, який готується *in situ* з Ni(OAc)₂ і NaBH₄ в етанолі. Додавання етилендіаміну знижує активність катализатора і перешкоджає подальшому гідруванню подвійного зв'язку (рис.5.43).

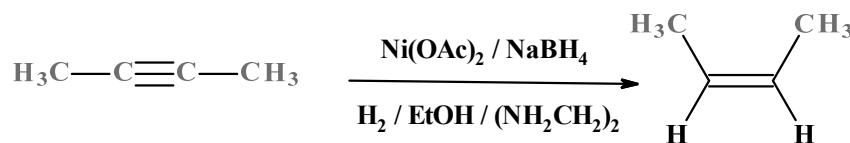


Рис. 5.42. Схема добування *цис*-алкенів гідруванням алкінів на колоїдному нікелі.

Другий метод стереоселективного відновлення алкінів до *цис*-алкенів – моногідроборування алкінів з подальшим розкладом вінілборанів оцтовою кислотою – не вимагає застосування газоподібного водню (рис.5.43).

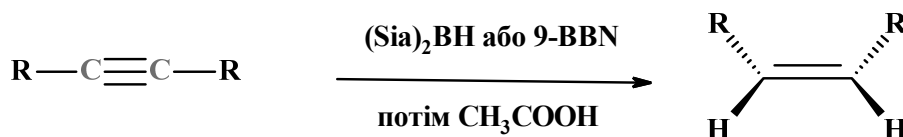


Рис. 5.43. Схема добування *цис*-алкенів гідроборуванням.

Дисіамілборан ((Sia)₂BH) і 9-боранбіциклононан (9-BBN) здійснюють моногідроборування алкінів. *Цис*-приєднання проходить через перехідний стан (рис.5.44).

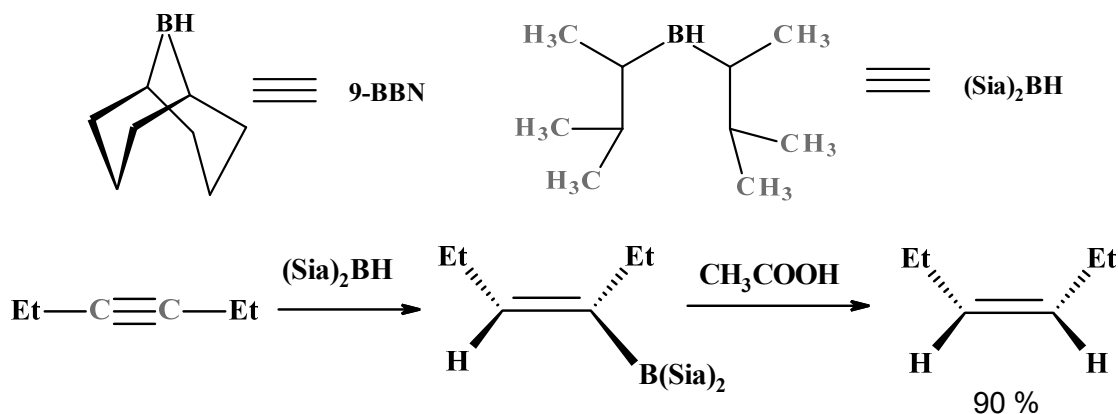


Рис. 5.44. Схема добування *цис*-гекс-3-ену гідроборуванням.

Третій метод - відновлення алкінів натрієм в рідкому амоніаку. Це також стереоселективний метод, який дає виключно *транс*-алкени (рис.5.45).

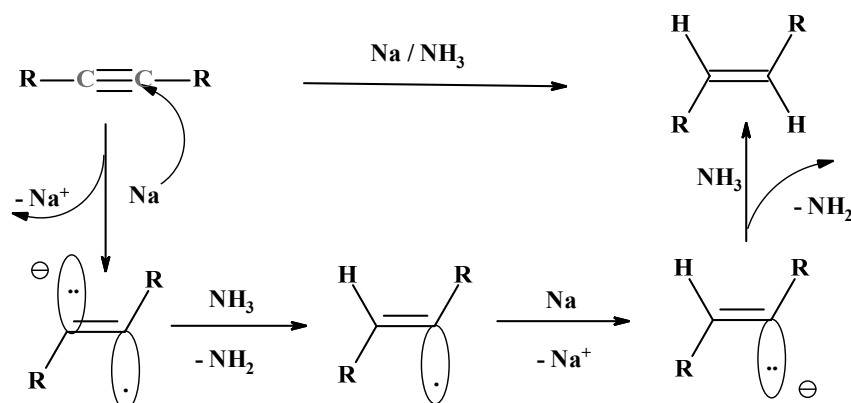


Рис. 5.45. Схема відновлення алкінів натрієм в рідкому амоніаку.

Утворений проміжний аніон-радикал стабілізується в *транс*-конформації завдяки електростатичному відштовхуванню електронів і сприятливому стеричному *транс*-розташуванню радикалів біля кратного зв'язку (рис. 5.46).

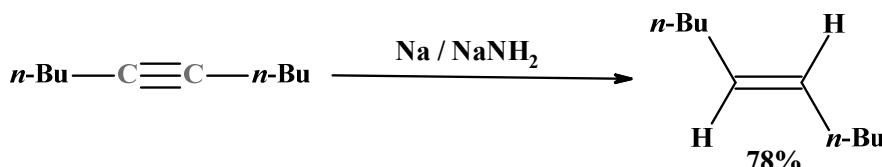


Рис. 5.46. Схема відновлення дек-5-іну натрієм в рідкому амоніаку.

Дегалогенування під дією активних двовалентних металів в гетерогенному середовищі досить рідко застосовується через більшу доступність алкенів в порівнянні з віцинальними дигалогенпохідними. На сьогодні для відщеплення брому найчастіше використовується варіант з застосуванням натрій йодиду або трифенілфосфіну в ацетоні (рис.5.47).

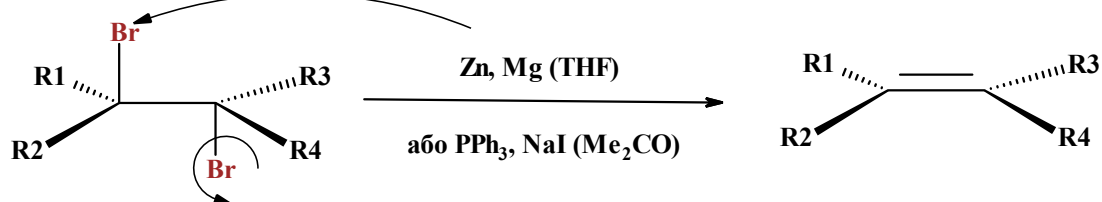
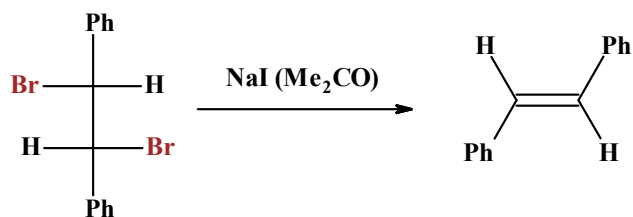


Рис. 5.47. Схема *анти*-елімінування.

В обох випадках реакція проходить стереоспецифічно як *анти*-елімінування (рис.5.48). Для відщеплення галогену необхідно щоб його атоми були в антиперипланарному положенні.



трео-1,2-дибромо-1,2-дифенілетан *транс*-стильбен (89%)

Рис. 5.48. Дегалогенування *трео*-1,2-дибромо-1,2-дифенілетану під дією натрій йодиду.

Йодид аніон виступає як нуклеофільна частинка, який атакує атом брому з одночасним елімінуванням йод броміду та аніону брому.

На противагу дегалогенуванню під дією двовалентних металів, елімінування одновалентними металами (натрій у рідкому амоніаку) відбувається не стереоселективно з утворюється суміш Z і E алкенів.

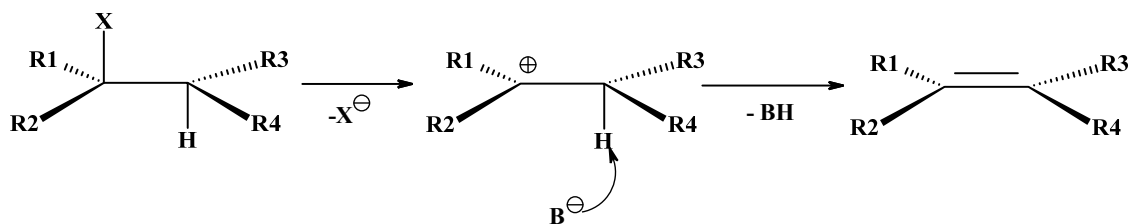


Рис. 5.49. Схема *анти*- β -елімінування за механізмом E1.

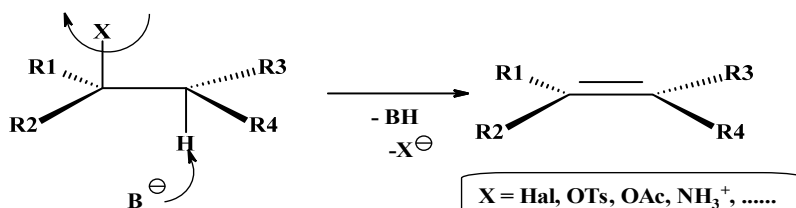


Рис. 5.50. Схема *анти*- β -елімінування за механізмом E2.

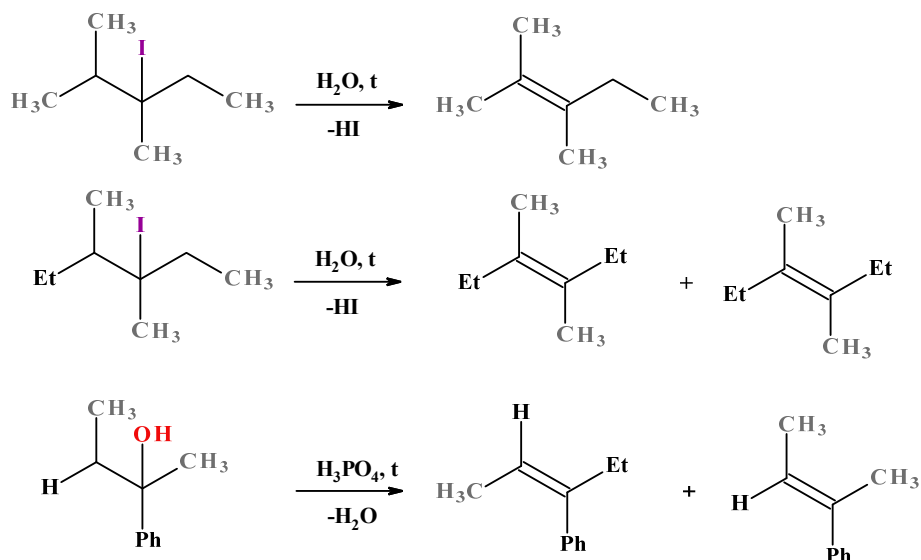


Рис. 5.51. Приклади *анти*- β -елімінування за механізмом E1. Елімінування йде регіоселективно але не стереоселективно.

Відомо два механізми елімінування E1 (рис.5.49) і E2 (рис.5.50). Перший механізм здійснюється через утворення проміжного карбокатиону або близького до нього перехідного стану. Другий - узгоджене бімолекулярне відщеплення.

Мономолекулярний механізм E1 спостерігається при дегідратації спиртів і дегідрогалогенуванні третинних галогенпохідних в полярних розчинниках. Такі реакції проходять більш-менш регіоспецифічно згідно правила Зайцева. Переважно утворюється найбільш термодинамічно стабільні (найбільш заміщені) алкени (рис.5.51).

Бімолекулярний механізм може протікати як відповідно до правила Зайцева, так і за правилом Гофмана. Зазвичай вважають, що E2 елімінування галогенопохідних алкалів або сульфонатів здійснюється переважно за правилом Зайцева, а елімінування четвертинних амонієвих солей під дією основ (реакція Гофмана) дає найменш заміщений алкен (рис.5.52).

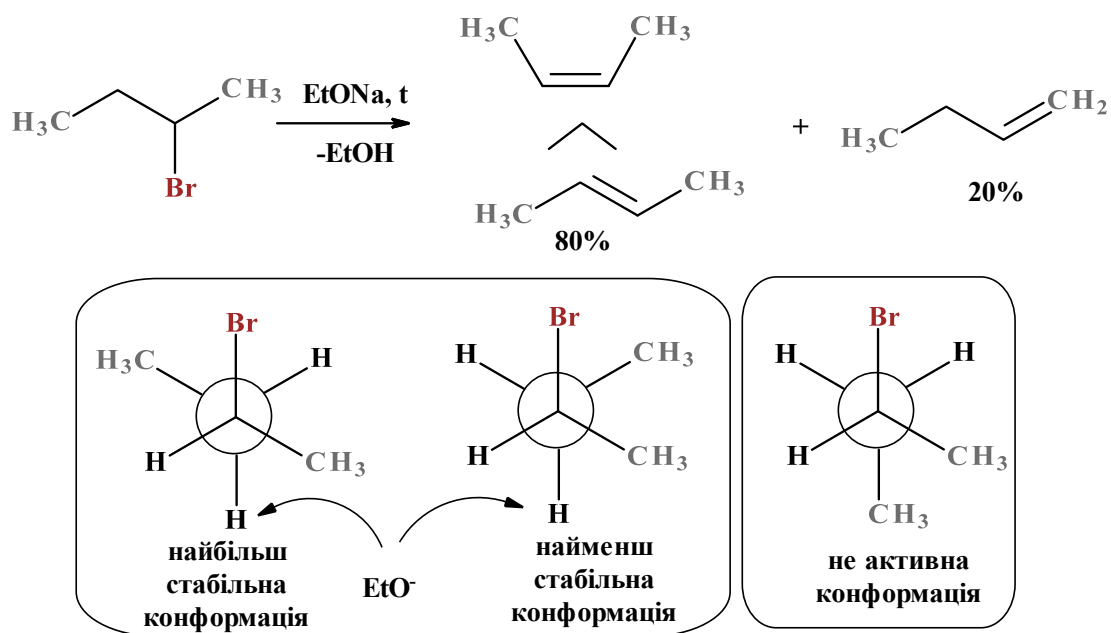


Рис. 5.52. Анти-β-елімінування за механізмом E2. Залежність конфігурації продукту від стабільності конформацій вихідної речовини.

Елімінування за правилом Гофмана пояснюється на підставі розгляду просторової будови перехідного стану (рис.5.53).

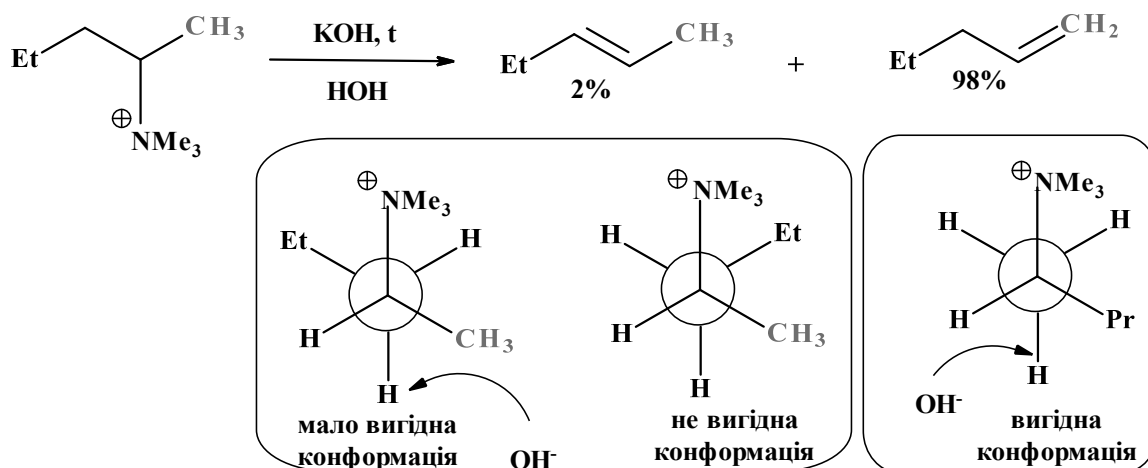
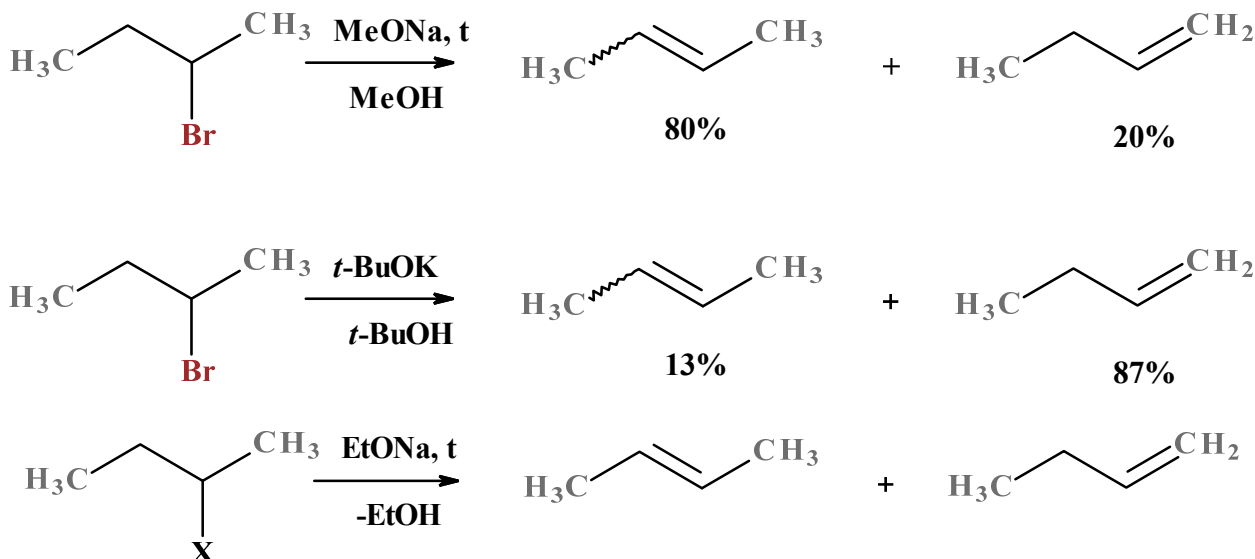


Рис. 5.53. Елімінування за правилом Гофмана.

Правило Зайцева пояснюють збільшенням міцності зв'язку в ряду $C_{\text{трет}}\text{-H} < C_{\text{втор}}\text{-H} < C_{\text{перв}}\text{-H} < \text{CH}_4$ (415.5 кДж/моль), а також збільшенням термодинамічної стабільності більш заміщеного алкена, що утворюється за рахунок гіперкон'югації сусідніх з ненасиченим фрагментом C-H зв'язків.

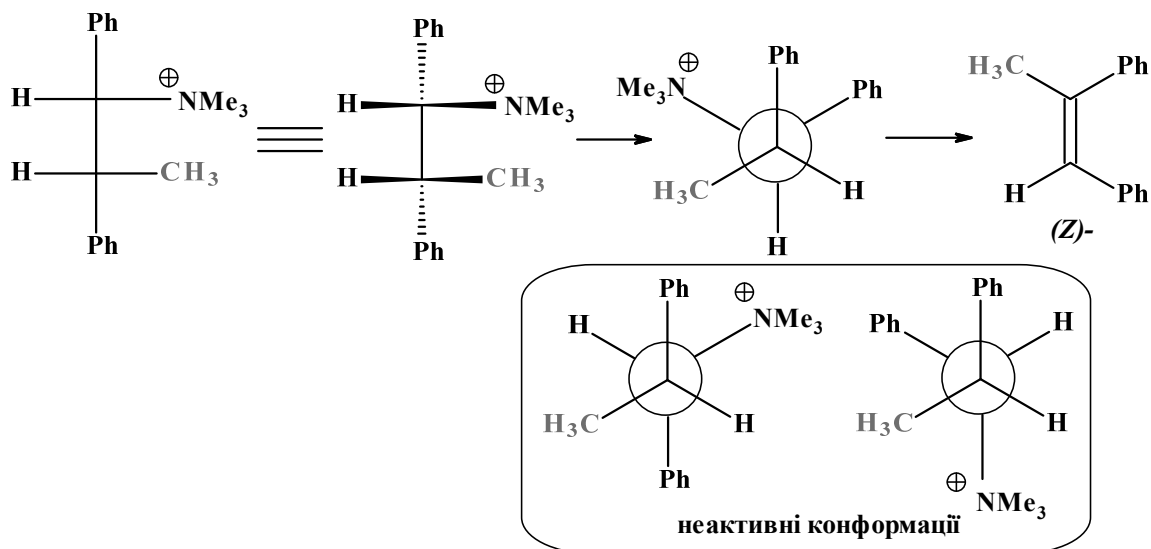
Напрямок відщеплення сильно залежить як від розміру нуклеофілу, так і від розміру групи, що відщеплюється (рис.5.34).



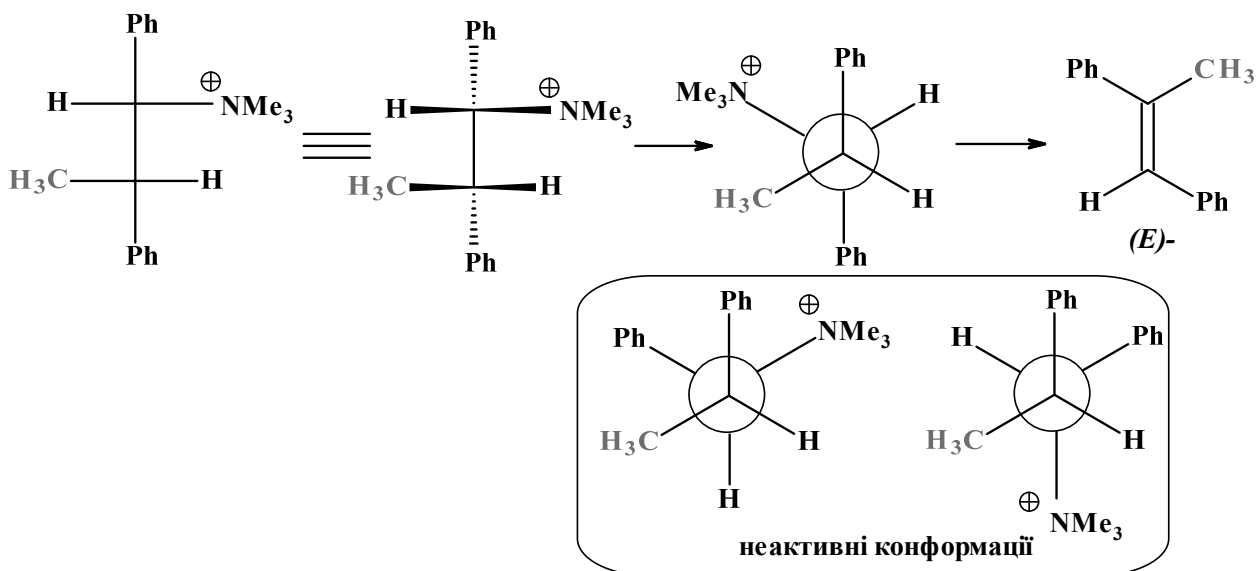
X	Співвідношення ізомерів %	
NMe_3^+	2	98
OTs	48	52
Br	31	69

Рис. 5.54. Вплив об'єму нуклеофіла та об'єму групи, що відщеплюється, на регіоселективність елімінування.

Приклад 1. В якому випадку утворення алкена йде легше? Яка конфігурація алкена?



Загальмована конфігурація є не вигідною, але інші варіанти виключають протікання елімінування, тому в результаті реакції із *erythro*-ізомеру утворюється (*Z*)-алкен.



Дана загальмована конфігурація є не вигідною, але інші варіанти виключають елімінування, тому в результаті реакції із *трео*-ізомеру утворюється (E)-алкен.

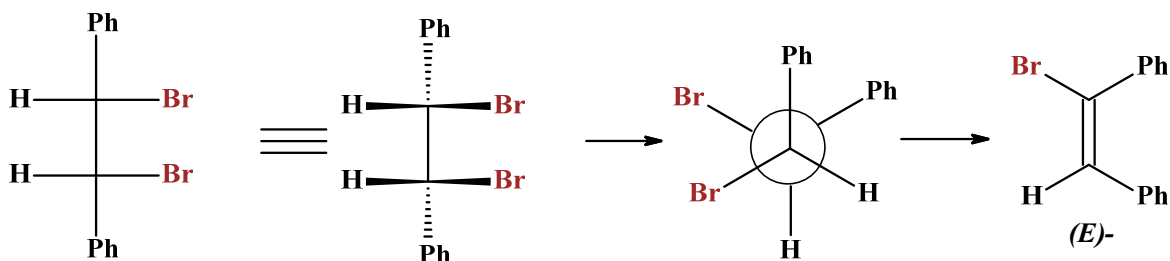


Рис. 5.55. Елімінування на прикладі *еритро*-1,2-дібромомо-1,2-дифенілетану.

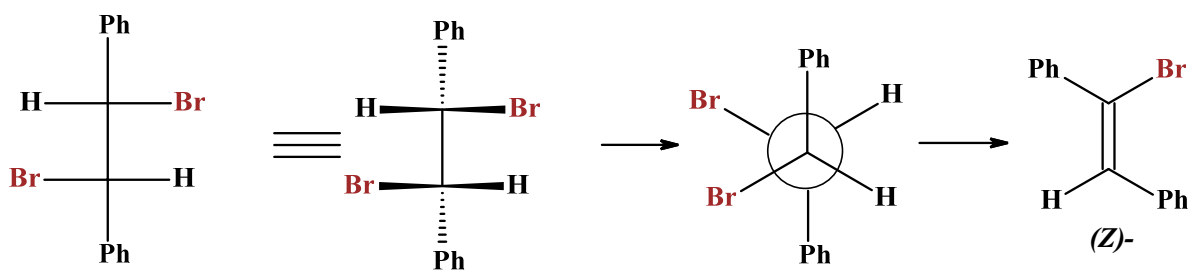


Рис. 5.56. Елімінування на прикладі *трео*-1,2-дібромомо-1,2-дифенілетану.

Поряд з біомолекулярними реакціями елімінування, існує цілий ряд реакцій відщеплення, що протікають внутрішньомолекулярно (рис.5.57-5.60). За аналогією з реакціями S_N1 , механізму у таких реакціях можна приписати позначення E_i . Як впливає з просторової будови перехідних станів, тут ми маємо справу з узгодженим внутрішньомолекулярним *син*-елімінуванням (групи відщеплюються з однієї і тієї ж сторони).

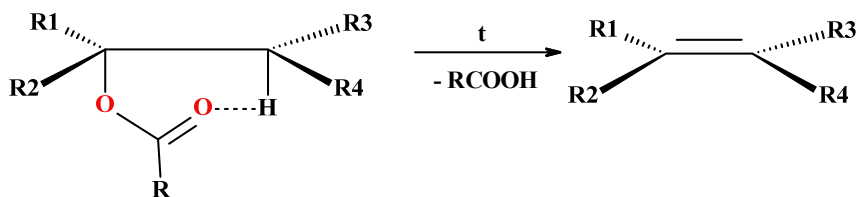


Рис. 5.57.Схема термолізу естерів.

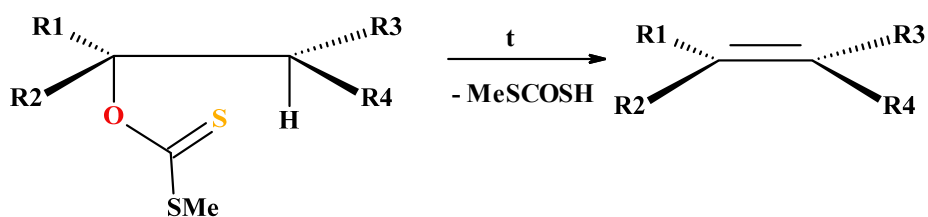


Рис. 5.58.Схема термолізу ксантогенатів (реакція Чугаєва).

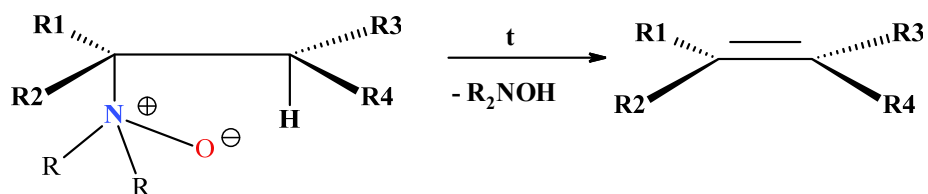


Рис. 5.59.Схема термолізу N-оксидів (Реакція Коупа).

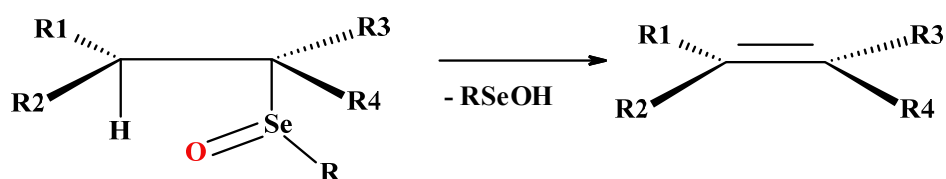


Рис. 5.60. Схема термолізу селеноксидів.

Найбільш легко протікає елімінування у випадку селеноксидів. Однак на практиці найчастіше використовують більш доступні вихідні сполуки, які відповідають реакціям Чугаєва і елімінуванню по Коупу. Через високу температуру розкладання, термоліз естерів має більш теоретичне, ніж практичне значення.

Термоліз дейтерованого в друге положення 1-ацетокси-1,2-дифенілетану призводить до утворення *транс*-стильбену, але у випадку елімінування *еритро*-ізомеру утворюється дейтерований *транс*-стильбен (рис.5.61), в той час як при термолізі *трео*-ізомеру дейтерій відщеплюється у складі ацетатної кислоти (рис.5.62).

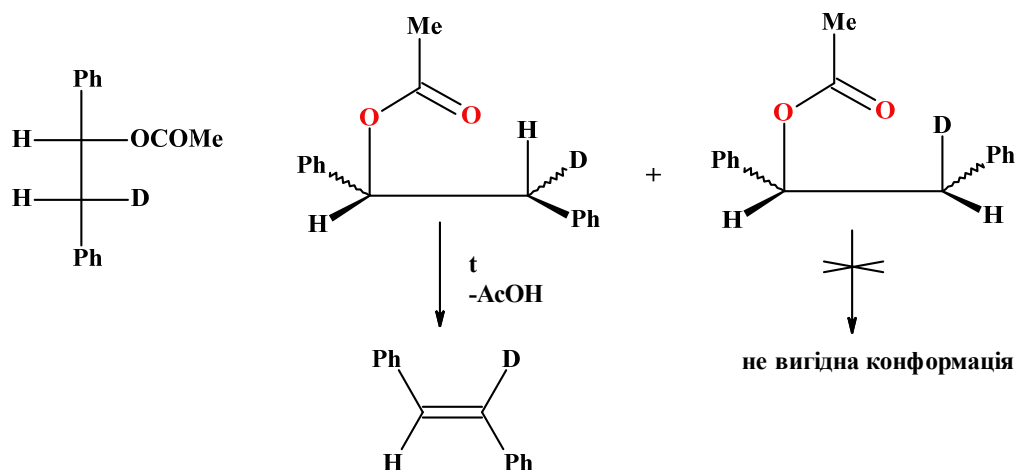


Рис. 5.61.Схема термолізу дейтерованого *еритро*-1-ацетокси-1,2-дифенілетану.

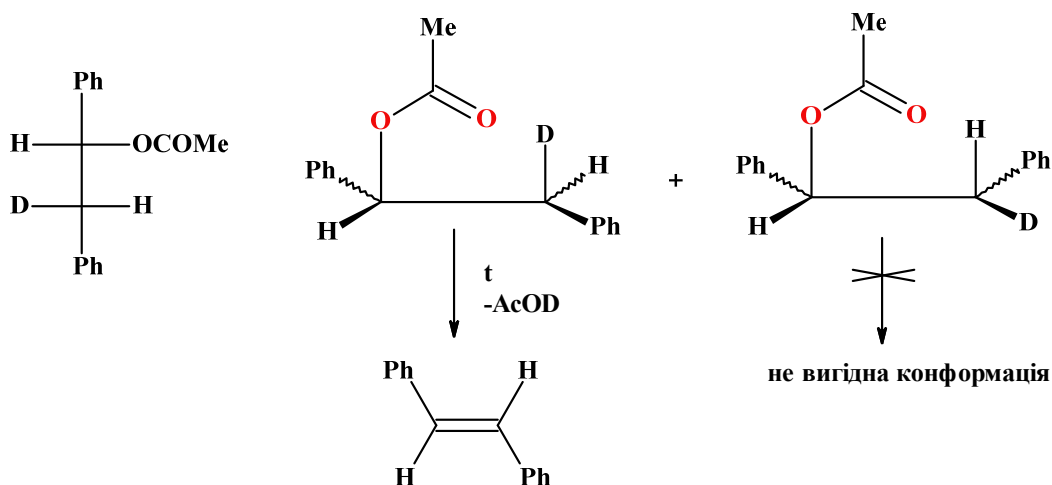


Рис. 5.62.Схема термолізу дейтерованого *трео*-1-ацетокси-1,2-дифенілетану.

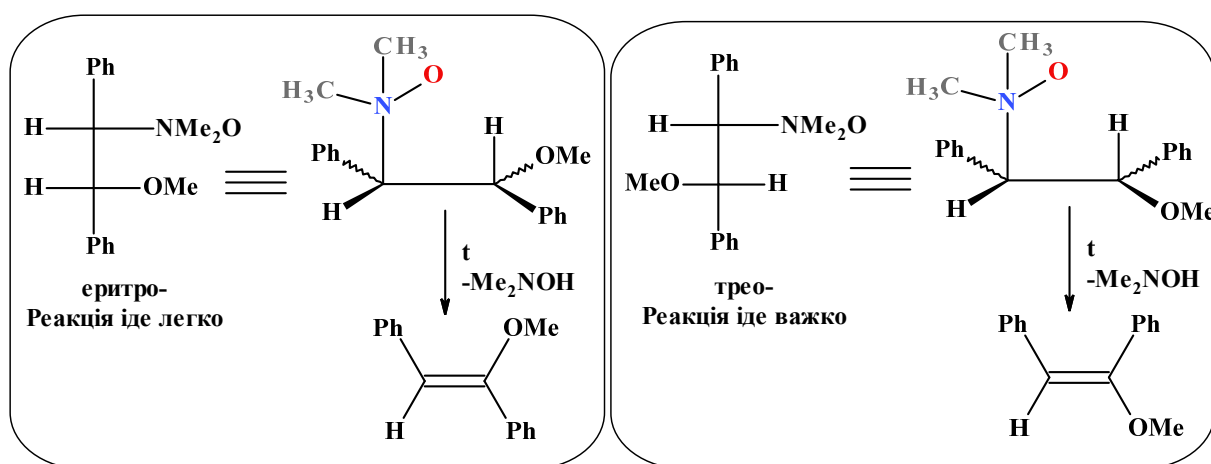


Рис. 5.63.Вплив конфігурації N-оксидів на структуру продукту елімінування.

Реакція Вітгіга дозволяє синтезувати алкени з заздалегідь відомим положенням подвійного зв'язку з альдегідів (кетонів) і алкілгалогенідів через проміжне утворення оскофосфетанів (чотиричленні цикли містять атоми Фосфору і Оксигену) (рис.5.64). Має кілька модифікацій (реакції Петерсона і Уодсворта-Еммонса).

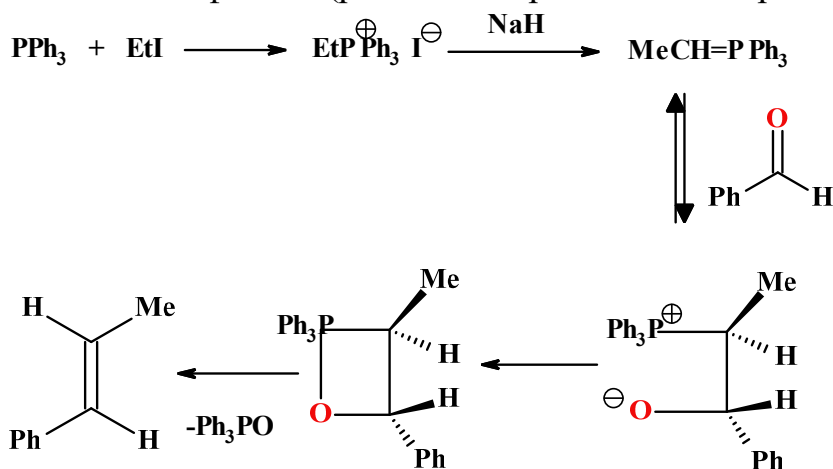


Рис. 5.64. Синтез *транс*-1-фенілпроп-1-ену за реакцією Вітгіга.

5.15. Стереохімія реакцій приєднання до алкенів

В результаті взаємодії електрофільного агента E^+ з алкенами утворюється карбокатион, що володіє високою реакційною здатністю. Карбокатион далі стабілізується за рахунок швидкого приєднання нуклеофільного агента ((рис.5.64).

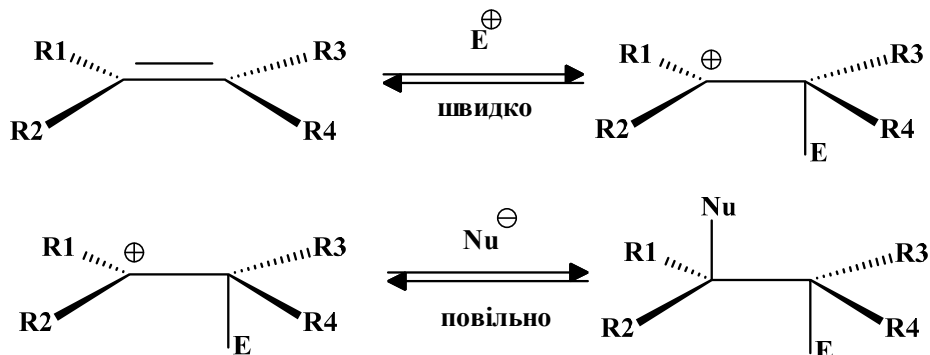
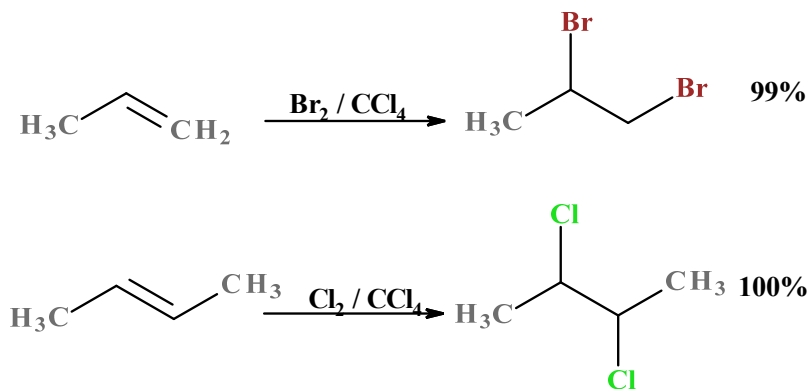


Рис. 5.64. Приєднання до алкенів за механізмом AdE.

Оскільки повільною стадією є приєднання електрофіла, то процес приєднання будь-якої полярного агента $E^{\delta+}-Nu^{\delta-}$ слід розглядати саме як електрофільне приєднання до кратного зв'язку алкена. Відома велика кількість реакцій цього типу, де роль електрофільного агента виконують галогени, гідрогенгалогеніди, вода, солі ртуті та інші полярні реагенти. Електрофільне приєднання до подвійного зв'язку в класифікації механізмів органічних реакцій має символ Ad_E (Addition Electrophilic) і в залежності від числа реагуючих молекул позначається як Ad_{E2} (бімолекулярна реакція) або Ad_{E3} (тримолекулярна реакція).

Алкени реагують з бромом і хлором з утворенням продуктів приєднання за подвійним зв'язком однієї молекули галогену з виходом близьким до кількісного. Флуор – викликає деструкцію алкенів. Приєднання йоду до алкенів являє собою оборотну реакцію, рівновага якої зміщена в бік вихідних реагентів.



Приєднання броду і хлору до алкенів відбувається за іонним, а не за радикальним механізмом (рис.5.65). Згідно експериментальних даних для цієї реакції було запропоновано механізм, що включає кілька послідовних стадій. На першій стадії відбувається поляризація молекули галогену під дією електронів π -зв'язку.

Атом галогену, який отримує деякий частковий позитивний заряд, утворює з електронами π -зв'язку нестабільний інтермедіат (π -комплекс). Слід зазначити, що в π -комплексі галоген не утворює спрямованого зв'язку з яким-небудь конкретним

атомом Карбону; в цьому комплексі просто реалізується донорно-акцепторна взаємодія електронної пари π -зв'язку як донора і галогену як акцептора. Утворений π -комплекс перетворюється, наприклад, в циклічний бромонієвий іон. В процесі утворення цього циклічного катіону відбувається гетеролітичний розрив зв'язку Br-Br і порожня p -орбіталь sp^2 -гібризованного атома Карбону перекривається з p -орбітальною неподіленої пари електронів галогену, утворюючи циклічний іон бромонію. На останній стадії аніон броміду як нуклеофільний агент атакує один з атомів Карбону бромонієвого іона. Нуклеофільна атака бромід-іона приводить до розкриття тричленного циклу і утворення віцинального диброміду. Цю стадію формально можна розглядати як нуклеофільне заміщення S_N2 біля атома Карбону.

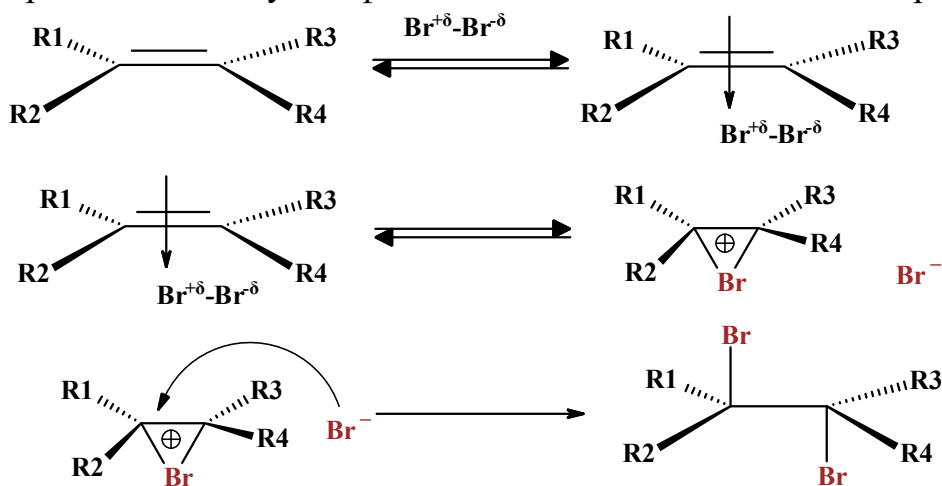


Рис. 5.65. Механізм присднання галогенів до алкенів.

Циклічні іони бромонію іноді можуть бути виділені в чистому вигляді, якщо просторові перешкоди заважають їх розкриттю при дії нуклеофілів (рис.5.66).

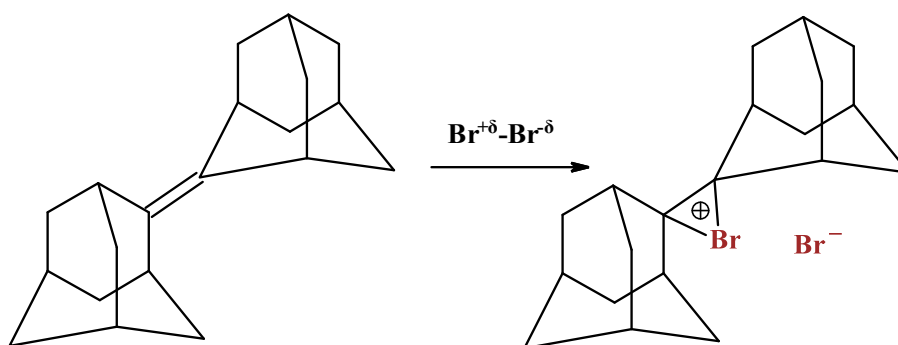


Рис. 5.66. Утворення стабільного бромонієвого катіону при бромованні діадамантилену.

Найбільш цінну інформацію про механізм цієї реакції представляють дані по стереохімії приєднання. Приєднання галогену до подвійного зв'язку є стереоспецифічний процес (процес, в якому утворюється лише один з можливих стереоізомерів; в стереоселективному процесі спостерігається переважне утворення одного стереомера) анти-приєднання для алкенів і циклоалкенів, у яких подвійний зв'язок не спряжений з бензольним кільцем. Для *цис*- і *транс*-ізомерів бут-2-ену, пент-2-ену, гекс-3-ену, циклогексену циклопентену та інших алкенів приєднання броміду відбувається виключно як *анти*-приєднання.

Анти-приєднання галогенів до подвійного зв'язку дозволяє відкинути механізм одностадійного синхронного приєднання однієї молекули галогену до подвійного зв'язку, яке може здійснюватися тільки як *син*-приєднання. *Анти*-приєднання галогену не узгоджується також і з утворенням відкритого карбокатиона RCH^+-CH_2Hal як інтермедіата. У відкритому карбокатионі можливе вільне обертання навколо С-С-зв'язку, що повинно призводити після атаки аніона бромиду до утворення суміші продуктів як *анти*-, так і *син*-приєднання. Стереоспецифічні *анти*-приєднання галогенів стало головною причиною створення концепції бромонієвого або хлоронієвого іонів в якості дискретних проміжних частинок (рис.5.67). Ця концепція ідеально задовольняє правило *анти*-приєднання, оскільки нуклеофільна атака галогенід-іона можлива з *анти*-сторони одного з двох атомів Карбону галогенонієвого іона за S_N2 механізмом.

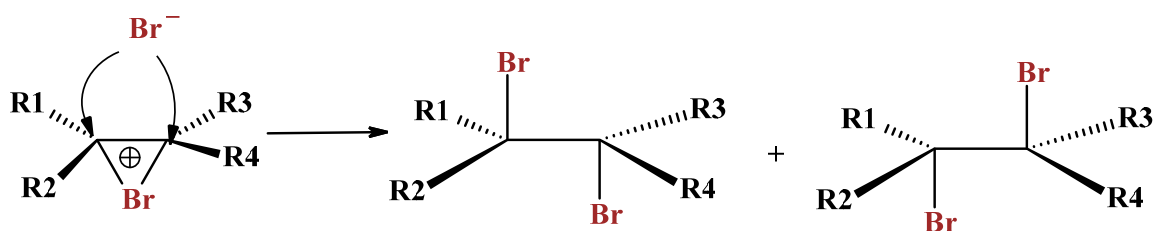


Рис. 5.67. Механізм *анти*-приєднання галогенів до алкенів.

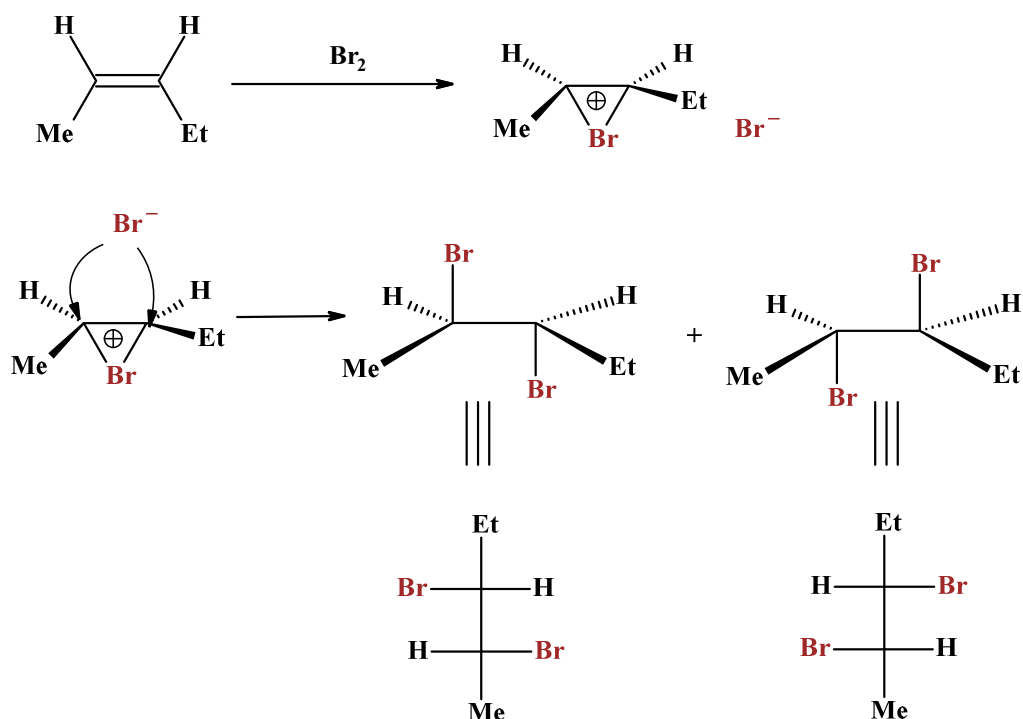


Рис. 5.68. *Анти*-приєднання бромиду до *цис*-пент-2-ену.

У разі несиметрично заміщених алкенів це призводить до двох енантіомерів *трео*-форми при приєднанні бромиду до *цис*-ізомеру або до енантіомеру *еритро*-форми при галогенуванні *транс*-ізомеру. Це дійсно спостерігається при приєднанні бромиду, наприклад, до *цис*- і *транс*-ізомерів пент-2-ену (рис.5.68-5.69).

У разі бромовання симетричних алкенів, наприклад, *цис*- або *транс*-гекс-3-енів утворюються або рацемат (D, L-форма), або мезо-форма дибромиду (рис.5.70).

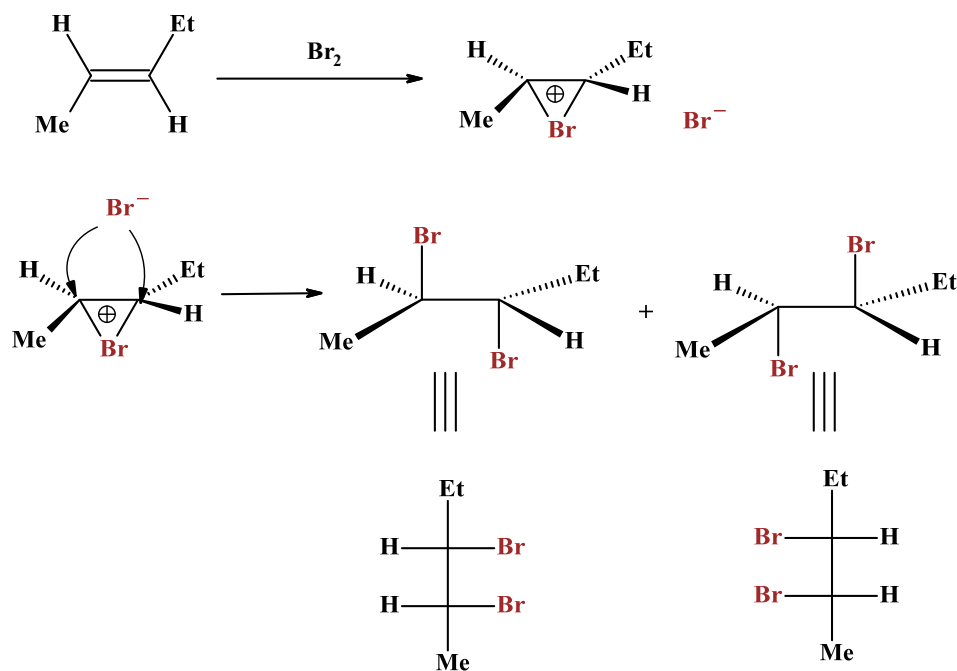


Рис. 5.69. Анти-приєднання бромі до *транс*-пент-2-ену.

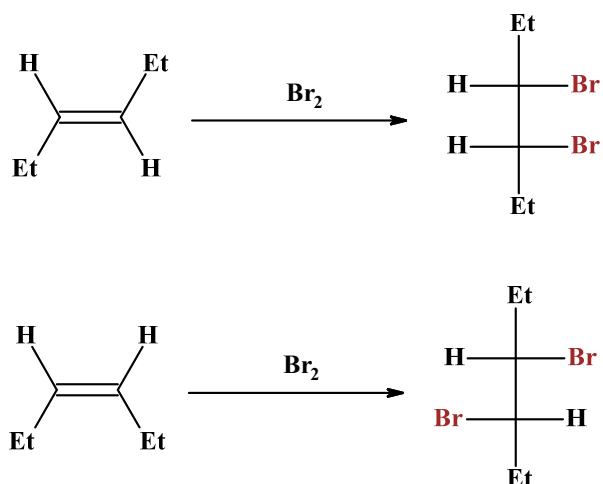


Рис. 5.70. Анти-приєднання бромі до *цис*- та *транс*-гекс-3-ену.

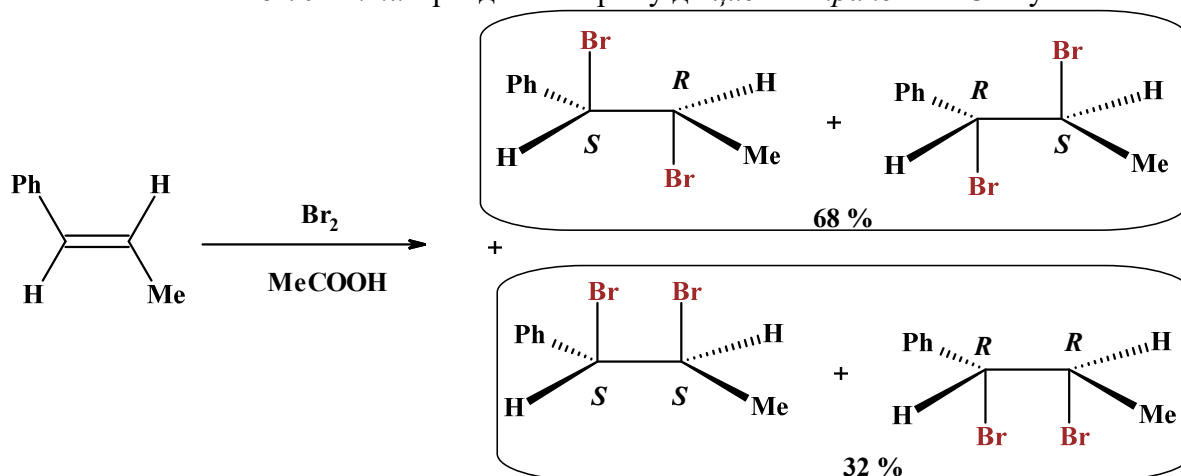


Рис. 5.71. Приєднання бромі до *транс*-1-фенілпроп-1-ену.

Анти-приєднання хлору або бромі характерно для алкенів, у яких подвійний зв'язок не спряжений з π -елекtrонами бензольного кільця. Для стирену, стильбену

і їх похідних поряд з *анти*-приєднанням має місце і *син*-приєднання галогену, яке в полярному середовищі може стати навіть домінуючим (рис.5.71-5.72).

У цих прикладах іон бромонію, що утворюється на першій стадії, виявляється менш вигідним, ніж утворюється при його розкритті надзвичайно стабільний бензиловий катіон. Приєднання, ймовірно, йде переважно через утворення тісної іонної пари (рис.5.73)

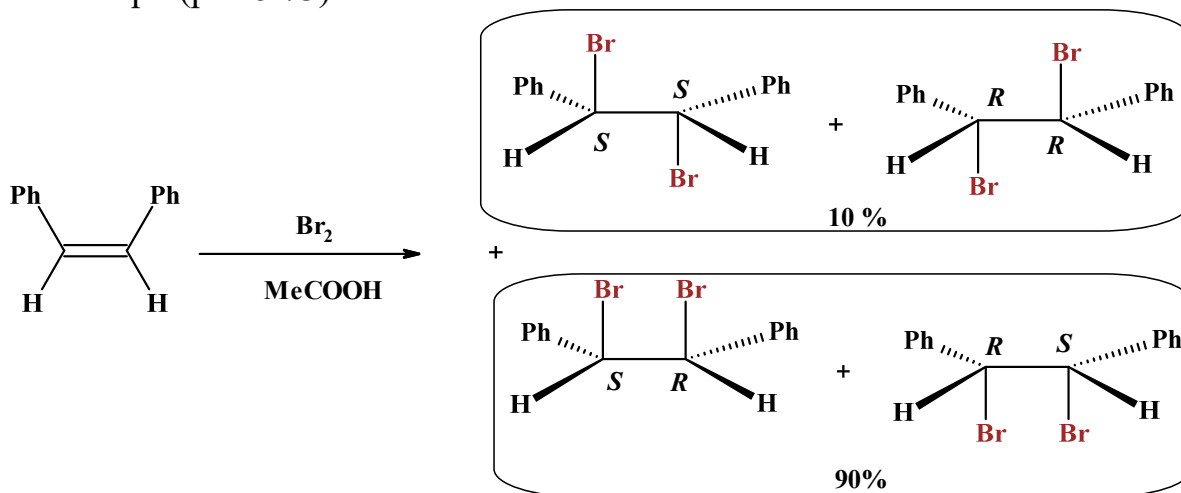


Рис. 5.72. Приєднання броду до *цис*-стильбену.

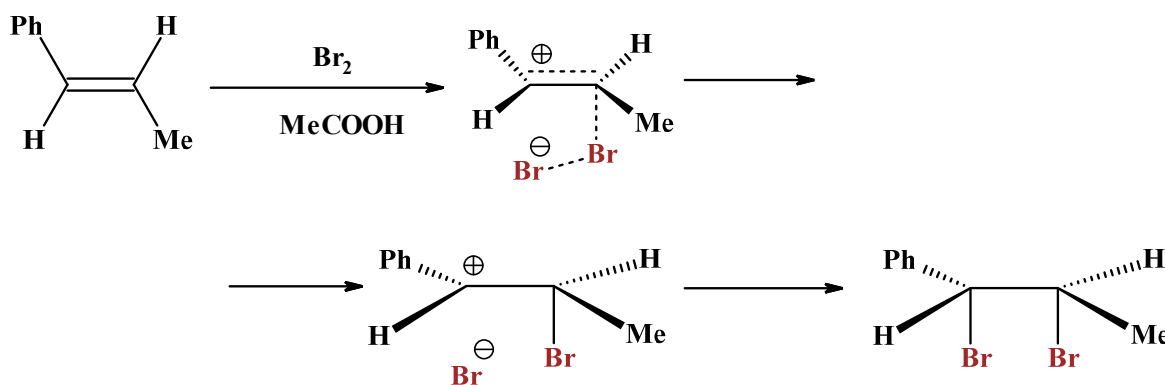


Рис. 5.73. Схема утворення *син*-адукту.

У тих випадках, коли приєднання галогену до подвійного зв'язку проводиться в середовищі нуклеофільних розчинників, розчинник ефективно конкурує з галогенід-іоном при розкритті тричленого циклу галогенонієвого іону (рис.5.74).

Утворення продуктів приєднання за участю розчинника або будь-якого іншого "зовнішнього" нуклеофільного агента носить назву реакції спряженого приєднання. При взаємодії броду і стирену в метанолі утворюється два продукти: віцинальний дибромід і бромоестер, співвідношення яких залежить від концентрації броду в метанолі (рис.5.75.).

У сильно розбавленому розчині домінує продукт спряженого приєднання, а в концентрованому розчині, навпаки, переважає віцинальний дибромід. У водному розчині завжди переважає галогеногідрин (спирт, що містить галоген при β -вуглецевому атомі) – продукт спряженого приєднання.

Для несиметричних алкенів, у реакціях спряженого приєднання, галоген приєднується до атому Карбону, який містить найбільшу кількість атомів Гідрогену, а нуклеофільний агент до Карбону з меншою кількістю атомів Гідрогену.

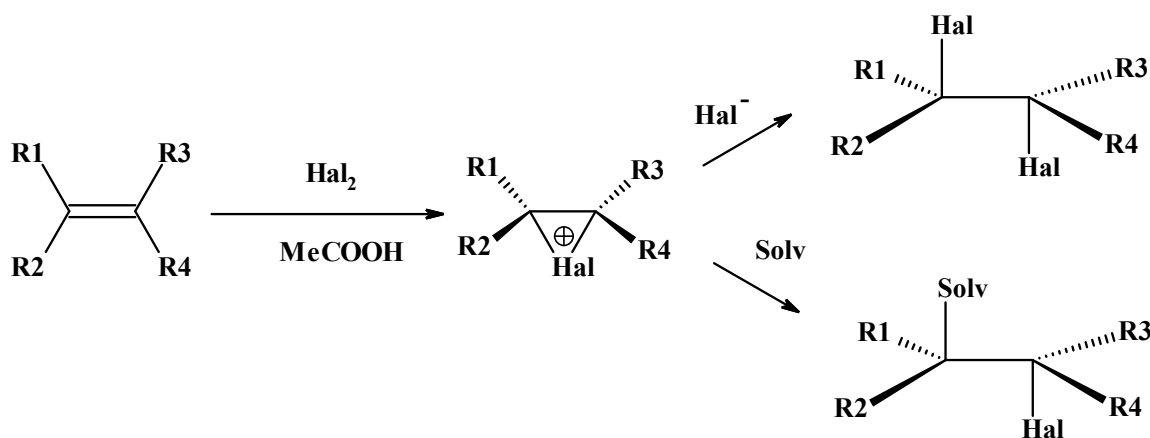


Рис. 5.74. Анти-приєднання галогену до подвійного зв'язку в середовищі нуклеофільних розчинників.

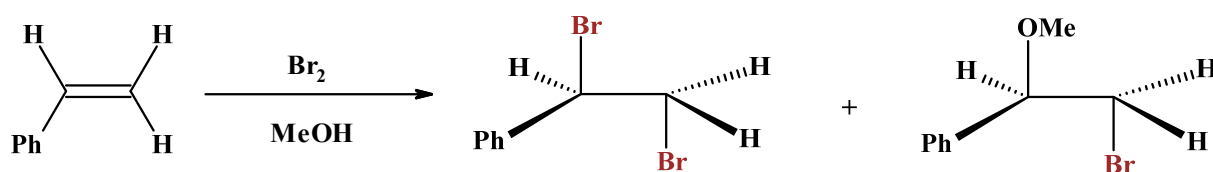
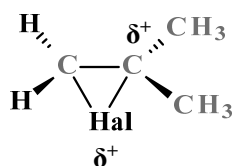


Рис. 5.75. Приєднання бромиду до стирену в середовищі метанолу.

Ізомерний продукт з іншим розташуванням груп не утворюється. Це означає, що в якості інтермедіата утворюється циклічний галогенонієвий іон, який повинен мати несиметричну структуру з двома різними по енергії і міцності зв'язками C₁-Hal і C₂-Hal і великим позитивним зарядом на внутрішньому атомі Карбону C₂, що можна графічно виразити таким чином:



Нуклеофільна атака розчинником Карбону C₂ галогенонієвого іона проходить незважаючи на те, що він більш заміщений і стерично менш доступний (рис.5.76).

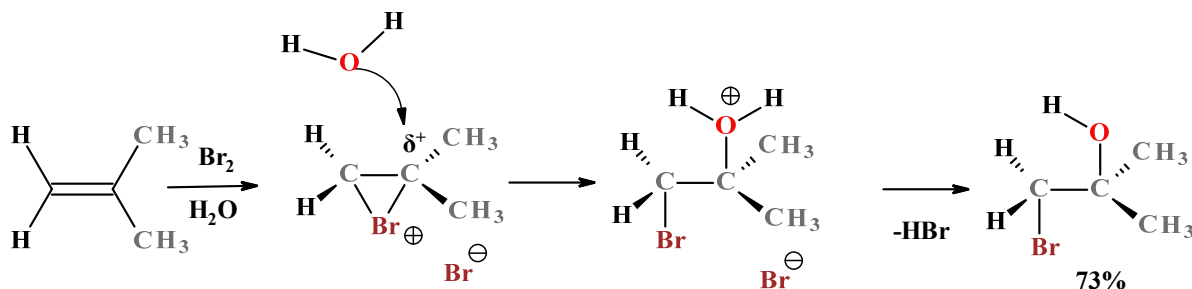


Рис. 5.76. Приєднання бромиду до ізобутену у воді.

Один з кращих препаративних методів синтезу бромогідринів полягає в гідроксибромованні алкенів за допомогою N-бромсукциніміду (NBS) у бінарній суміші диметилсульфоксиду (ДМСО) та води (рис.5.77). Дану реакцію можна проводити в воді і без ДМСО, проте виходи бромогідринів в цьому випадку трохи нижче.

Підсумовуючи наведені дані по стереохімії спряженого приєднання, впливу замісників в алкенах, а також перегрупування в реакціях приєднання галогенів до подвійного зв'язку, слід зазначити, що вони відбуваються відповідно до механізму

електрофільного приєднання за участю циклічного галогенонієвого іона. Таким же чином можуть бути інтерпретовані дані щодо приєднання до алкенів змішаних галогенів, для яких стадійність приєднання визначається полярністю зв'язку двох атомів галогену (рис.5.79).

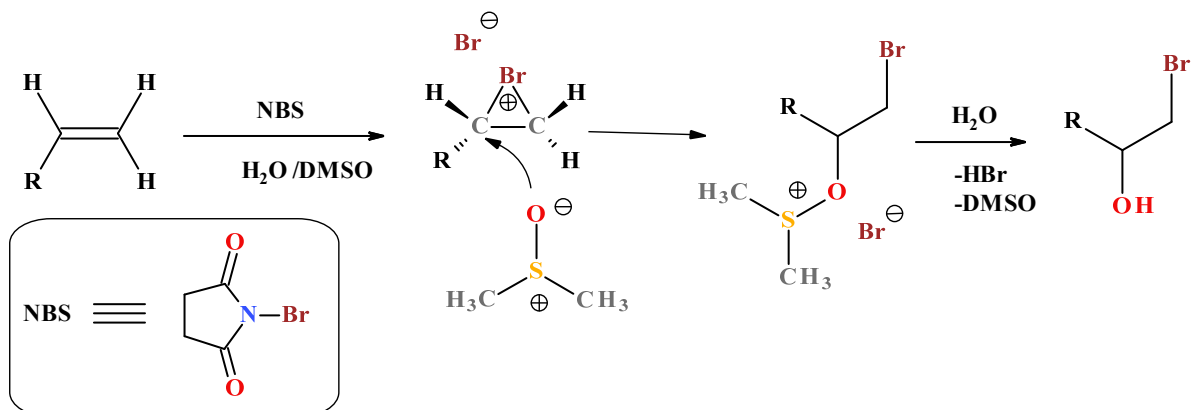


Рис. 5.77. Гідроксибромовування алкенів за допомогою N-бромосукциніміду (NBS) у бінарній суміші диметилсульфоксиду (ДМСО) та води.

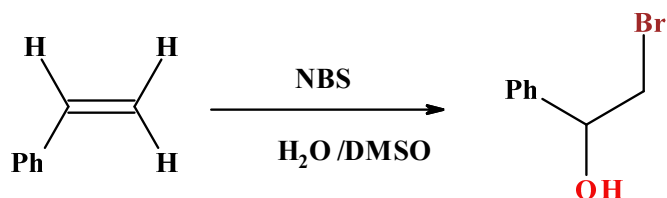


Рис. 5.78. Гідроксибромовування стирену за допомогою NBS у воді.

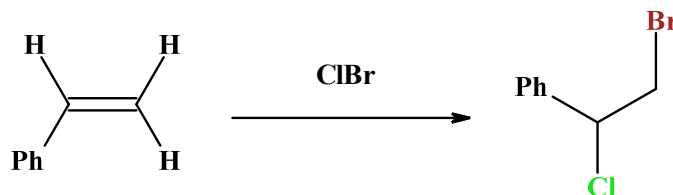


Рис. 5.79. Галогенування стирену змішаного галогеніду ClBr.

Іншою важливою реакцією електрофільного приєднання до алкенів є гідрогенгалогенування. Нижче наведені типові приклади приєднання HCl, HBr і HI до різних алкенів (рис.5.80).

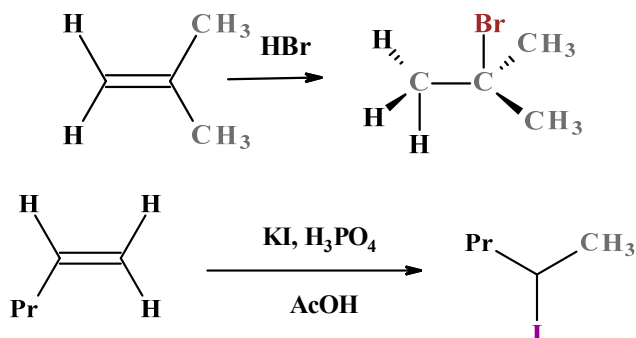
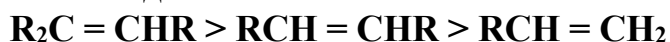


Рис. 5.80. Гідрогенгалогенування алкенів на прикладі 2-метилпропену та пент-1-ену.

Вплив алкільних замістиків біля подвійного зв'язку на швидкість приєднання описується наступною послідовністю:



Це узгоджується з механізмом, в якому реакція відбувається через утворення карбокатиону, оскільки стабільність алкільних катіонів зменшується в ряді *третинний > вторинний > первинний*. Таким чином, механізм приєднання повинен включати проміжне утворення або вільного карбокатиона, що спостерігається рідко, або інтермедіата з карбокатионним характером. Останній випадок найбільш типовий.

Якби приєднання відбувалося через "вільний карбокатион", то реакція була б зовсім нестереоселективною, так, як алкільні катіони мають плоску будову.

Однак, гідрогенгалогенування, як правило, протікає стереоселективно, причому в залежності від типу алкена може спостерігатися селективне *анти*-приєднання, селективне *син*- або змішане *син-анти*-приєднання.

Для алкенів, у яких подвійний зв'язок не спряжений з ароматичним кільцем, характерно *анти*-приєднання гідрогенгалогенідів. *Анти*-приєднання HCl і HBr, DCI та DBr спостерігається для циклогексену, циклопентену, 1,2-диметилциклогексену, 1,2-диметилциклопентену, *цис*- і *транс*-бут-2-ену, гекс-3-ену і багатьох інших простих алкенів і циклоалкенів.

Для плоского карбокатиона нуклеофільна атака галогенід-іона рівноймовірна по обидва боки площини, що має привести до утворення суміші продуктів *син*- і *анти*-приєднання.

Анти-приєднання і другий порядок реакції гідрогенгалогенування добре узгоджується з $A_{DE}3$ -механізмом, в якому алкен взаємодіє з двома молекулами гідрогенгалогеніду, одна з яких виконує функцію електрофільного, а інша – нуклеофільного агента (рис.5.81).

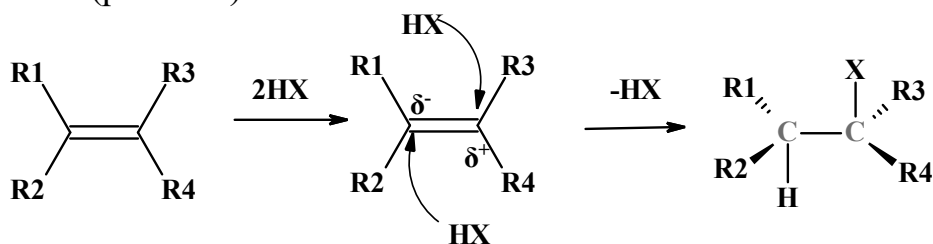


Рис. 5.81. $A_{DE}3$ -механізм приєднання гідрогенгалогенідів до неспряжених алкенів (регіоселективний та стереоспецифічний).

Такий тримолекулярний механізм передбачає, що спочатку утворюється комплекс алкenu з однією молекулою гідрогенгалогеніду з подальшою атакою другої молекули HX на цей комплекс з *анти*-сторони без утворення дискретного карбокатиона. Слід особливо відзначити, що будь-який тримолекулярний механізм повинен складатися з двох послідовних стадій, оскільки одночасно зіткнення трьох молекул вкрай малоймовірно (рис.5.82).

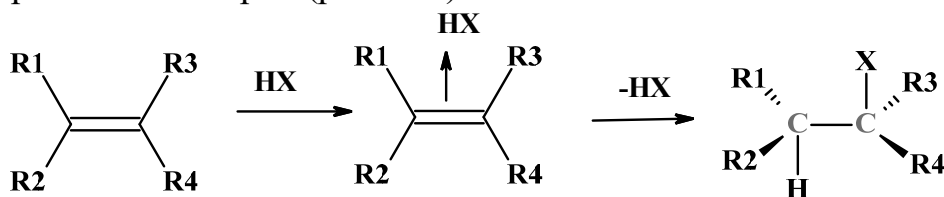


Рис. 5.82. $A_{DE}3$ -механізм приєднання гідрогенгалогенідів до неспряжених алкенів в дві стадії.

Анти-приєднання свідчить про кращу нуклеофільну атаку гідрогенгалогеніду з боку протилежного тому, звідки проходить протонування алкenu. Замість гідрогенгалогеніду функцію нуклеофільного агента в кінцевій стадії може

виконати і галогенід-іон. Дійсно, швидкість реакції зазвичай зростає прямопропорційно концентрації галогенід-іона, введеного в реакційну суміш у вигляді галогенідів тетраалкіламонію $\text{NR}_4^+ \text{X}^-$ або літію LiX . У цьому випадку спостерігається стереоспецифічне *анти*-приєднання.

Син-приєднання є домінуючим процесом для *цис*- і *транс*-ізомерів 1-фенілпропену, 1-феніл-4-алкілциклогексену, індену. При протонуванні таких алкенів утворюються карбокатиони бензильного типу, які стабільніше алкільних катіонів, що виникають при протонуванні звичайних алкенів і циклоалкенів.

5.16. Стереохімія реакцій окиснення алкенів

З стереохімічних особливостей окиснення алкенів відзначимо два методи: окиснення за Прилежаєвим (рис.5.83) та Вагнером (рис.5.84). Останній метод ($\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{O} / 0^\circ\text{C}$) зараз використовується лише для найбільш доступних алкенів (вихід гліколів зазвичай не перевищує 40%).

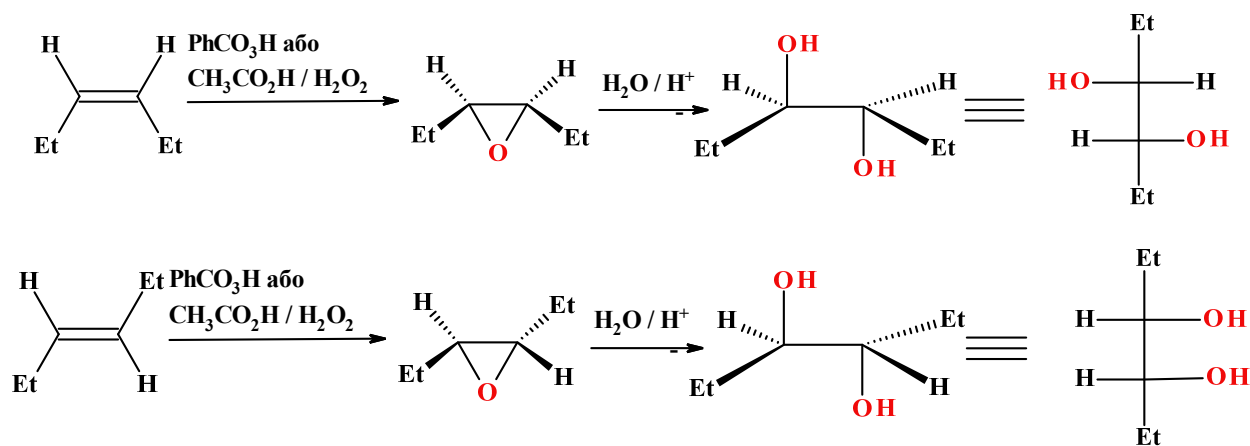


Рис. 5.83. Механізм окиснення алкенів за Прилежаєвим.

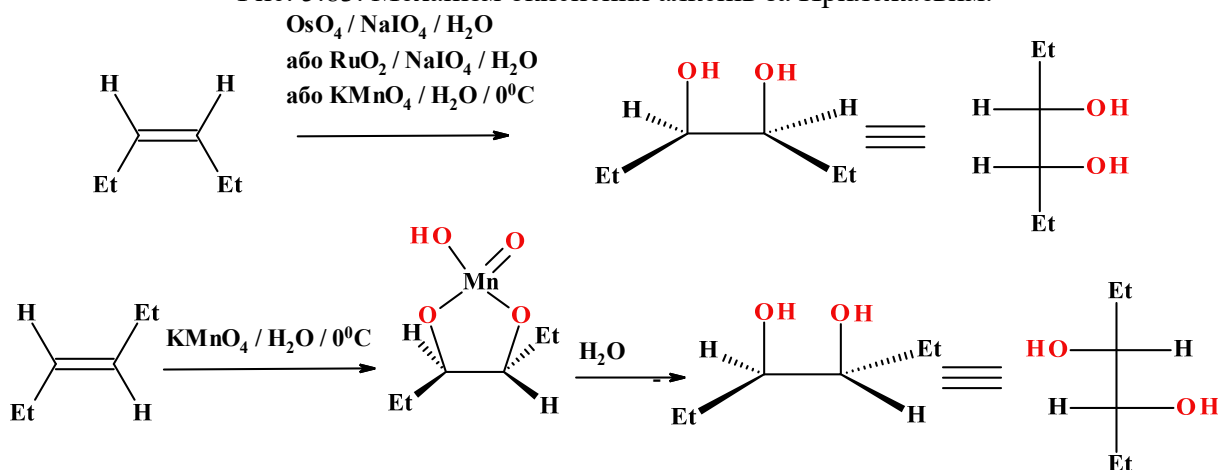


Рис. 5.84. Механізм окиснення алкенів за Вагнером.

5.17. Стереохімія реакцій приєднання до ациклическої карбонільної групи

З реакцій нуклеофільного приєднання до карбонільної групи найбільший інтерес з точки зору стереохімії представляють реакції відновлення, приєднання металлоорганічних реагентів (реактиви Гриньяра, Реформатського, літіюорганічних

сполук, діалкілкупратів і ін.) і синільної кислоти. У багатьох випадках реакція протікає з високим ступенем діастереоспецифічності або навіть, в присутності хіральних каталізаторів - енантіоспецифічності. Таким чином, реакції приєднання дозволяють здійснити стереонаправлений синтез спиртів.

Слід відмітити, що атака нуклеофіла по карбонильному фрагменту здійснюється під кутом приблизно рівному валентному куту в sp^3 -гібридизованому атомі Карбону, тобто $\angle NuCO \sim 109^\circ$ (рис.5.85).

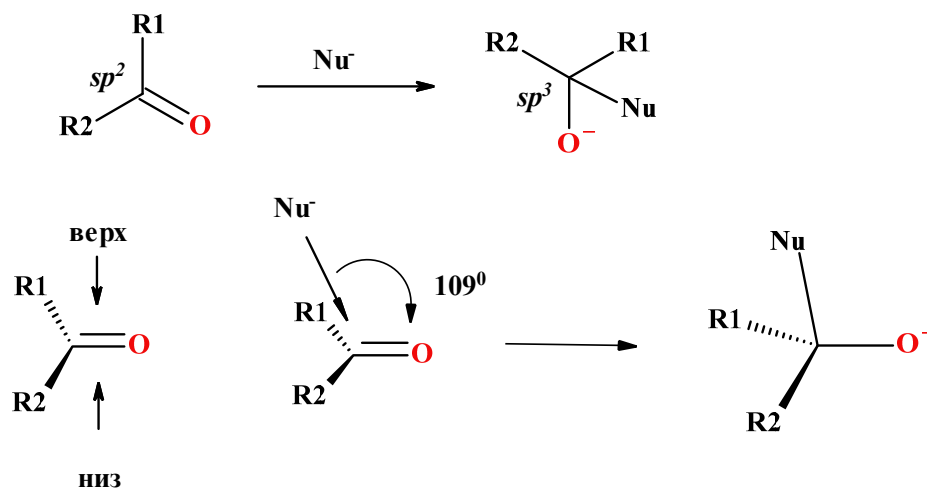


Рис. 5.85. Загальна схема приєднання нуклеофіла до ациклічної карбонільної групи.

В процесі приєднання атом Карбону карбонільної групи переходить з плоского sp^2 гібридизованого стану в тетраедричний - sp^3 , а отже, потенційно стає хіральним. З огляду на те, що атака нуклеофіла на карбонільну групу може здійснюватися як зверху, так і знизу, слід очікувати утворення двох стереомерів, один з яких може виявитися не бажаним. Знаючи просторові закономірності протікають реакцій, можна підібрати умови, що дозволяють зменшити або зовсім виключити виникнення небажаного стереомера.

Корисно ввести кілька нових термінів: **гомотопні і енантіотопні молекули** (карбонільні групи та ін.). Як зазначалось раніше, атака нуклеофіла по карбонільній групі кетону або альдегіду може здійснюватися зверху і знизу. Якщо $R_1 = R_2$ (формальдегід, ацетон і ін.), то верхня і нижня сторона молекули виявляються ідентичними і таку молекулу характеризують як гомотопну. Такі молекули мають дві площини симетрії і вісь симетрії другого порядку. Атака нуклеофіла по гомотопній карбонільній групі як зверху, так і знизу приводить до ахірального продукту приєднання, тому що групи R_1 і R_2 в продукті реакції ідентичні (рис.5.86).

У випадку, коли $R_1 \neq R_2$, нуклеофільна атака зверху призводить до сполуки, яка є дзеркальним відображенням сполуки, що утворюється при атаці того ж нуклеофіла з нижньої сторони молекули (рис.5.87). Тобто в цьому випадку продукти реакції складають пару енантіомерів, а сама карбонільна група називається енантіотопною. Ще складніше протікає реакція, коли в карбонільній сполуці один із замісників (наприклад, R_1) сам містить стереогенний центр. Тоді результатом приєднання нуклеофіла буде пара діастереомерів, а вихідна сполука - **діастереотопною**. Пояснимо сказане на прикладах (рис.5.88 – 5.89).

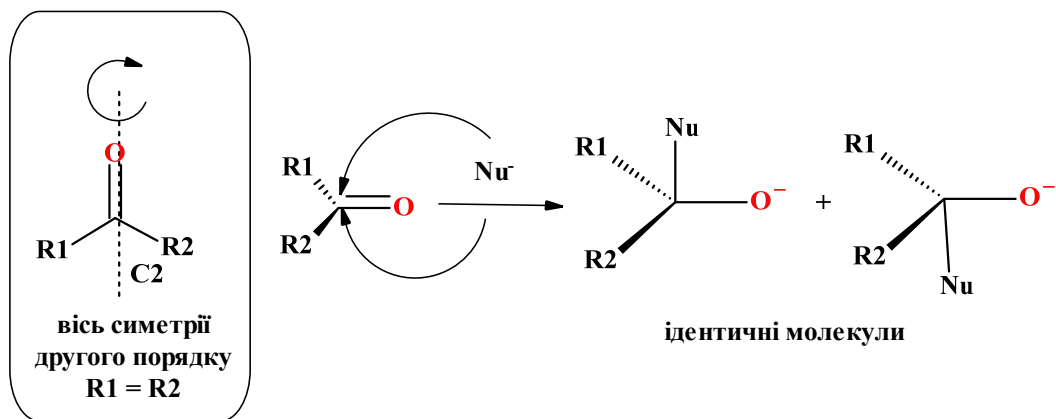


Рис. 5.86. Загальна схема приєднання нуклеофіла до гомотопної молекули.

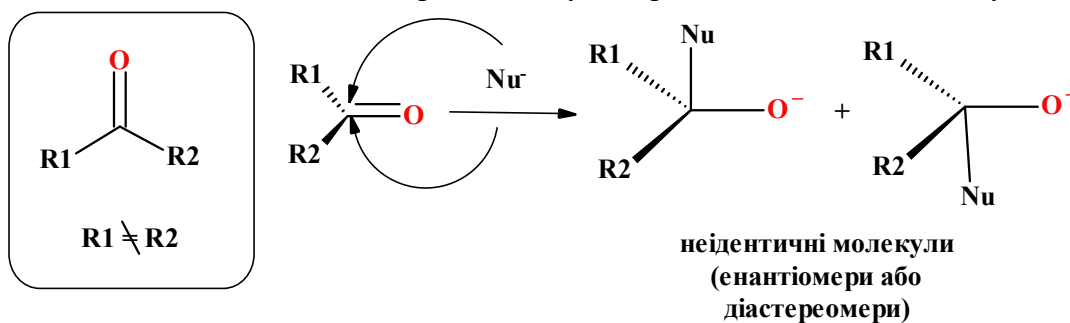


Рис. 5.87. Загальна схема приєднання нуклеофіла до енантіотопної або діастереотопної молекули.

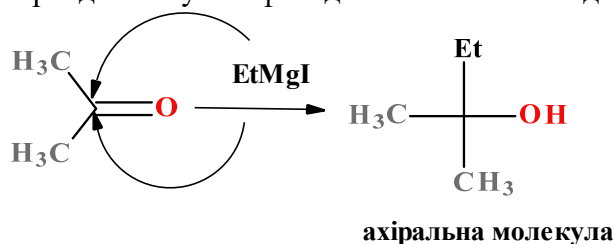


Рис. 5.88. Нуклеофільне приєднання до гомотопної молекули на прикладі ацетону.

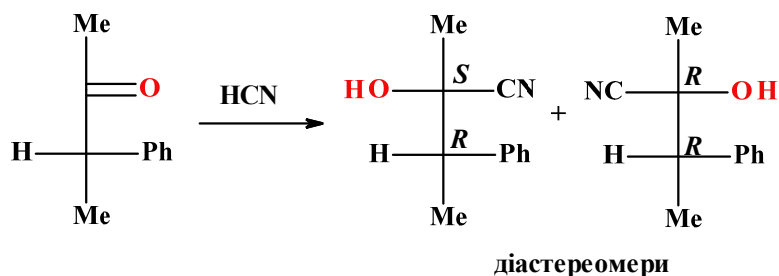
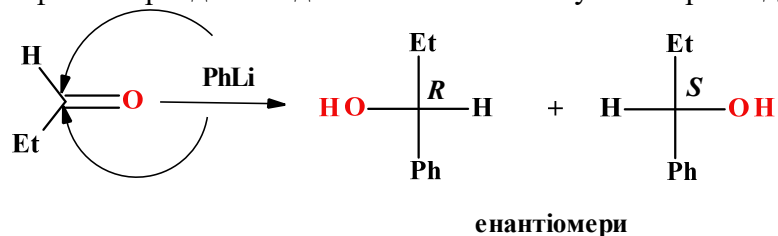


Рис. 5.89. Нуклеофільне приєднання до енантіотопної та діастереотопної молекули на прикладі, пропаналу та (*S*)-3-фенілбутан-2-ону.

Загалом, приєднання до карбонільної групи протікає не селективно. Але є реакції приєднання, стереохімія яких підпорядковується деяким закономірностям.

Найбільш відоме з стереохімічних узагальнень, що дозволяє передбачити просторову будову основного продукту приєднання нуклеофіла до карбонільної групи

діастереотопних ациклічних карбонільних сполук є правило хіральної індукції. Воно сформульовано Нобелівським лауреатом 1987 року Дональдом Крамом для приєднання реактивів Гриньяра до кетонів, що містить хіральний центр.

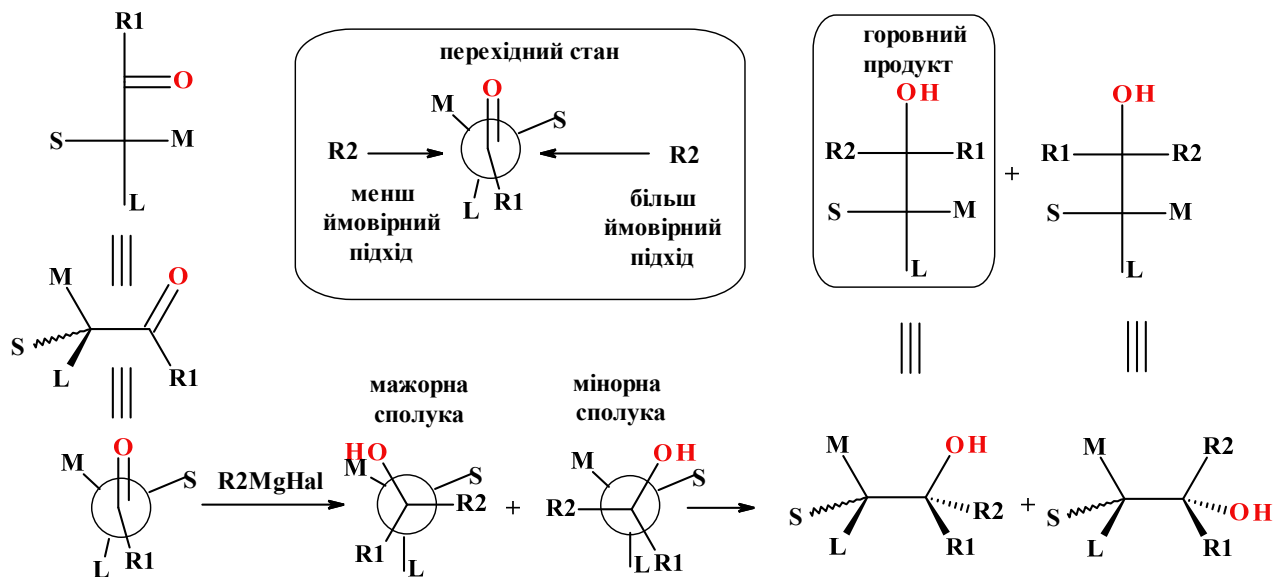


Рис. 5.90. Нуклеофільне приєднання до енантіотопної молекули за правилом Крама.

З стереогенним центром пов'язані чотири групи: COR1, S, M і L, де букви S, M, L позначають відповідно маленьку, середню і найбільшу за об'ємом групи. Правило Крама базується на тому факті, що *найбільша за обсягом група L повинна переважно перебувати на максимальному видаленні від карбонільної групи (група C = O і зв'язок C-L антиперипланарний)*. У проекції Ньюмена видно, що в цьому випадку вона затуляє групу R1. Реактив Гриньяра може підійти до карбонільної групи з двох сторін, і природньо, їй легше підійти з найменш стерично утрудненого боку, тобто з боку найменшої групи S (рис.5.90).

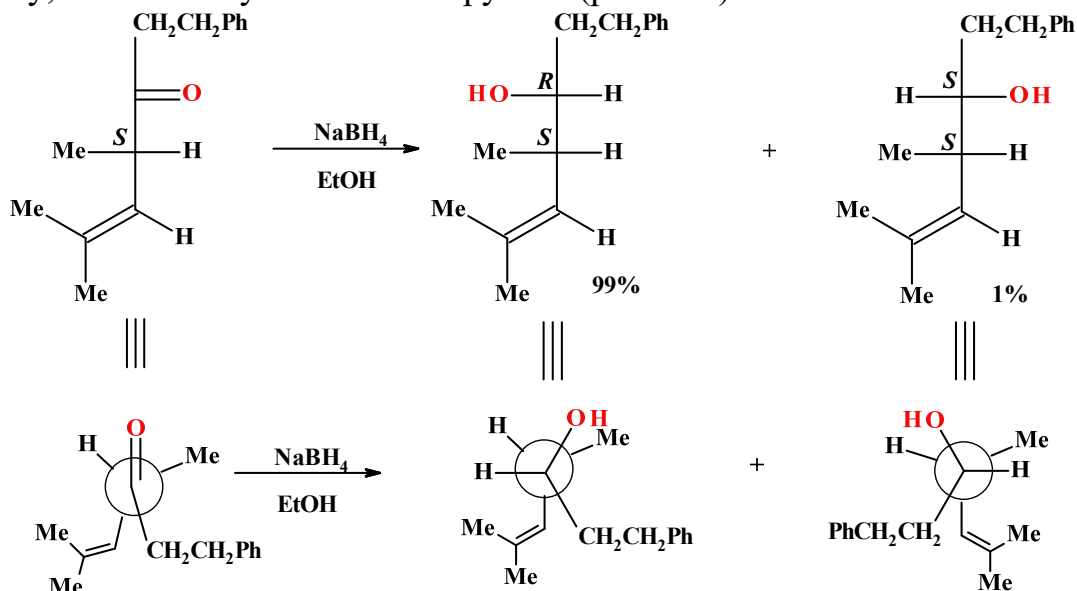


Рис. 5.91. Приєднання до діастереотопної молекули за правилом Крама.

В якості ілюстрації можна навести діастереоселективне відновлення ненасиченого кетону натрій борогідридом (рис.5.91).

Правило Крама працює, але лише для найпростіших випадків. Фелкін і Он розширили межі застосування, запропонувавши більш глибоке пояснення хіральної індукції. Це правило можна з упевненістю використовувати для планування більшості стереоселективних синтезів.

Основна відмінність між моделями Крама і Фелкіна-Она полягає в розгляді різних конформацій карбонільної сполуки. Модель Фелкіна-Она розглядає конформацію, в якій найменша за обсягом група L не антиперіпланарна карбонільній групі, а розташована під прямим кутом до неї. У такому випадку відсутня несприятлива взаємодія (пітцерівська напруга) між просторово зближеними групами L і R (див. Проекцію Ньюмена для правила Крама). Існує два можливих розташування такого типу. Стереоселективність подальшої нуклеофільної реакції визначається стабільністю цих конформацій. У свою чергу, стабільність конформацій визначається стеричними взаємодіями між групами S-R і M-R. Очевидно, що конформація з дестабілізуючою взаємодією M-R буде менш сприятлива, і продукти її трансформації виявляться менш значущими (рис.5.92).

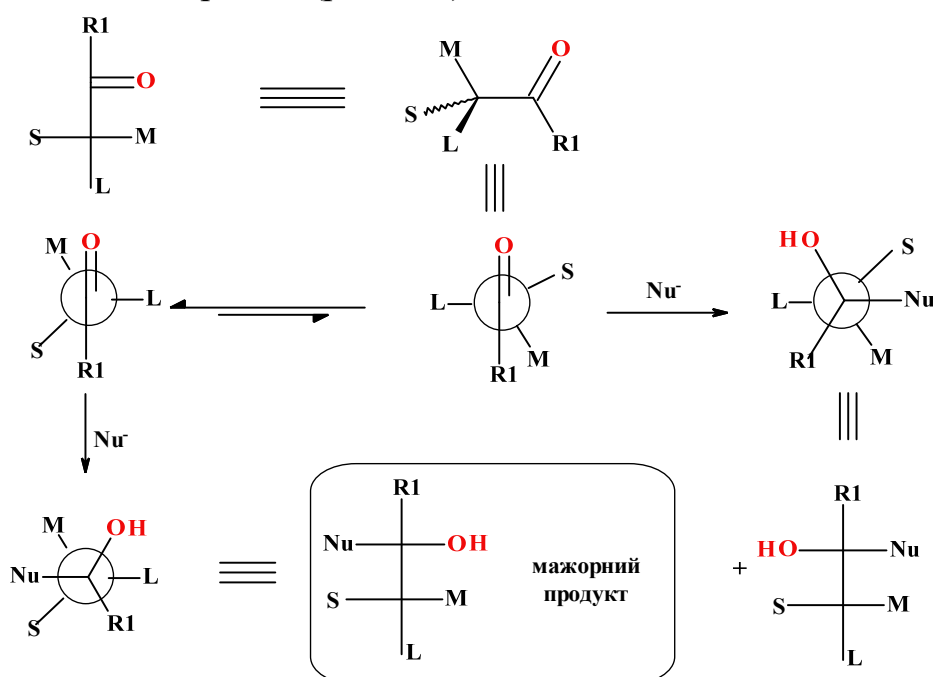


Рис. 5.92. Нуклеофільне приєднання до енантіотопної молекули за Фелкіном-Оном.

Як приклад розглянемо діастереоспецифічне відновлення (S)-3-фенілбутан-2-ону літійалюміній гідридом в етері (рис.5.93).

Переважає один з стереоізомерних продуктів зростає в міру збільшення різниці в стеричних об'ємах S і M. Коли S і M близькі за розміром, різниця в енергії їх взаємодії з R незначна, а діастереоселективність нуклеофільних реакцій за участю таких молекул дуже низька.

Звичайно, мажорні продукти, що утворюються згідно правила Крама і Фелкіна-Она, однакові. Аналіз перехідного стану в моделі Фелкіна-Она дозволяє пояснити факти, що не узгоджуються з передбаченими правилом Крама, тобто виключення.

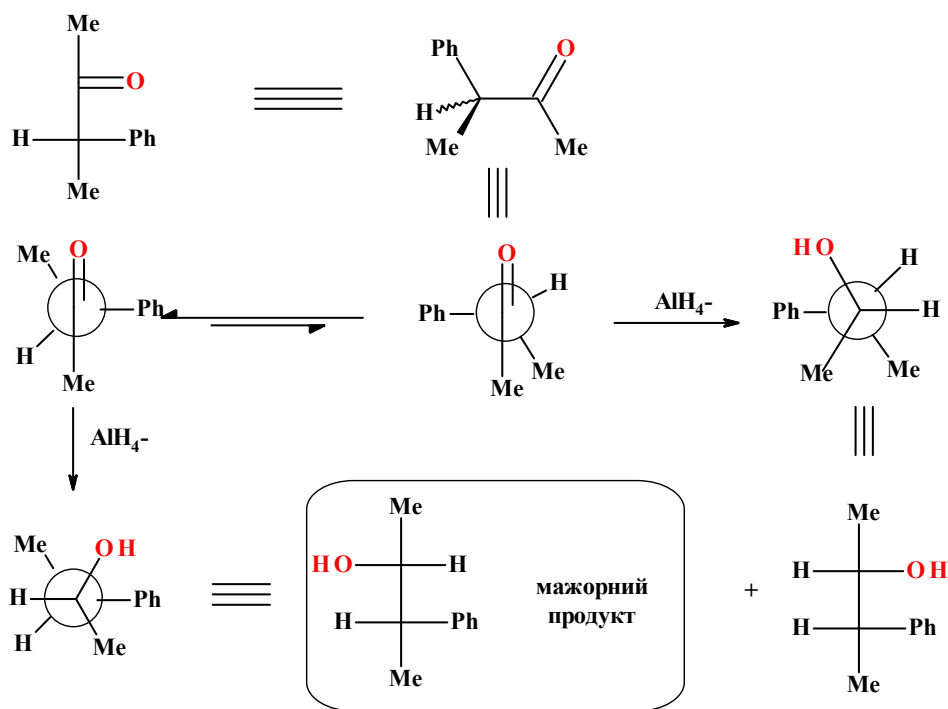


Рис. 5.93. Відновлення (S)-3-фенілбутан-2-ону за Фелкіном-Оном.

Просторові ефекти є основним чинником, що визначає переважні конформації хіральних кетонів і альдегідів в реакції з нуклеофілами, і, отже, стереохімію продуктів. Однак в деяких випадках необхідно також враховувати і електронні ефекти. Наприклад, метильна група і атом Хлору мають приблизно однакові розміри, але вони сильно відрізняються за електронним ефектом (рис.5.94). Завдяки електронним взаємодіям, хлор (має неподілені електронні пари) розташовується під прямим кутом до карбонільної групи. Тобто електростатичне відштовхування диполів зв'язку C-Cl і зв'язку C=O карбонільної групи призводить до максимального віддалення цих груп.

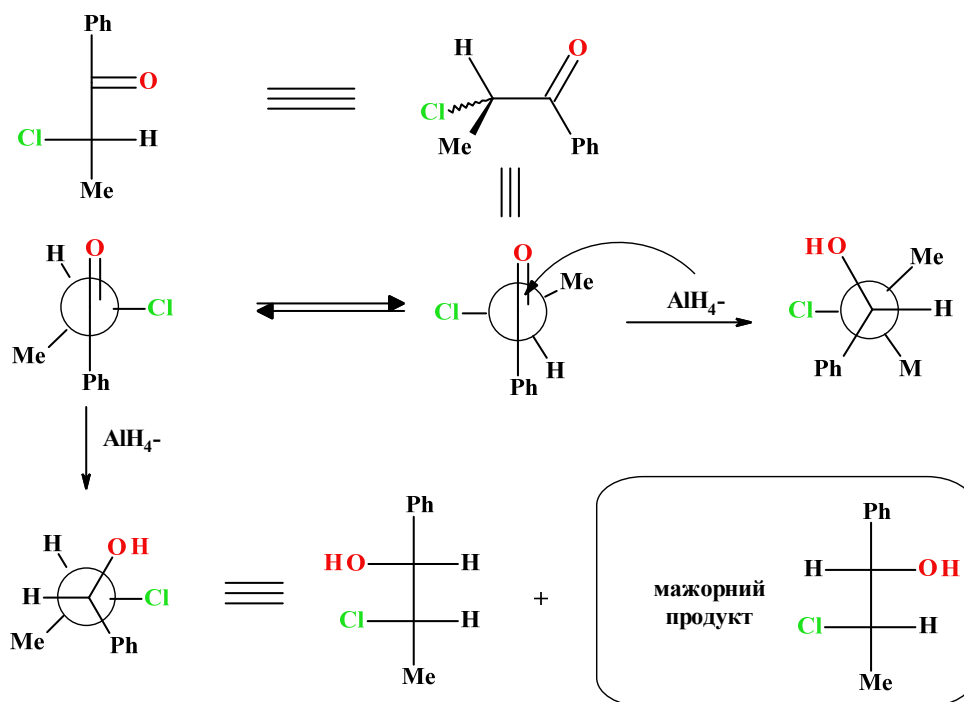


Рис. 5.94. Відновлення (S)-1-феніл-2-хлоропропан-2-ону LiAlH_4 .

Завдяки електронним взаємодіям, хлор (має неподілені електронні пари) розташовується під прямим кутом до карбонільної групи. Тобто електростатичне відштовхування диполів зв'язку C-Cl і зв'язку C=O карбонільної групи призводить до максимального віддалення цих груп. Далі відхилень від моделі Фелкін-Она немає.

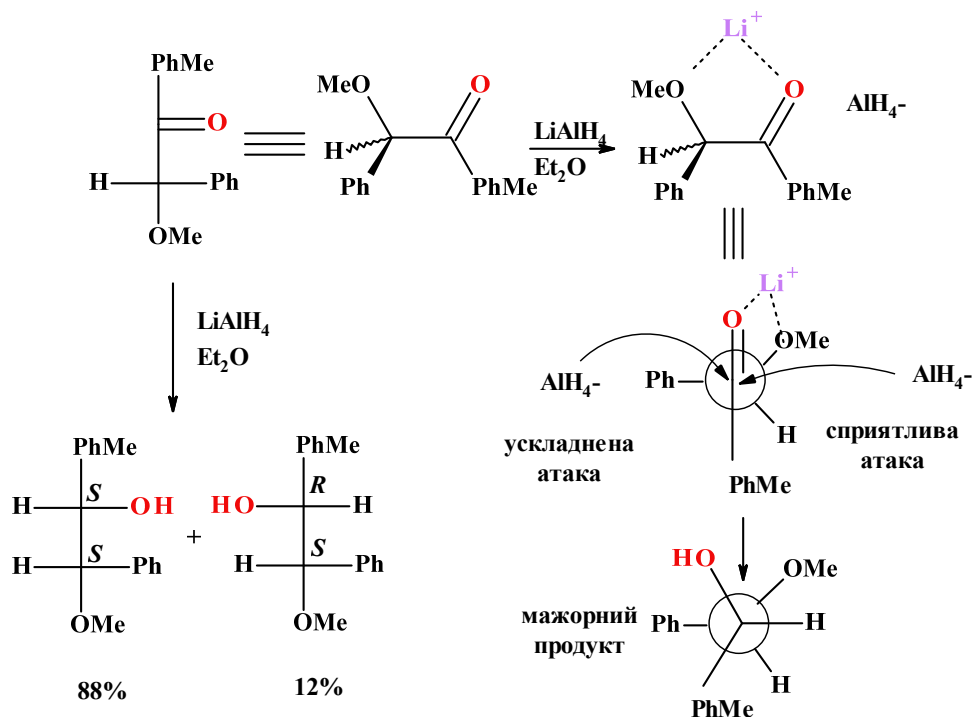


Рис. 5.95. Відновлення (*S*)-2-метокси-2-феніл-1-(*n*-толіл)етанолу LiAlH₄.

Ще одним винятком є утворення закріплених конформацій в перехідному стані при атаці нуклеофілу карбонільної групи. Це краще проілюструвати конкретним прикладом: гідридне відновлення (*S*)-2-метокси-2-феніл-1-(*n*-толіл)етанолу.

Катіони літію здатні до міцної координації з атомами Оксигену, і ця властивість відповідає за високу діастереоспецифічність реакції. Алюмогідрид-аніон атакує літієвий комплекс з найбільш сприятливого боку (рис.5.95).

Ще одним прикладом стереоспецифічного нуклеофільного приєднання до карбонільної групи є правило В. Прелога (~ 1950 г.) Це правило дозволяє передбачити конфігурацію продуктів асиметричного синтезу, що виникають при дії відновників або магнійорганічних сполук на естери α-оксокислот з оптично активними спиртами (рис.5.96).

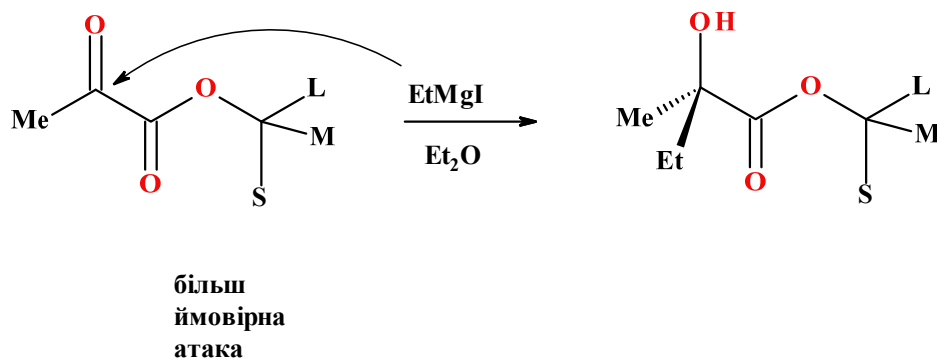


Рис. 5.96. Відновлення естеру пірвіноградної кислоти за правилом Прелога.

За методом Прелога часто синтезують оптично активні гідроксикислоти на базі естерів природних спиртів. Загальна схема процесу наведена на рис. 5.97.

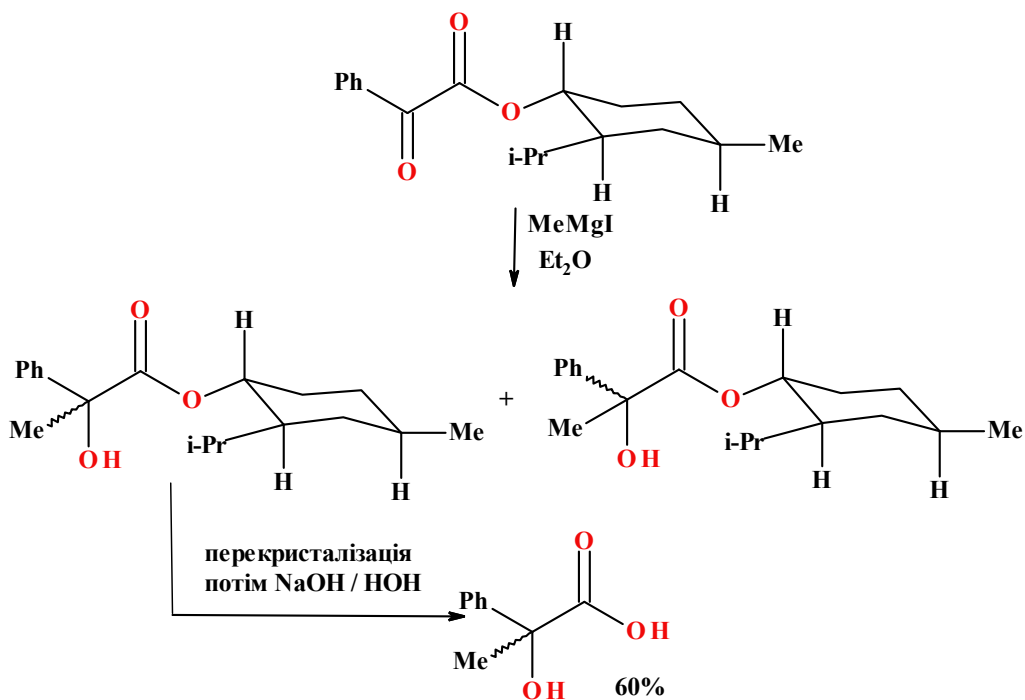


Рис. 5.97. Відновлення 2-феніл-2-оксооцтової кислоти за Прелогом.

На сьогодні відома велика кількість хіральних каталізаторів для відновлення енантіотопних карбонільних груп. Зупинимося лише на деяких. Одним з популярних хіральних каталізаторів є бінафтолалюміній гідрид (BINAL-H), доступний, як в *R*, так і в *S*-енантіомерних формах. Реагент дає особливо гарні результати при відновленні неутруднених арилалкілкетонів і ациклічних спряжених вінілкетонів.

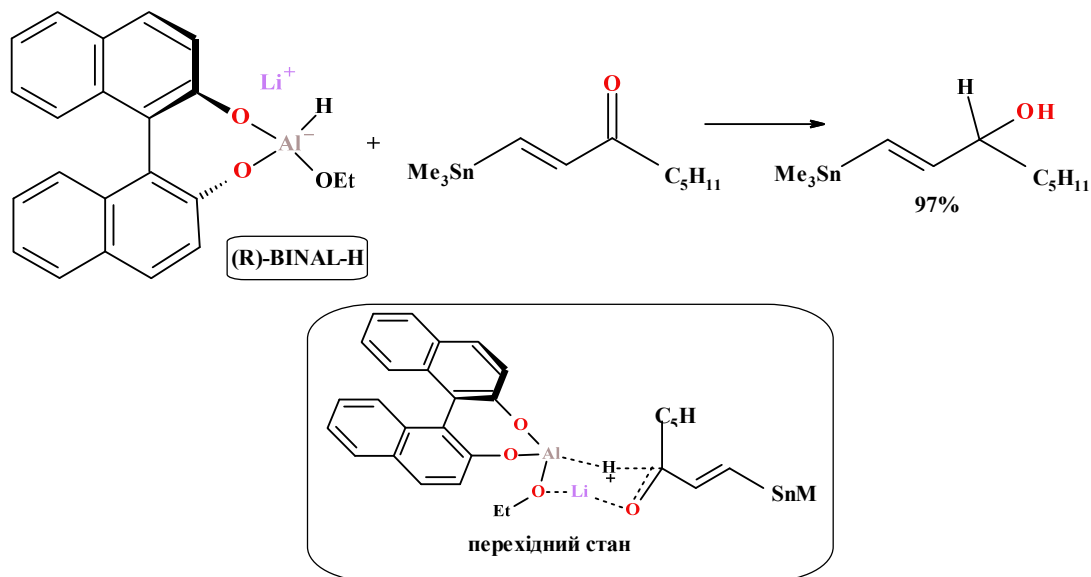


Рис. 5.98. Стереоселективне відновлення кетонів бінафтолалюміній гідридом (BINAL-H).

Механізм енантіоселективного відновлення включає впорядкований шестицентровий перехідний стан, в якому відбувається координація атома Літію з двома атомами Оксигену карбонільної групи і етоксильного замісника каталізатора. Головним мотивом енантіоселективності процесу є зменшення несприятливої, електростатичної 1,3-діаксіальної взаємодії між електронами алкенільного замісника і електронами фенольного атома Оксигену каталізатора. Таким чином, для мінімізації цієї взаємодії радикал прагне зайняти екваторіальне положення в перехідному

стані. Енантіоселективність при використанні оптично активного BINAL-H висока і енантіомерний вихід хірального спирту становить понад 90% (рис.5.98).

Аналогічно реакція йде і з ацетофеноном.

Для енантіоселективного відновлення простих кетонів, таких як бутанон та інші, застосовують оптично активні боролани. (*S, S*) - і (*R, R*)-диметилборолани при взаємодії з кетонами дають енантіомерно чисті спирти (рис.5.99).

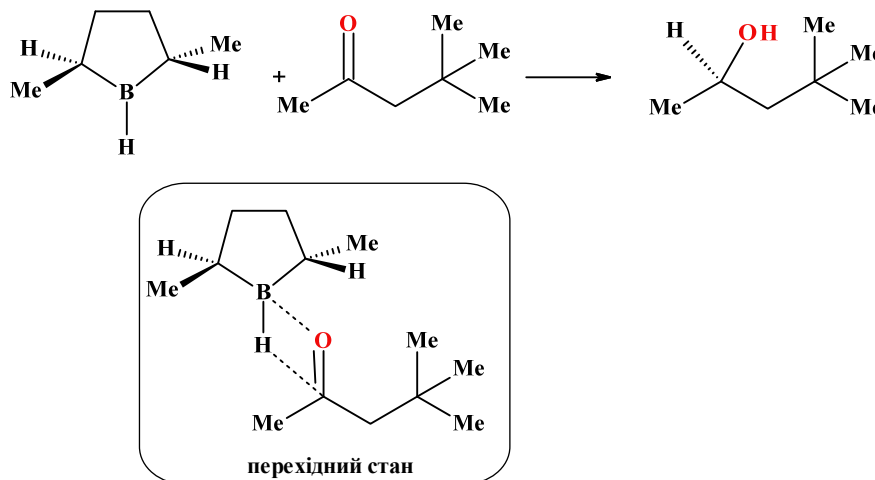


Рис. 5.99. Відновлення 4,4-диметилпентан-2-ону (*S, S*)-2,5-диметилбороланом.

Тут енантіоселективність відновлення досягається іншим шляхом. Сам кетон є несиметричним по відношенню до енантіотопної карбонільної групи і підхід реагента до кетонів здійснюється через перехідний стан з найменшими просторовими утрудненнями. Тобто, таким чином, щоб зменшити несприятливі стеричні взаємодії між метильними групами боролану і замісниками при карбонільній групі.

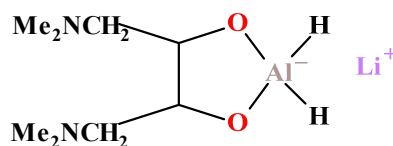


Рис. 5.100. Комплекс 1,4-біс(диметиламіно)бутан-2,3-діолу (DDB) з літій алюмогідридом.

З інших хіральних каталізаторів також слід згадати доступний комплекс DDB з літій алюмогідридом (рис.5.100), який так само часто використовують для енантіоселективного відновлення карбонільної групи.

5.18. Карбоцикли. Види напружень. Номенклатура

Циклічні системи прийнято класифікувати за кількістю атомів Карбону, що утворюють цикл, на чотири групи:

- малі цикли: тричленні і чотирьохчленні;
- звичайні цикли: п'ятичленні - семичленні;
- середні цикли: восьмичленні - одинадцятичленні;
- макроцикли: дванадцять і більше атомів Карбону.

Така класифікація пов'язана з особливостями хімічної поведінки циклів, а остання, в свою чергу - з характерними напруженнями, наявними або відсутніми в кожній групі циклів. Іноді малі і звичайні цикли об'єднують під назвою "класичні", а середні і великі - під назвою "багатоланкові".

Першою широко відомою теорією, що пояснює різну реакційну здатність циклів, стала "теорія кутової напруги" Адольфа фон Байера (1885 р). Енергія напруги циклів по Байєру була наслідком відхилення валентних кутів $\angle\text{ССС}$ в циклі від стандартного кута в $109^\circ 28'$, характерного для ненапружених ациклічних молекул. Чим більше відхилення від стандартного кута, тим більше внутрішня енергія циклу, тим менше її стійкість.

Величина відхилення α для звичайних циклів, визначається за формулою:

$$\alpha = 1/2 \times [109^\circ 28' - 2 \times (n-2)/n \times 90].$$

Вона становить для:

- трьохчленних циклів $n = 3$, $\alpha = 24^\circ 44'$;
- чотирьохчленних: $n = 4$, $\alpha = 9^\circ 44'$;
- п'ятичленних: $n = 5$, $\alpha = 0^\circ 44'$;
- шестичленних: $n = 6$, $\alpha = 5^\circ 16'$.

Ця теорія виходила з постулату, що всі атоми Карбону в циклах лежать в одній площині. І загалом, якщо врахувати, що методів синтезу циклів з числом атомів Карбону більше восьми тоді не існувало, непогано пояснювала хімічну активність, найбільш напружених трьох- і чотирьохчленних циклів. Однак для $n = 6$ факти вступили в протиріччя з теорією напруги Байєра: шестичленне кільце виявилось хімічно більш стійким, ніж п'ятичленне, хоча в плоскій моделі Байєра саме в останньому куті найбільш близькі до тетраедричних.

Наступний крок був зроблений Г. Заксе в 1890 р, який, по суті, став основоположником сучасної стереохімії, перейшовши від плоских хімічних формул до їх просторового відображення. Заксе встановив, що молекула циклогексану в просторі може існувати у вигляді двох стабільних просторових форм: крісла і ванни (човна). У цих формах валентні кути $\angle\text{ССС}$ практично рівні 109° , і, отже, байєрівська напруга відсутня. В 1920 році Е. Мор припустив, що ці форми знаходяться в рухомій рівновазі і тому не можуть бути виявлені. Пізніше роботами Хасселя і Бартона (батьки динамічної стереохімії: досліджували конформації шестичленних систем і в 1969 р розділили Нобелівську премію з хімії, вручену їм "за внесок в розвиток конформаційного аналізу і його застосування в хімії") було доведено, що переважною формою існування циклогексану і його похідних є конформація крісла.

Уявлення про неплоску будову лежать в основі всіх стереохімічних міркувань про просторову будову аліциклів, починаючи з циклобутану (плоским є лише циклопропан, оскільки, як відомо, через три точки завжди можна провести площину).

На відміну від уявлень Байєра в наш час напругу циклів розглядають як результат не тільки спотворення валентних кутів, але і зміни довжин зв'язків, невідгідних двогранних кутів між гемінальними зв'язками, взаємодії незв'язаних атомів. Енергія напруги - це різниця між енергією молекули, яка вимірюється експериментально, і «стандартної молекули», вільної від напруги.

В даний час прийнято розрізняти такі види напруг в циклах:

1) **кутова напруга** (напруга Байєра): $E_1 = K_1 \times \alpha^2$, де α - $1/2$ величини відхилення від нормального валентного кута;

2) **напруга зв'язків** - напруга викликана зміною (розтягуванням або стисненням) зв'язків: $E_2 = K_2 \times d^x$, де $x \gg 1$, а d - величина лінійного зсуву атома нормальної довжини зв'язку;

3) **торсіонна напруга** (напруга Пітцера): $E_3 = 5.87 \times (1 - \cos 3\omega)$. Викликається, ймовірно, електростатичною або іншими електронними взаємодіями, яка виникає при *син*-перипланарному розташуванні гемінальних зв'язків;

4) **напруга Прелога** (Ван-дер-Ваальсова взаємодія) - внутрішньомолекулярне відштовхування зближених, безпосередньо не зв'язаних один з одним, атомів і груп (зазвичай H): $E_4 = 4.19 \times (10^{(4-2r)} - 49.2 \times r^{-6})$, де r - відстань між незв'язаними атомами. Характерна для циклів C_8-C_{11} , різко зменшується для дванадцятичленного циклу, і практично відсутня в більш ніж тринадцятичлених циклах.

У цілому, будь-яка циклічна молекула прагне до конформації, в якій сума всіх зазначених напруг прагнула б до мінімального значення повної енергії $E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4$.

Циклопропан єдиний плоский карбоцикл. В циклопропані спостерігаються три види напруг: кутова, зв'язків і торсіонна. Геометричні параметри самого циклопропану і його похідних точно визначені за допомогою РСА і електронографії. Найбільш помітно тут деяке скорочення відстані між атомами Карбону (0.151 нм замість 0.154 нм), а також збільшений валентний кут між екзоциклічними зв'язками. Це один із проявів особливого характеру зв'язків в циклопропановому кільці ("бананові зв'язки"). Енергія напруги циклопропану дорівнює 115 кДж/моль, його алкільних гомологів - близько 120 кДж/моль.

У багатьох реакціях похідні циклопропану відзначається великою стереоселективністю. В синтезах з використанням металоорганічних похідних циклопропану спостерігалось збереження конфігурації. З високою стереоспецифічністю йде і радикальний процес заміщення карбоксильної групи 2-фенілциклопропанкарбонової кислоти на фенільну; оптично активні форми *цис*- і *транс*-ізомерів вихідної кислоти перетворюються при цьому в оптичні антиподи 1,2-дифенілциклопропану.

У циклобутану (рис.5.101) спостерігаються два види напруг: кутова і торсіонна, причому обидві напруги менш виражені, ніж у циклопропану. Циклобутан має не плоску будову, кут складчастості по лінії C_1-C_3 дорівнює приблизно 26° . Така конформація обумовлена прагненням зменшити торсіонну взаємодію восьми затінених C-H зв'язків.

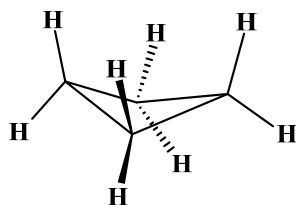


Рис. 5.101. Будова молекули циклобутану.

У плоскій моделі циклопентану кут відхилення валентних зв'язків від їх нормальної тетраедричної будови становить менше 1° , тому байєрівська напруга тут практично відсутня. Однак Пітцеровська напруга (затінення зв'язків C-H) мала б викликати в плоскій конформації циклопентану додаткову напругу, рівну близько 63 кДж/моль. Насправді ж за рахунок переходу в неплоску конформацію конверта і *твіст*-конформацію енергія напруги знижується до 27 кДж/моль (рис.5.102). Зв'язки C-C в циклопентану (0.155 нм) трохи довші, ніж у алканів (0.153 нм), що пояснюється відштовхуванням трансанулярного типу, оскільки відстань між непов'яза-

ними атомами Карбону в циклопентану (0.244 нм) менше, ніж в алканах (0.255 нм). Таким чином, в молекулі циклопентану найбільш виражена тільки напруга Пітцера, і цей цикл є стійким. У реакціях похідних циклопентану відзначається велика здатність до збереження конфігурації асиметричних атомів, ніж в аліфатичному ряді.

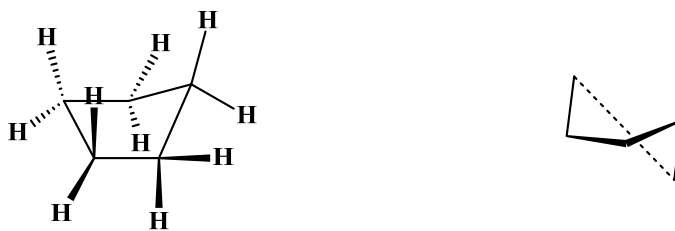


Рис. 5.102. Конформації циклопентану (конверт та твіст).

Для циклопентану характерний процес вільного "псевдообертання" при якому в конформації конверта атоми Карбону по черзі виходять з площини інших чотирьох атомів, що утворюють площину циклу. При цьому, якщо дивитися на молекулу циклопентану зверху, атоми Карбону по черзі будуть здійснювати хвилеподібні рухи, відхиляючись то вгору, то вниз від площини циклу.

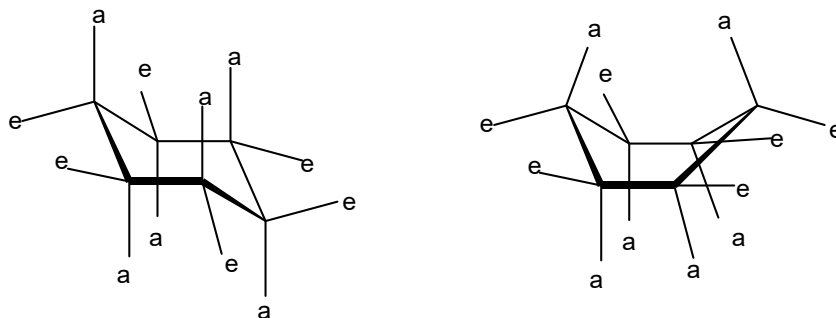


Рис. 5.103. Конформації циклогексану (крісло та ванна).

Як зазначалося вище, молекула циклогексану існує в двох стабільних конформаціях (рис.5.103). Форма ванни приблизно на 5.4 ккал/моль менш стабільна, ніж конформація крісла. При кімнатній температурі інверсія між двома конформаціями циклогексану становить близько 10 ккал/моль, отже, інверсія крісла відбувається зі швидкістю 10⁶ раз в секунду, і більше 99% молекул знаходиться в конформації крісла. У формі ванни просторове розташування двох пар атомів в "основі" відповідає не вигідній затіненій конформації. Крім цього є ще одна причина не вигідності форми ванни: відштовхування пари атомів Гідрогену, що знаходяться в вершинах ванни. Відстань між їх центрами при нормальних тетраедричних кутах повинна становити всього 0.180 нм, в той час як сума Ван-дер-Ваальсових радіусів атомів Гідрогену дорівнює 0.240 нм. Ця так зване "флагштокова взаємодія" також вносить свій внесок в підвищення енергії конформації ванни. Розглядаючи конформацію циклогексанового кільця (рис.5.104), слід також мати на увазі, що форма ванни володіє деякою рухливістю. Це дає їй можливість прийняти форму спотвореної ванни ("твіст-форма"), яка енергетично вигідніша, так як в ній немає повністю затіненої конформації.

Потенційний бар'єр, що розділяє конформації крісла і ванни, дорівнює ≈ 45 кДж/моль; різниця енергій форм крісла і спотвореної ванни становить 25 кДж/моль; це означає, що на тисячу молекул, що знаходяться в формі крісла, припадає одна в формі ванни.



Рис. 5.104.Проекції Ньюмена для конформацій циклогексану (крісло та ванна).

Семичленне кільце багато в чому нагадує п'ятичленне, особливо у відносному збільшенні енергії в порівнянні з циклогексаном, а так само своєю поведінкою в хімічних реакціях. Основний фактор, який зумовлює збільшення енергії, тобто пітцерівська напруга, є загальним для обох структур. Кільця, що містять від восьми до одинадцяти членів, середні цикли, з точки зору конформаційного аналізу є більш складними системами і тут не розглядаються.

Найпростіший приклад конденсованої системи з двох циклогексанових кілець можна продемонструвати на системі декаліну. Таких речовин є дві: *цис*-декалін і *транс*-декалін (рис.5.105).

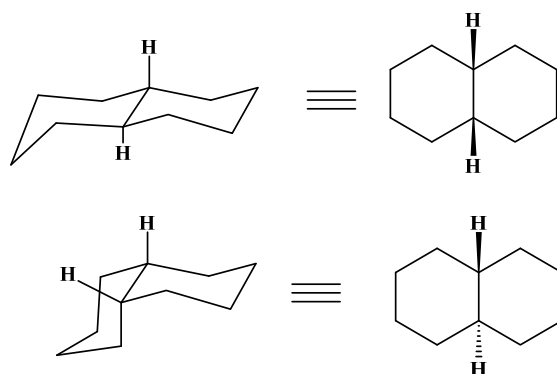


Рис. 5.105.Конформації декаліну.

Обидва ізомери декаліну зустрічаються в природних об'єктах. Так всі стероїдні гормони (похідні гідрованого циклопентанфенатрену) мають *транс*-конфігурацію циклогексанових циклів А і В. А жовчні кислоти - *цис*-зчеплення (рис.5.106).

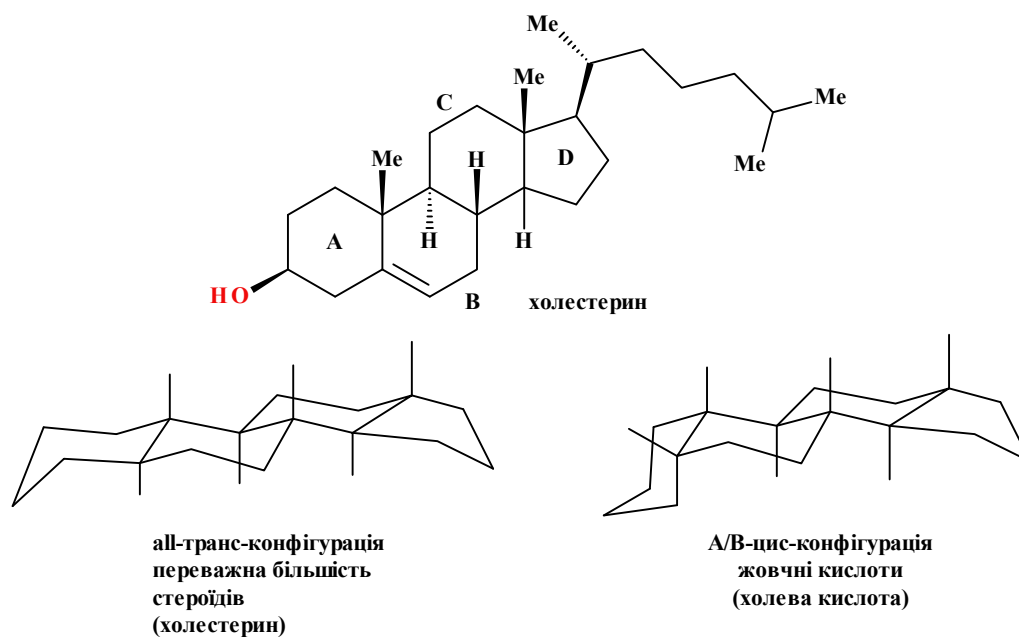


Рис. 5.106. Конформації циклопентанпергідрофенантрону.

Конденсовані системи з трьох або більшої кількості гідрованих циклів призводять до ускладнення номенклатури.

Якщо в структурі є два зчеплення кілець (три конденсовані цикли), то їх стереохімія може бути описана з використанням дескрипторів трансойдний (*трансоїд-*) і цисойдний (*цисойд-*) (рис.5.107).

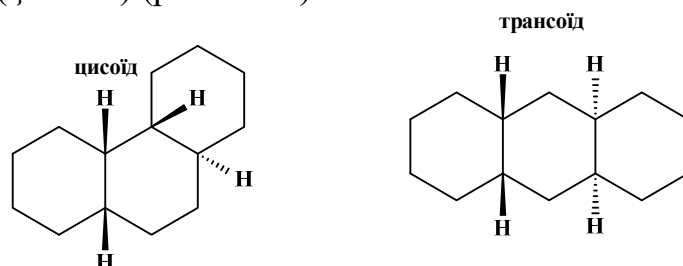


Рис. 5.107. Структури *цис-цисойд-транс*-пергідрофенантрону та *цис-трансоїд-цис*-пергідроантрацену.

Для циклогексану можливі два варіанти будови: коли замісник знаходиться в аксіальному або в екваторіальному положенні. Інверсія циклогексанового кільця переводить один конформер в інший.

Несприятливі 1,3-діаксіальні трансанулярні взаємодії між будь-яким замісником більшого об'єму, ніж атом Гідрогену, призводять до дестабілізації аксіального конформера. У зв'язку з цим в будь-якому монозаміщеному циклогексані екваторіальний конформер значно переважає при кімнатній температурі. Існує можливість "побачити" аксіальні і екваторіальні конформери за допомогою низькотемпературного ЯМР. Так при $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ в спектрі ЯМР ^{13}C метилциклогексану спостерігаються два дублети, що належать аксіальному і екваторіальному конформеру. За їх співвідношенням вдалося розрахувати константу рівноваги інверсії.

Геометрична і оптична ізомерія у циклах часто спостерігаються одночасно, тобто геометричні ізомери можуть існувати в оптично активних формах. У дизаймічених тричленних циклів, які зазвичай розглядають на прикладі циклопропан-1,2-дикарбонових кислот є можливість існування *цис-транс*-ізомерії. Тобто можливе існування у вигляді пари діастереомерів. *Цис*-ізомер має площину симетрії і тому не може існувати у вигляді енантіомерів (рис.5.108).

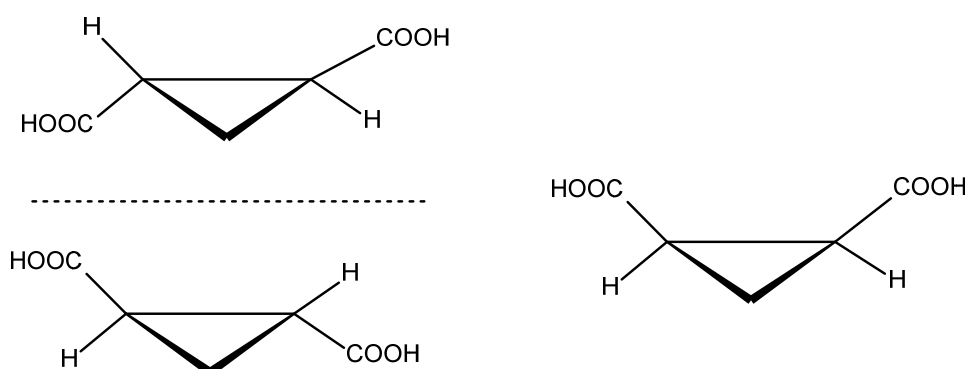


Рис. 5.108. *Цис-транс*-ізомерія циклопропан-1,2-дикарбонової кислоти.

Якщо в циклопропановому циклі наявні різні замісники, тоді обидва геометричних ізомери (*цис-* і *транс-*) зможуть існувати у вигляді пар енантіомерів (дзеркальних відображень). Геометричні ізомери є і у циклобутандикарбонових кислот. Таких пар існує дві: 1,2 і 1,3-регіоізомери. У всіх, за винятком *транс*-циклобутан-

1,2-дикарбонової кислоти (рис.5.109), є елементи симетрії і, отже, енантіомери відсутні. При наявності в циклобутановому кільці двох різних замісників, кожен з геометричних ізомерів 1,2-дизаміщених циклобутанів матиме енантіомерну пару, а 1,3-дизаміщені, що мають площину симетрії, не матимуть енантіомерів.

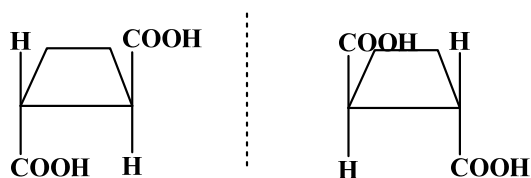


Рис. 5.109. Енантіомери *транс*-1,2-циклобутандикарбонової кислоти.

Циклопентандикарбонові кислоти практично повторюють ситуацію з циклобутаном.

Всі *цис*-ізомери мають площину симетрії і, отже, не володіють асиметричними атомами Карбону, а, значить, не можуть мати енантіомерів. *Транс*-ізомери оптично активні. Якщо обидва замісники в циклопентану різні, то всі такі цикли будуть хіральні.

Якщо в циклі циклогексану більше двох замісників, то у цих випадках зберігається *цис*-, *транс*-номенклатура, але позначення трохи змінюється. Замісник при атомі Карбону з найменшим номерів вибирають в якості опорного (позначають літерою *r* - reference), а просторову конфігурацію інших замісників по відношенню до опорного позначають буквами *c* (*цис*-) і *t* (*транс*-) (рис.5.110). Якщо при атомі з якого починається нумерація знаходяться два замісники, то реперний замісник вибирають згідно з номенклатурою КІП.

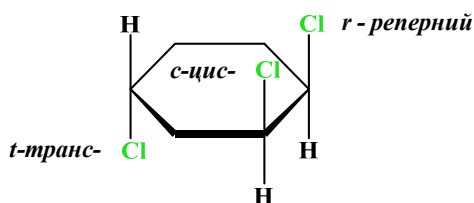
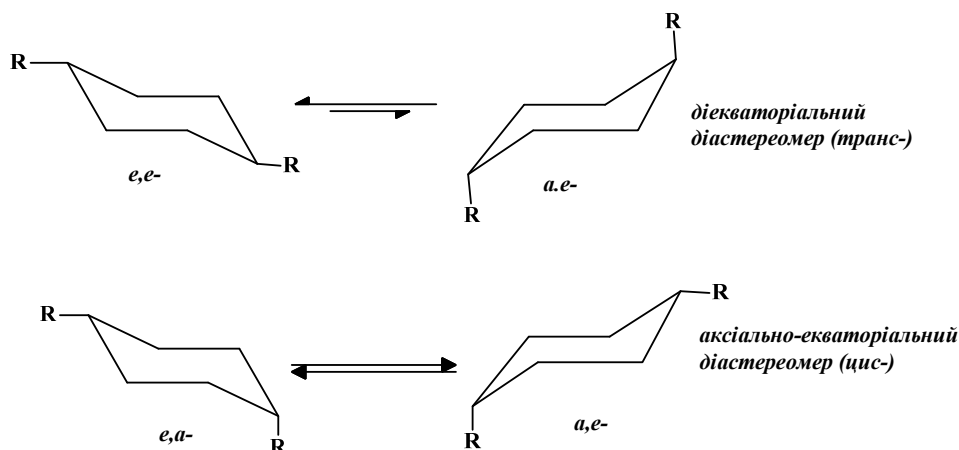


Рис. 5.110. Будова *r*-1-*c*-2-*t*-4-трихлороциклогексану.

Дизаміщені похідні циклогексану з замісником біля різних атомів циклу можуть існувати у вигляді геометричних ізомерів - діастереомерів, які іноді називають *цис-транс*-ізомерами, хоча взаємна орієнтація замісників тут зовсім інша, ніж у "справжніх" *цис-транс*-ізомерів.



Назви *транс*- і *цис*-можна пов'язати з тим, що в *ee*-ізомерів замісники лежать по різні боки від лінії, проведеної посередині проекції Ньюмена, в *ea*-ізомерів - по одну сторону.

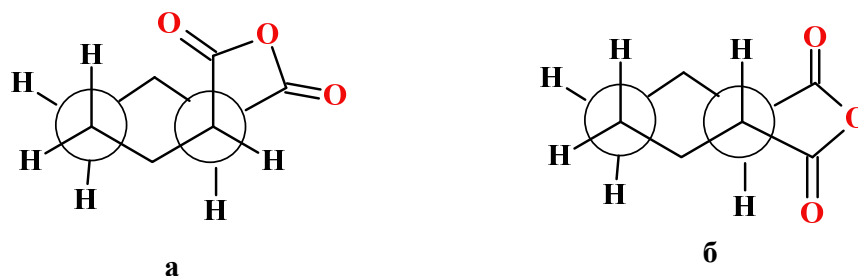


Рис. 5.111. Ангідриди *цис*-циклогексан-1,2-дикарбонової кислоти (*a,e*) (сполука **а**) та *транс*-циклогексан-1,2-дикарбонової кислоти (*e,e*) (сполука **б**).

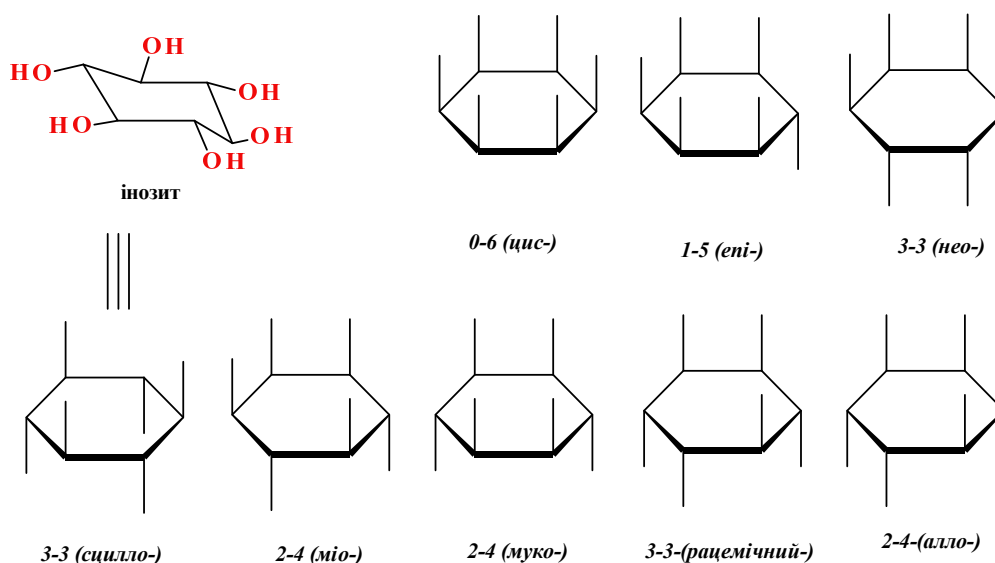


Рис. 5.112. Інозит та всі можливі його діастереомери.

Двогранний кут між зв'язками у обох стереоізомерів, однаковий: він дорівнює 60° . Це призводить, наприклад, до того, що на відміну від дикарбонових кислот малих циклів і циклопентану, обидва стереоізомери циклогексан-1,2-дикарбонової кислоти (*ee* і *ea*) здатні утворювати циклічні ангідриди (рис.5.111).

Цікава ситуація яка виникає в системі шестиатомного спирту циклогексанового ряду - інозиту. Не дивлячись на шість гідроксильних груп, ця сполука здатна існувати у вигляді восьми діастереомерів, лише один з яких хіральний (рис.5.112).

У природних джерелах (в м'язах людини, в інших тканинах тварин риб і рослин) знайдений лише один з них - *міо*-інозит, який входить до складу препаратів для "спалювання жиру" та має протипухлинну дію.

Ще один відомий приклад селективної дії діастереомерів на живі об'єкти розглядається на прикладі 1,2,3,4,5,6-гексахлороциклогексану (синтезували радикальним приєднанням хлору до бензену). Як і інозит, гексахлоран може існувати, у вигляді восьми геометричних ізомерів, з яких лише одних (так званий γ -ізомер) є сильно токсичним по відношенню до комах, інші сім ізомерів або проявляють слабку токсичність, або, наприклад β -ізомер – нешкідливий (рис.5.113).

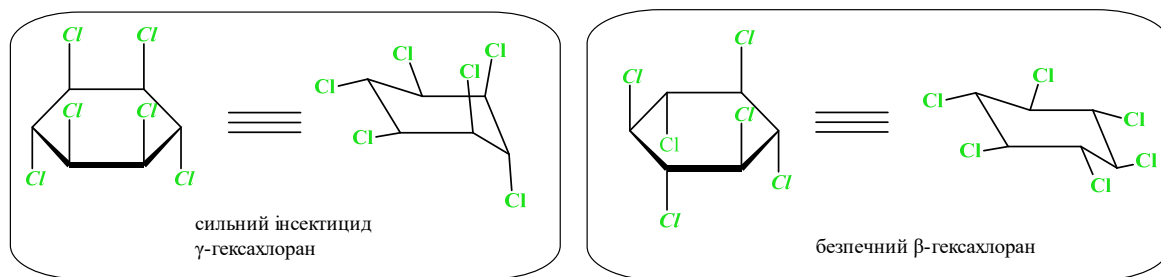


Рис. 5.113. Діастереомери 1,2,3,4,5,6-гексахлороциклогексану.

5.19. Карбоцикли. Стереохімія хімічних перетворень

Циклічна структура, накладає відбиток на хімічні властивості сполук, особливо в разі похідних циклогексану. Розглянемо найбільш важливі реакції приєднання і елімінування похідних циклогексану і циклопентану. Звернемо увагу лише на одну особливість малих циклів (для циклобутанів це виражено менш яскраво) - збереження конфігурації в реакціях, що йдуть через утворення аніонів або радикалів. Наприклад, оптично активний дифенілциклопропан піддається дейтерообміну зі збереженням конфігурації (рис.5.114)

Відсутність рацемізації пов'язана з інверсією яка відбувається на першій стадії утворення аніона і повинна протікати через плоский sp^2 -гібридизований стан. При цьому внутрішній кут повинен збільшитися до 120° , що пов'язано з великими труднощами.

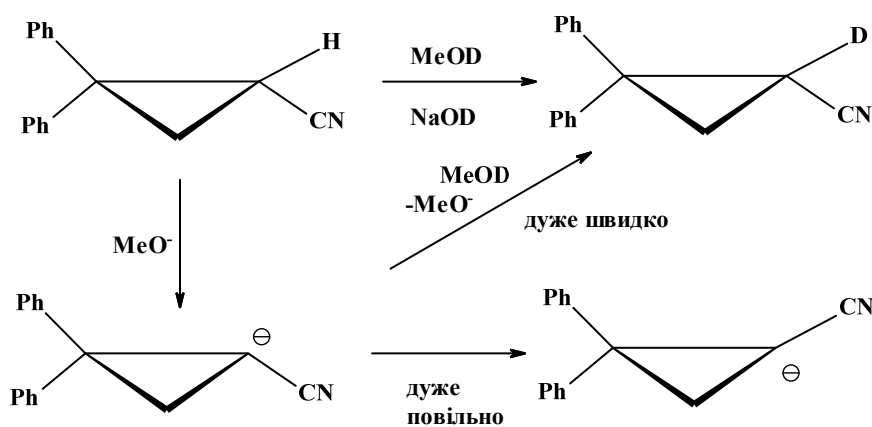


Рис. 5.114. Дейтерообмін на прикладі 2,3-дифенілциклопропанкарбонітрилу.

Циклопентен і циклопентанон практично не відхиляються від плоскої геометрії циклу, тобто можна вважати, що всі атоми кільця лежать в одній площині. Циклогексанове кільце більш чутливо реагує на введення sp^2 -гібридизованих атомів: циклогексен переважно існує в конформації напівкрісло (рис. 5.115).

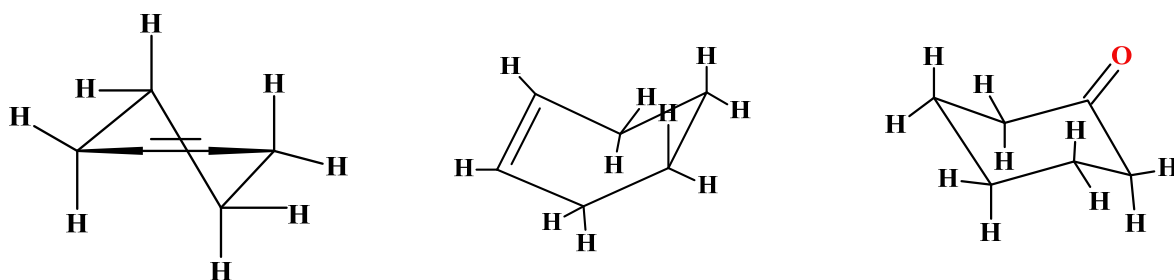


Рис. 5.115. Конформації циклогексену та циклогексанону.

Реакції приєднання в циклоалкенів йдуть, як правило, з високим ступенем дістереоелективності. Наприклад, при бромованні циклогексен утворює виключно *e,e*-1,2-дибромоциклогексан (*транс*-). Процес здійснюється як *транс*-приєднання, при якому спочатку утворюється, *a,a*-дибромід в результаті інверсії циклу перетворюється в більш стабільний *e,e*-конформер (рис.5.116).

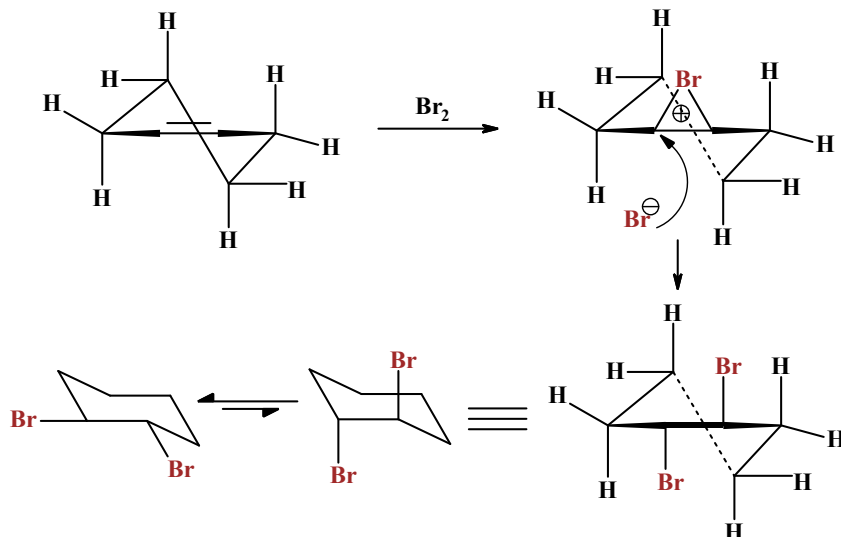


Рис. 5.116. Дістереоелективність при бромованні циклогексену.

Конформаційний якір - *трет*-бутильна група, вносить деяку специфіку в стереохімію приєднання до кратного зв'язку. Зокрема 4-*трет*-бутилциклогексен, що не здатний до інверсії циклу, після приєднання броду зберігає діаксіальну конформацію - продуктом є 3*a*,4*a*-дибромо-4*e*-*трет*-бутилциклогексан (рис.5.117), що доводить механізм, зображений на попередній схемі.

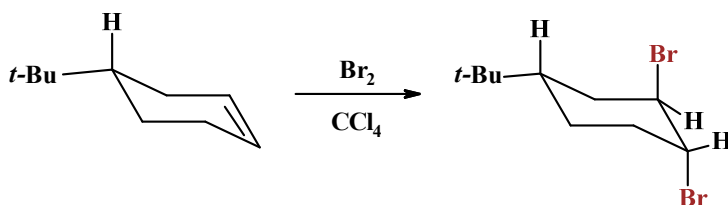


Рис. 5.117. Бромовання 4-*трет*-бутилциклогексену.

Як і (*Z*)-бут-2-ен, циклопентен при спряженому бромованні дає рацемічну суміш (*1R*, *2R*) - і (*1S*, *2S*) -1-бродмо-2-метоксициклопентанів (рис.5.118).

Реакція Вагнера в циклічних системах йде як *цис*-приєднання. Гліколі, що утворюються при цьому, мають *a,e*-конформацію (рис.5.119).

У циклічних алкенів, всі реакції відновлення, розглянуті нами на прикладі ациклических алкенів, підкоряються тим самим закономірностям: каталітичне відновлення призводить до продуктів *цис*-гідрування.

Достатньо цікавим є відновлення подвійного зв'язку діїмідом (HN = NH). Він є вкрай не стійкою сполукою. Його отримують двома методами: каталітичним дегідруванням гідразину над нікелем Ренея (рис.5.120) і окисненням гідразину перекисом водню в присутності іонів Cu^{2+} . Простота і сувора *син*-селективність процесу забезпечила методу широке поширення в синтетичній практиці.

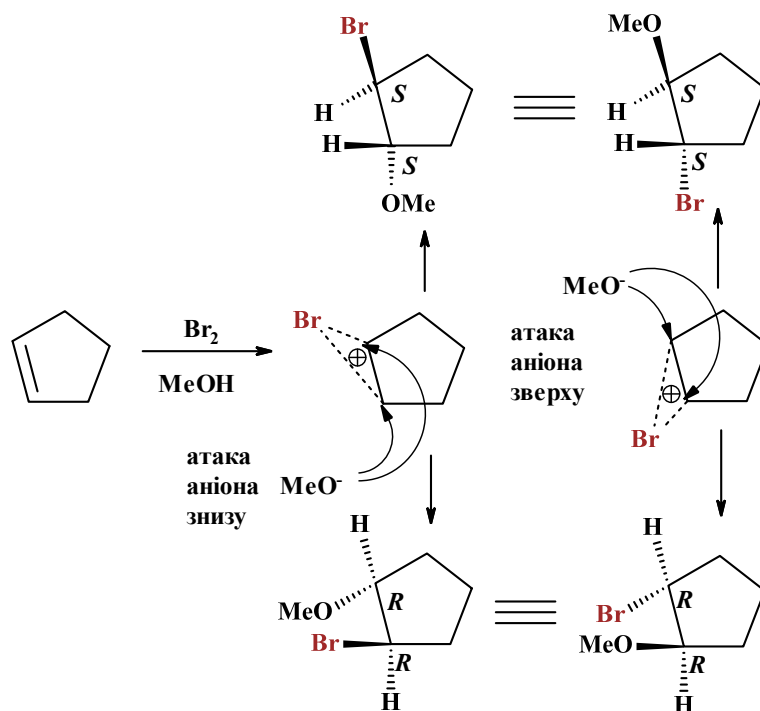


Рис. 5.118. Спряжене бромовання циклопентену.

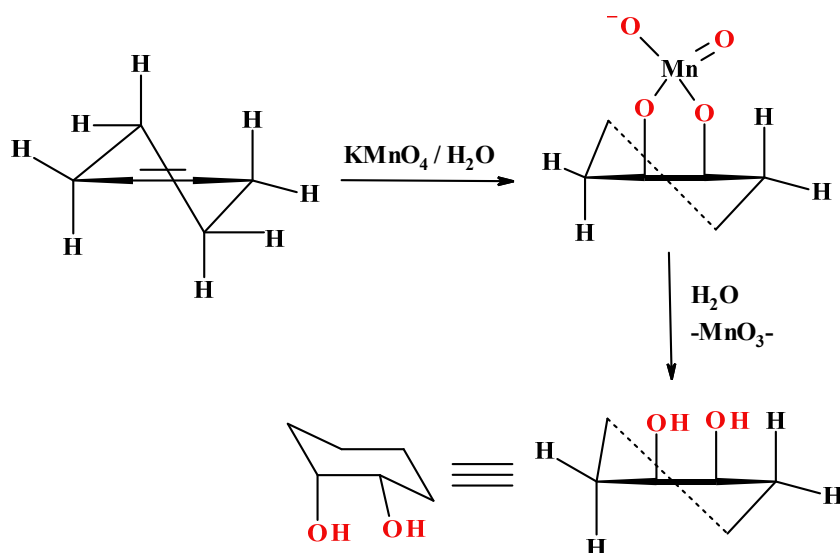


Рис. 5.119. Окиснення циклогексену в умовах реакції Вагнера.

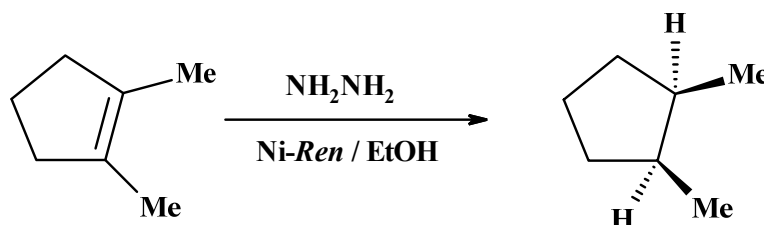


Рис. 5.120. Каталітичне гідруванням 1,2-диметилциклопентану гідразиним над нікелем Ренея.

Цікаві стереохімічні ефекти спостерігаються, коли в циклічних алкенах поруч з подвійним зв'язком присутні функціональні групи, здатні впливати на перехідний стан процесу приєднання. Зазвичай, це атоми або угруповання містять електродонорний атом. Розглянемо ефект сприяння сусідньої групи (NGP - neighbouring group promotion) на кількох прикладах (рис.5.121).

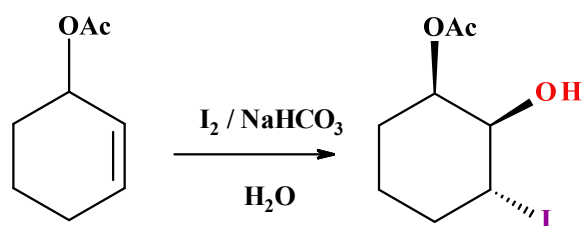


Рис. 5.121. Діастереоселективність приєднання йоду до 3-ацетоксициклогексену.

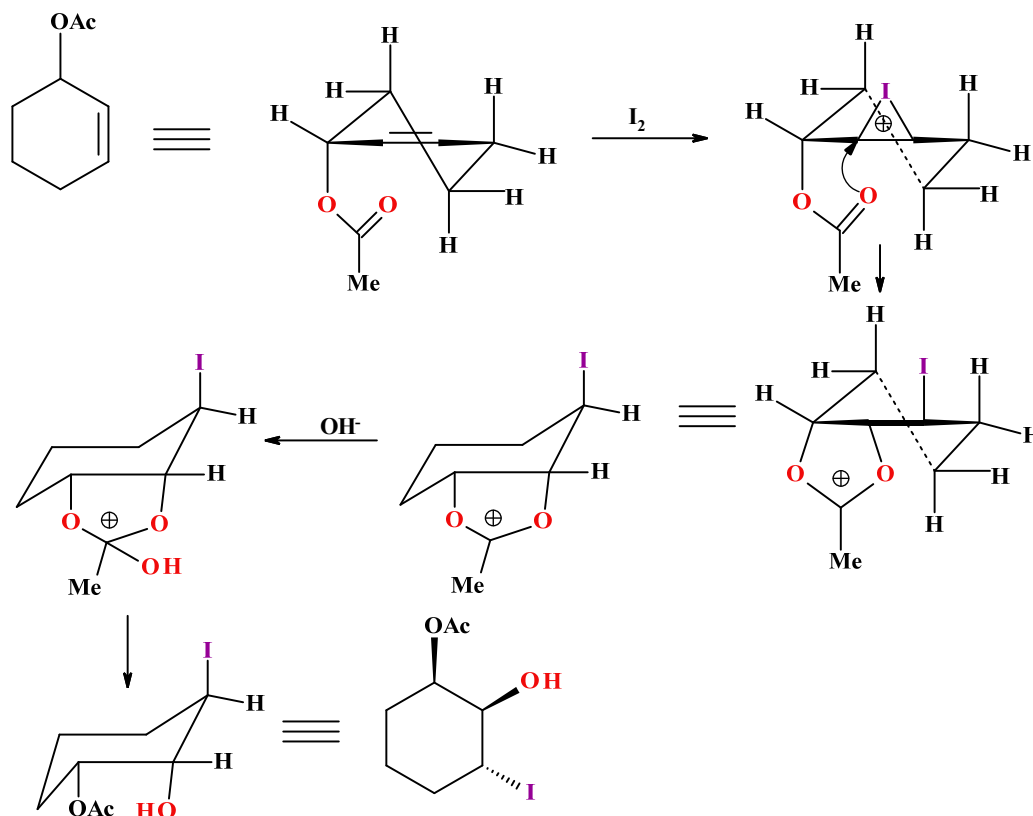


Рис. 5.122. Механізм діастереоселективного приєднання йоду до 3-ацетоксициклогексену.

Висока діастереоселективність приєднання йоду до 3-ацетоксициклогексену (рис.5.121) пов'язана з утворенням зв'язку між ацетильним фрагментом і електронодефіцитним атомом Карбону проміжного галогенонієвого катіона (рис.5.122).

Стереоселективність епоксидування циклогексену (рис.5.123) критично залежить від виду замісника в третьому положенні. *Транс*-окиснення 3-ацетоксипохідного надкислотами пов'язано зі стеричними труднощами, які створює ацетильний фрагмент для підходу молекули надкислоти.

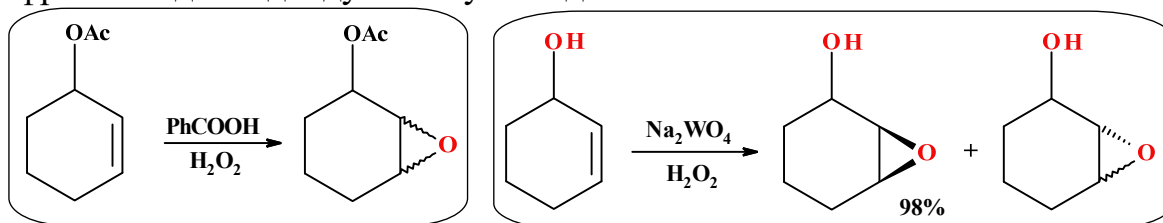


Рис. 5.123. Стереоселективність епоксидування 3-ацетокси- та 3-гідроксициклогексену.

Цис-епоксидування 3-гідроксициклогексену пояснюється координацією (водневі зв'язки) окиснювача з гідроксильною групою в перехідному стані.

Як і для нециклічних субстратів, для циклоalkanів, у яких подвійний зв'язок спряжений з ароматичним кільцем, характерне *син*-приєднання або змішане *син-анти*-приєднання гідрогалогенідів та їх дейтерованих аналогів (рис.5.124).

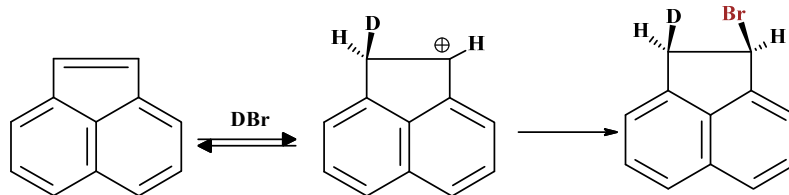


Рис. 5.124. Дейтерогалогенування аценафталену за механізмом *син*-приєднання.

Класичним прикладом процесів E2 елімінування в галогенциклогексанах є дегідрогалогенування ментил- і неоментилхлоридів під дією основ (рис.5.125).

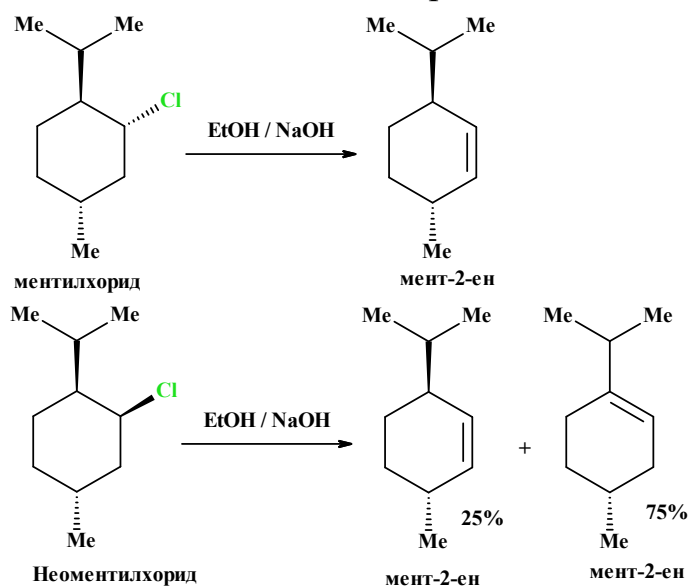


Рис. 5.125. Елімінування на прикладі ментилхлориду та неоментилхлориду.

Цей приклад підтверджує той факт, що прості 3- і 4-заміщені циклогексени епоксидуються головним чином з *транс*-боку по відношенню до цього замісника (замісник повинен бути досить об'ємний).

Експериментально встановлено, що при обробці ментилхлориду, всі замісники в якому екваторіальні, спиртовим розчином лугу, утворюється лише один продукт – мент-2-ен. Ізомерний неоментилхлорид, що відрізняється аксиальною орієнтацією атома Хлору, дає в тих же умовах два продукти, мент-2-ен і мент-3-ен в співвідношенні 1:3 (рис.5.125).

Інша ситуація виникає в неоментилхлориді, аксиальний атом Хлору якого має пару сусідніх антиперіпланарних протонів. Елімінування тут іде набагато швидше, ніж в ізомерному ментилхлориді. Легше відщеплюється протон, що знаходиться при третинному атомі Карбону (віцинальним з ізопропільною групою), що відповідає правилу Зайцева (рис.5.126).

Елімінування діазогрупи *транс*- та *цис*-аміноциклогексанолів під дією нітричної кислоти йде різними шляхами. У *транс*-ізомерів міграції легше піддається σ -зв'язок, що знаходиться в *транс*-положенні відносно діазогрупи. Кінцевим продуктом реакції переважно виявляється циклопентаналь (рис.5.127).

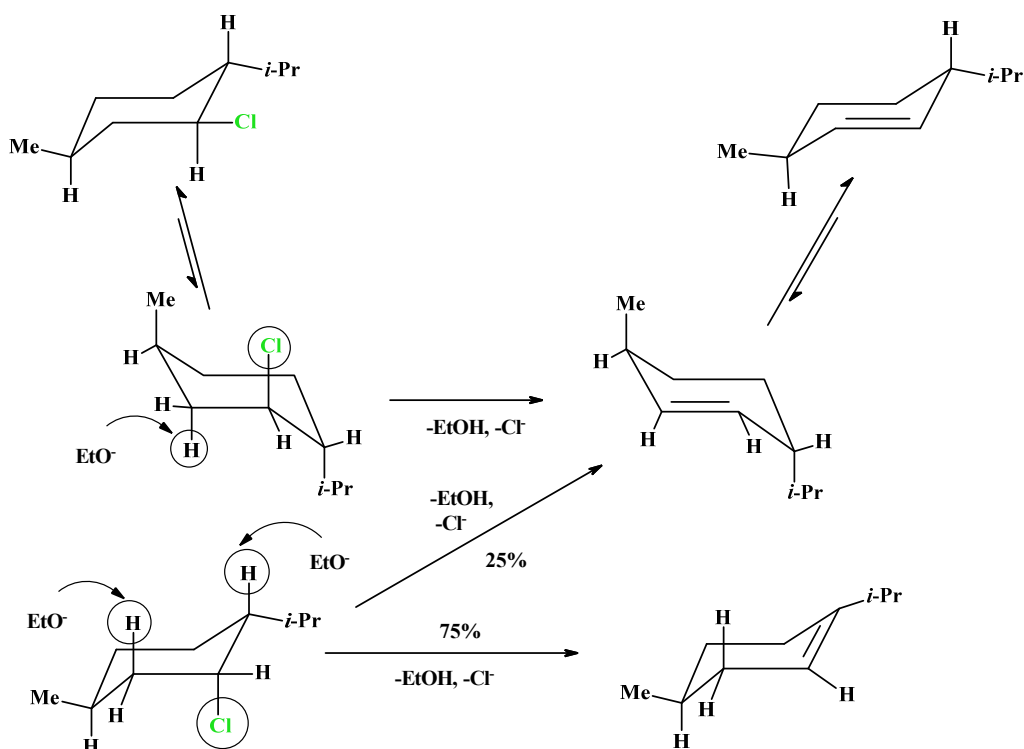


Рис. 5.126. Механізм елімінування ментилхлориду та неоментилхлориду.

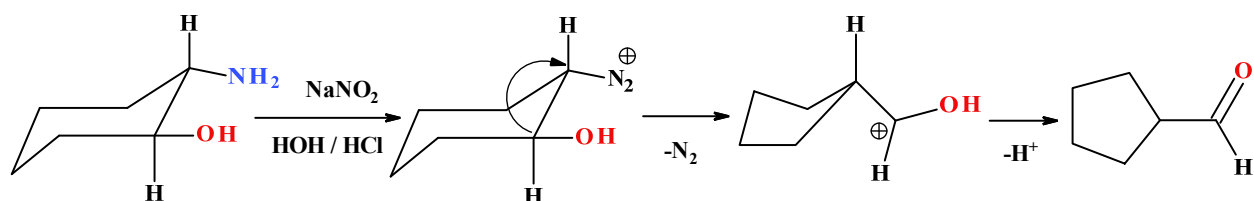


Рис. 5.127. Механізм елімінування аміногрупи методом діазування.

Менш конфігураційно стійкий *цис*-ізомер (існує в обох конформаціях з аксіальною і екваторіальною аміногрупою), дає суміш циклопентанальдегіду і циклогексанону з переважанням останнього (рис.5.128).

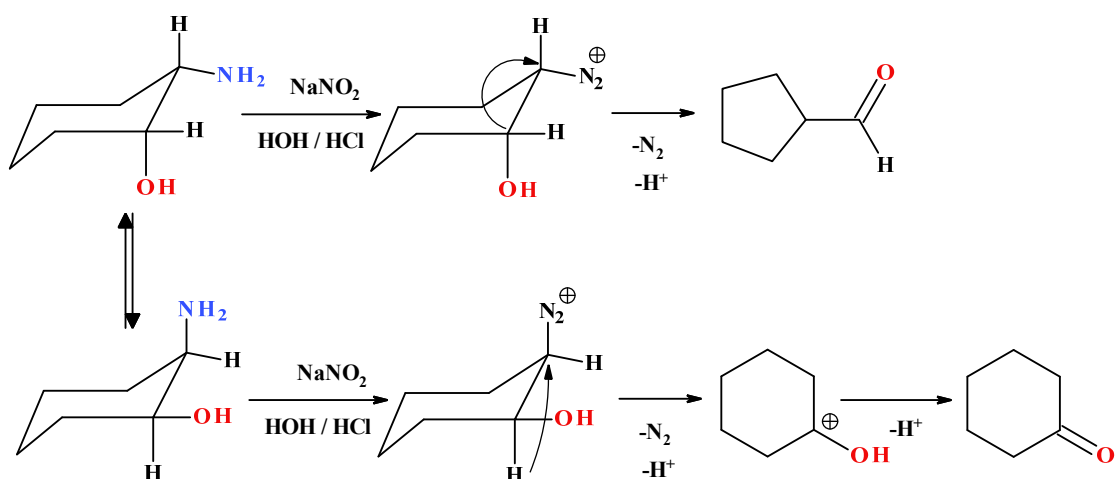


Рис. 5.128. Механізм елімінування аміногрупи метом діазування (*цис*-аміноциклогесанолу).

Цікава закономірність спостерігається при дегідратації ізомерних 2-фенілциклогексанолів. Е2-реакція *цис*-ізомеру протікає значно швидше і в більш м'яких умовах, ніж дегідратація *транс*-ізомера (рис.5.129).

Дієкваторіальний *транс*-ізомер для елімінування води повинен спочатку прийняти невігідну діаксіальну конформацію, так як в дієкваторіальній конформації відсутні віцінальні по відношенню до гідроксилу аксіальні протони. У *цис*-ізомерів з діаксіальною конформацією такий протон лише один і елімінування іде проти правила Зайцева, з утворенням переважно 2-фенілциклогексену (вихід 88%).

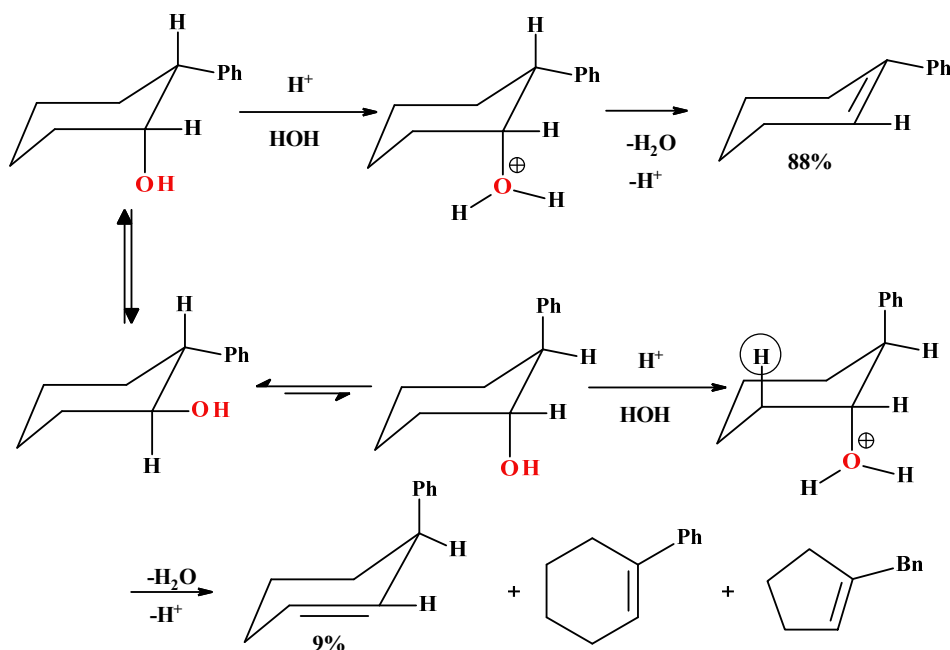


Рис. 5.129. Дегідратація ізомерних 2-фенілциклогексанолів.

Якщо з циклопентаном реакції узгодженого *цис*-елімінування (типу Коупа, Чугаєва, утворення алкенів з селеноксидів і ін.) протікають без будь-яких особливостей (рис.5.130), то в системі циклогексану вони протікають своєрідно.

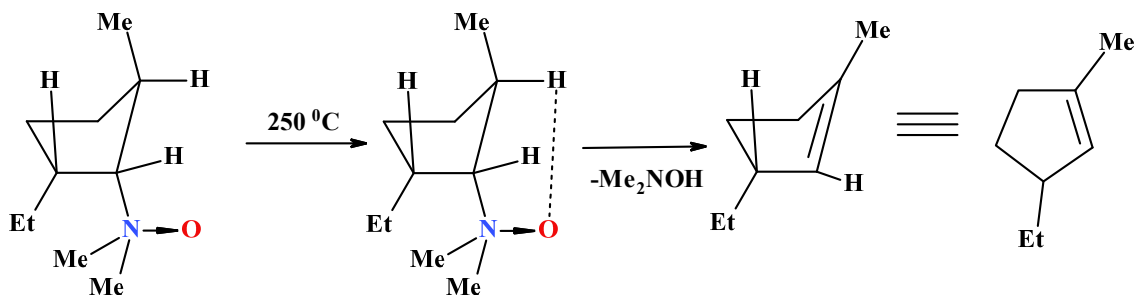


Рис. 5.130. *Цис*-елімінування по Коулу.

Для здійснення *цис*-елімінування молекула циклогексану повинна прийняти конформацію ванни. Можна легко переконатися, що в конформації крісла відсутні гемінальні групи, що знаходяться в *син*-періпланарному положенні, необхідному для протікання узгодженого відщеплення (рис.5.131).

Якщо *анти*- (*син*) -періпланарне розташування груп, що відщеплюються, не можливо, то реакція елімінування йде вкрай повільно, а частіше не здійснюється зовсім. Така ситуація спостерігається у мостикових системах (рис.5.132).

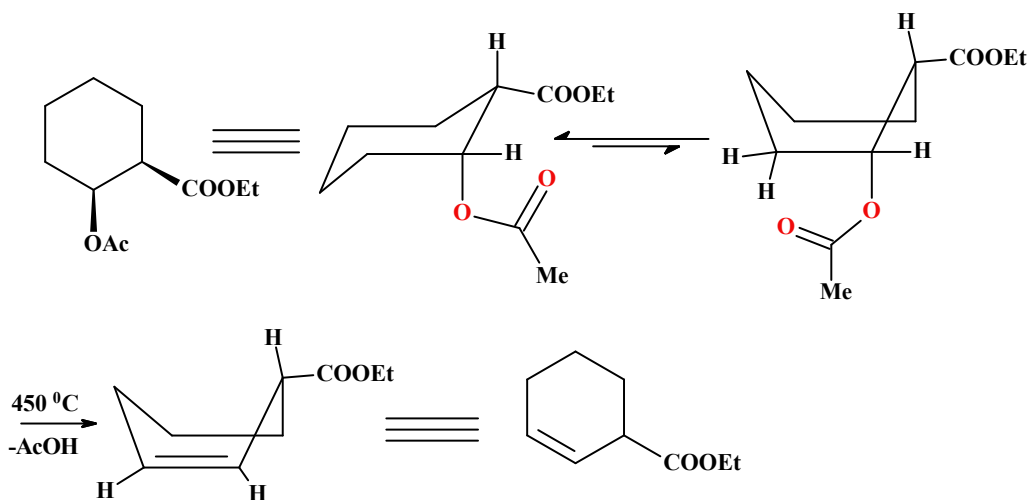


Рис. 5.131. Узгоджене *цис*-елімінування в заміщених циклогексанах.

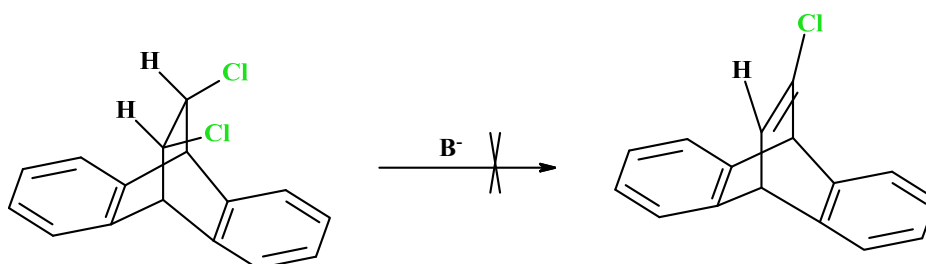


Рис. 5.132. Реакція елімінування не йде для мостикової системи.

Іншим прикладом є різниця в продуктах взаємодії *цис*- і *транс*-4-*трет*-бутилциклогексилтриметиламоній хлоридів з *трет*-бутилатом калію (рис.5.133).

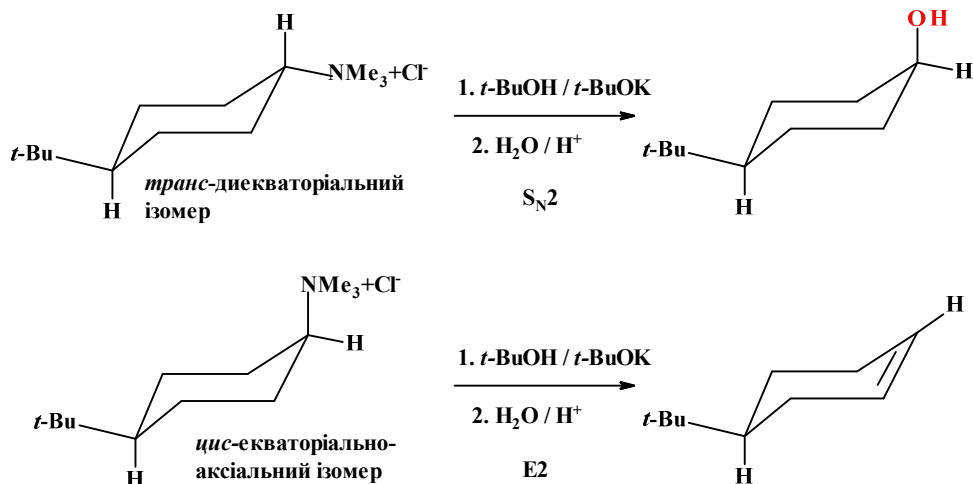


Рис. 5.133. Взаємодія *цис*- і *транс*-4-*трет*-бутилциклогексилтриметиламоній хлоридів з калій *трет*-бутилатом.

Алкен утворюється тільки з *цис*-ізомеру, в якому є віцинальні, аксіальні по відношенню до амонійного залишку, протони. *Транс*-ізомер, що не має придатних для елімінування *анти*-перипланарних протонів, дає тільки продукт заміщення.

Внутрішньомолекулярні реакції грають не останню роль в хімії циклічних систем. У цих реакціях внутрішній нуклеофіл атакує електронodefіцитний атом Карбону власної молекули. Типовим прикладом є замикання епоксидного циклу в епіхлоргідринах. Реакція можлива тільки при антиперипланарному розташуванні

галогену і гідроксильної групи, тобто в разі циклогексану замісники повинні знаходитися в *транс*-аксіальному положенні (рис.5.134).

Цікаво, що обробка основою ізомерного аксіально-екваторіального епіхлоргідрину приводить до утворення циклогексанону як основного продукту.

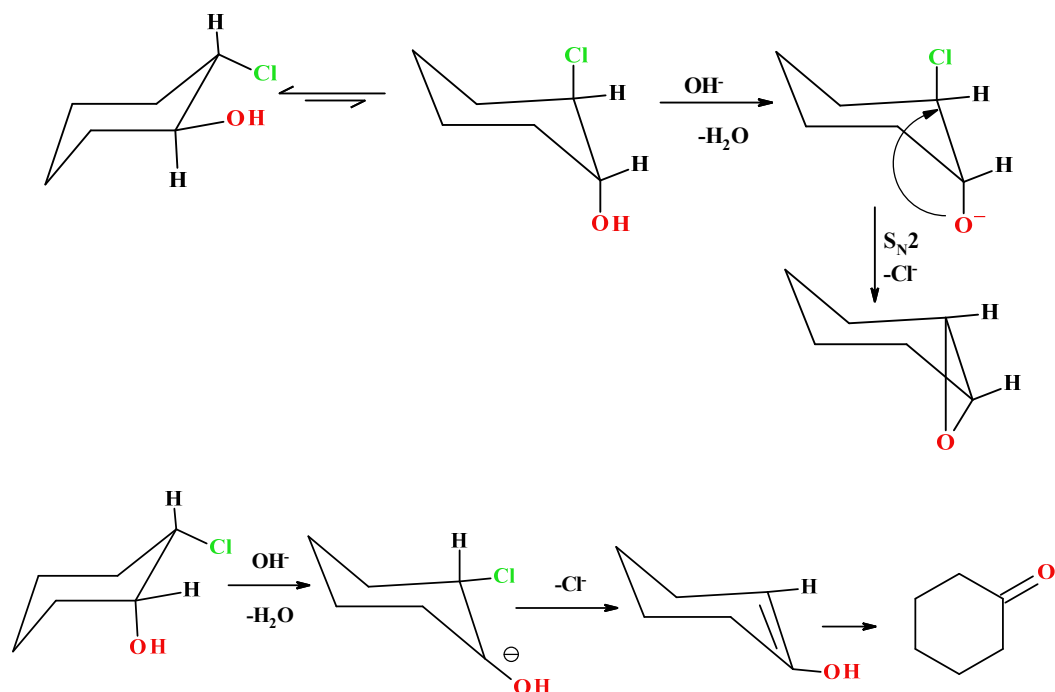


Рис. 5.134. Поведінка ізомерних циклічних епіхлоргідринів в лужному середовищі.

Легкість приєднання нуклеofilів до карбонільної групи циклічних кетонів визначається конформацією останніх. Найбільшу реакційну здатність мають циклобутанони. При переході sp^2 -гібридизованого атома Карбону в sp^3 -гібридизований стан відбувається різке зменшення байеровського напруження. Циклопентанони менш реакційно здатні, ніж похідні циклогексанону.

При відновленні (і інших реакціях нуклеofilьного приєднання) циклічних кетонів важливу роль відіграють просторові вимоги вже наявних в циклі замісників. Так взаємодія натрій борогідриду з оптично активним (2*S*, 3*S*)-2,3-диметилциклобутаном приводить до утворення (1*R*, 2*S*, 3*S*)-2,3-диметилциклобутанолу з високим ступенем діастереоселективності (рис.5.135).

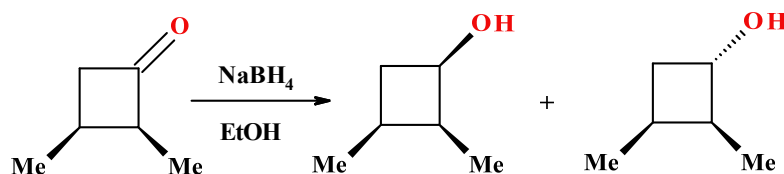


Рис. 5.135. Взаємодія натрій борогідриду з (2*S*, 3*S*)-2,3-диметилциклобутаном.

Селективність пояснюється стеричними взаємодіями, які виникають між борогідрид-аніоном і метильних груп кетону при атаці нуклеofilа зверху. У той же час альтернативний підхід нуклеofilа знизу не зустрічає перешкод.

Реакції відновлення циклогексанону протікають зазвичай стереоспецифічно. Вважається, що каталітичне відновлення карбонільної групи (H_2 / PtO_2 , $Pd / C / H_2$, H_2 / Ni і ін.), особливо в кислому середовищі, і відновлення під дією комплексних гідридів ($NaBH_4$, $LiAlH_4$) призводить до спиртів з аксіальною гідроксильною

групою, а гідрування за допомогою металів (Na/ROH, Na/Hg), дає переважно екваторіальні спирти (рис.5.136).

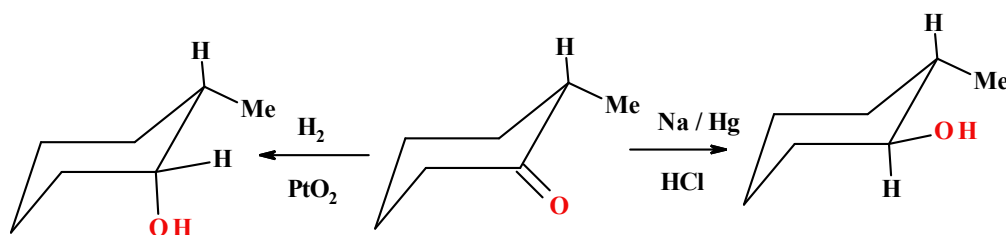


Рис. 5.136. Стереоселективність відновлення метилциклогексанону.

5.20. Конформація вугледів

Найважливішими похідними пірану і фурану є вуглеводи. Розглянемо детально цикло-ланцюгову таутомерію D-глюкози (рис.5.137) і D-фруктози в воді при кімнатній температурі.

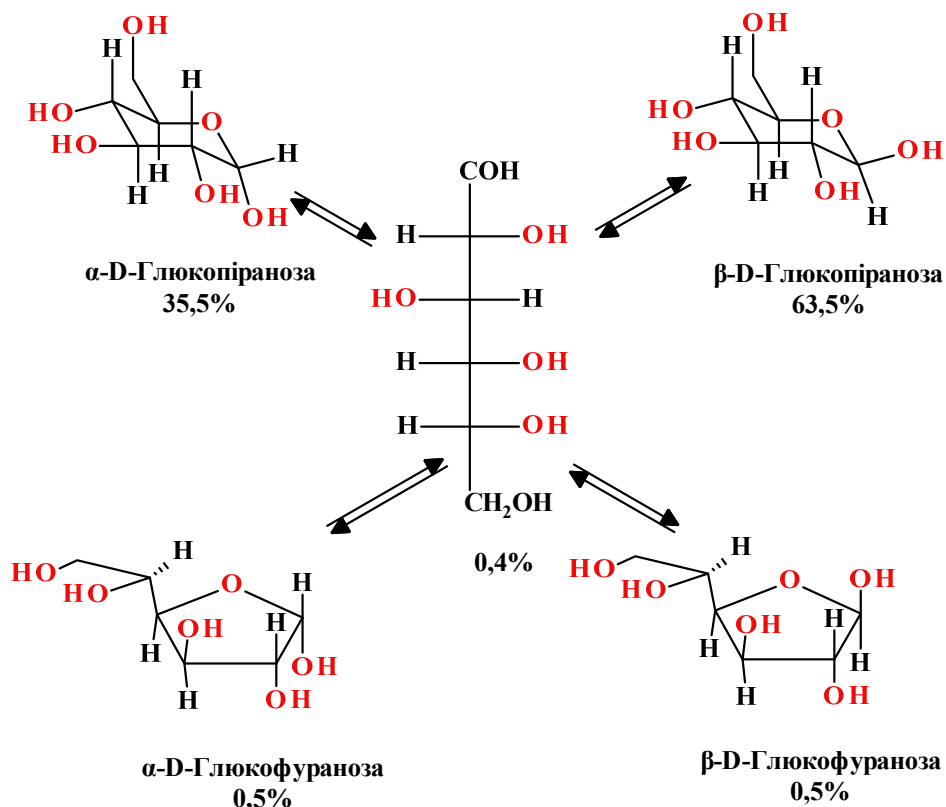


Рис. 5.137. Цикло-ланцюгова таутомерія D-глюкози.

D-Глюкоза (1*R*, 2*R*, 3*S*, 4*R*, 5*R*-5-гідроксиметилтетрагідропіран-1,2,3,4-тетраол) є найпоширенішим на Землі вуглеводом. Природа неспроста вибрала з восьми ізомерних альдогексоз саме цей. Виявляється, що в конформації крісла, в якій знаходяться мономерні ланки крохмалю, глікогену і целюлози, молекула глюкози не має жодного аксіального замісника (за винятком конформаційно рухомого аномерного гідроксилу), тобто представляє конформаційно найбільш стабільний ізомер. Окремо α - і β -глюкопіранози можуть бути виділені в індивідуальному вигляді, перший при кристалізації D-глюкози з води, другий - з піридину.

Переважаючими в таутомерній суміші виявляються аномерні глюкопіранози, вміст всіх інших форм, включаючи ланцюгову і гідрат ланцюгової форми становить менше 1%. І, тим не менш, глюкоза вступає в реакцію з деякими речовинами

тільки в фуранозній формі. Таким прикладом служить утворення діацетоналю α -D-глюкофуранози (рис.5.138).

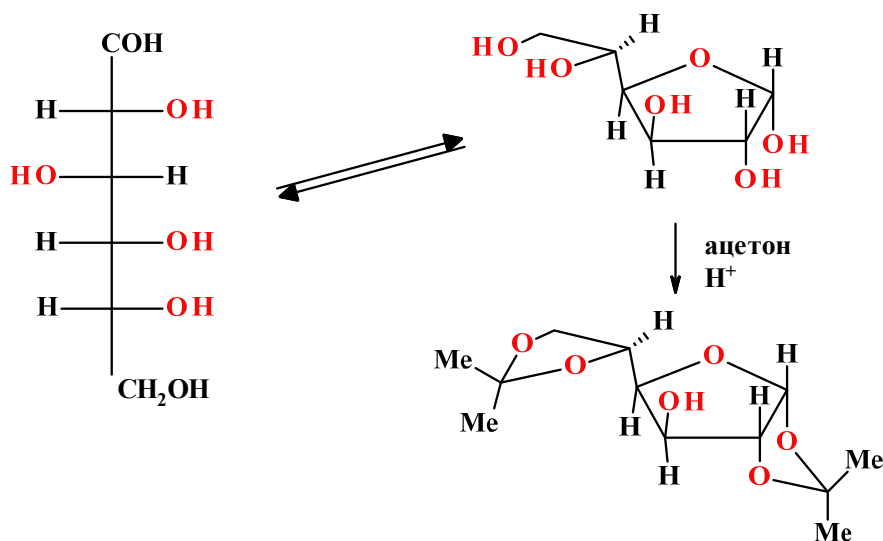


Рис. 5.138. Утворення діацетоналю α -D-глюкофуранози.

Ізомерні глюкозі альдогексози можуть містити в рівноважному водному розчині не тільки піранозні форми. Так при 40°C у водному розчині манози міститься 67% α -D-манопіранози і 33% - β -аномеру; галактоза - 27% α -D-галактопіранози і 73% - β -аномеру; талоза (рис.5.139), навпаки, відрізняється значним вмістом фуранозних форм: 40% α -D-талопіранози, 29% β -D-талопіранози, 20% α -D-талофуранози і 11% β -D-талофуранози. Останній факт, ймовірно, пов'язаний з тим, що у талози в найбільш стабільній для інших альдогексоз α -піранозній формі, три гідроксильні групи займають несприятливе аксільне положення.

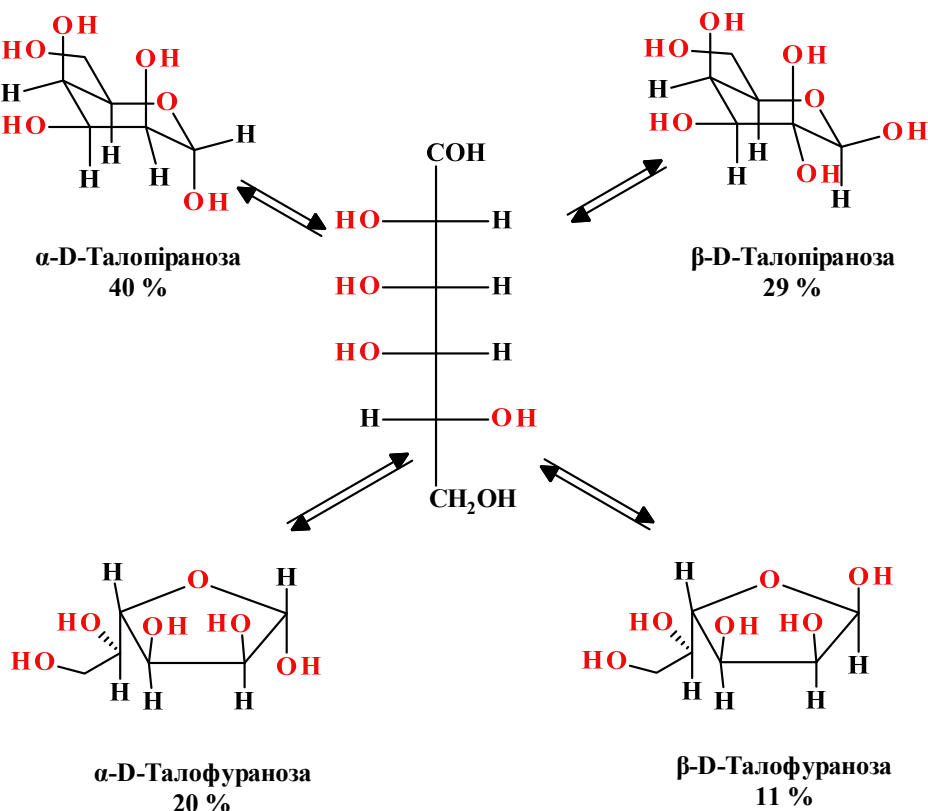


Рис. 5.139. Цикло-ланцюгова таутомерія D-талози.

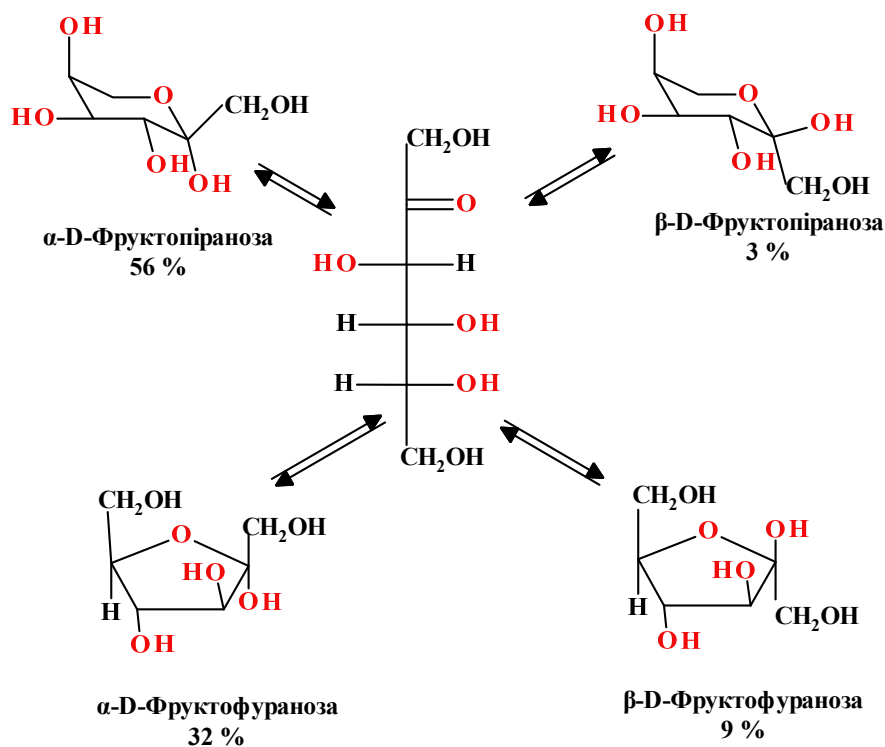


Рис. 5.140. Цикло-ланцюгова таутомерія D-фруктози.

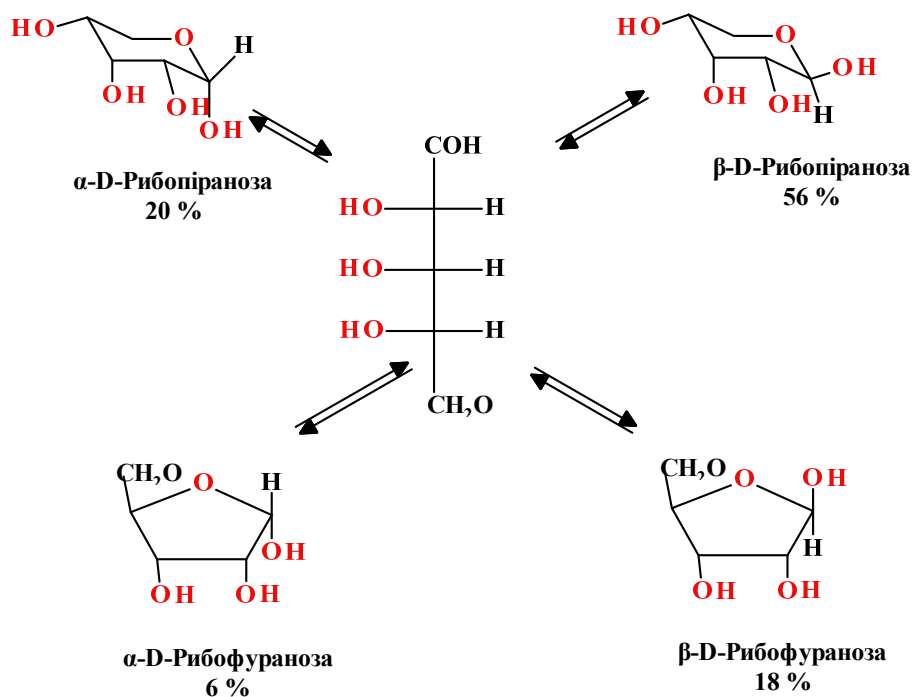


Рис. 5.141. Цикло-ланцюгова таутомерія D-рибози.

На відміну від глюкози, розчин її ізомеру - фруктози містить значну кількість фуранозної форми. При цьому знову спостерігається перевага 2 α -гідроксиізомерів, що є ще одним підтвердженням існування аномерного ефекту (рис.5.140).

Треози, звичайно, можуть існувати тільки в фуранозних формах, а тетрази схильні до утворенню переважно піранозних форм (рис.5.141).

5.21. Стереохімія гетероциклів

Аналогічно карбоциклам, їх гетероаналоги успадковують конформацію перших. Так, наприклад, піперидин, подібно циклогексану існує переважно в конформації крісло (з атомом Гідрогену в екваторіальному положенні), тетрагідрофуран, як і циклопентан має конформацію конверта. Але разом з цим в гетероциклах спостерігаються і специфічні конформаційні ефекти непритаманні карбоциклам.

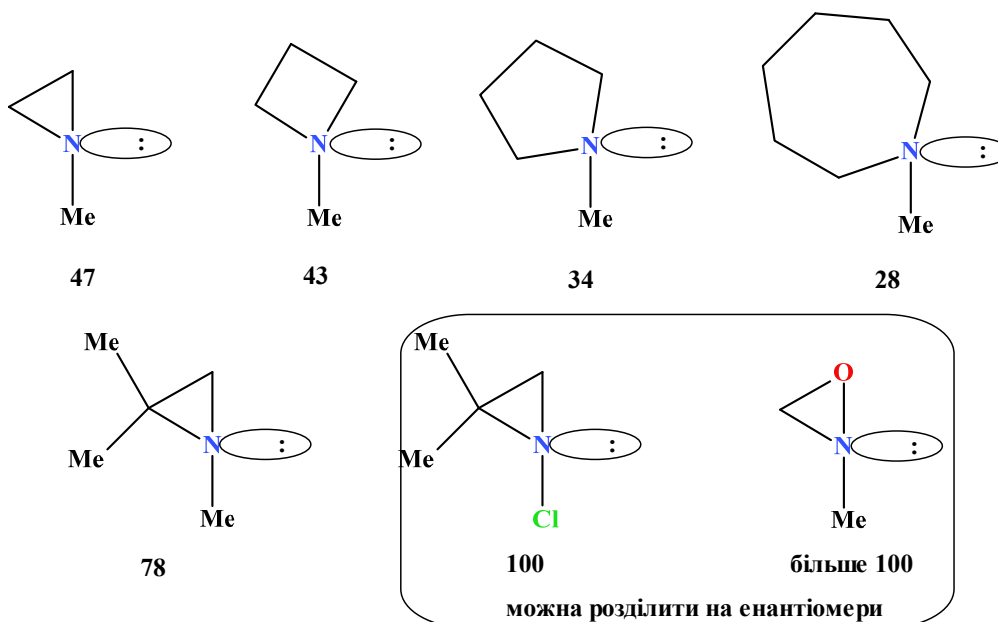


Рис. 5.142. Бар'єр інверсії атома Нітрогену в різних гетероциклах (кДж/моль).

З особливостей тричленних циклів слід зазначити дивовижну конформаційну стабільність деяких похідних азиридину, особливо які мають електроноакцепторний замісник біля атома Нітрогену. У цих похідних бар'єр інверсії може перевищувати 100 кДж/моль, що дозволяє розділяти їх на енантіомери (рис.5.142). Нагадаємо, що бар'єр пірамідальної інверсії в простих амінах невеликий і становить 20-30 кДж/моль, підвищуючись до ~ 40 кДж/моль при введенні до атома Нітрогену електроноакцепторних замісників.

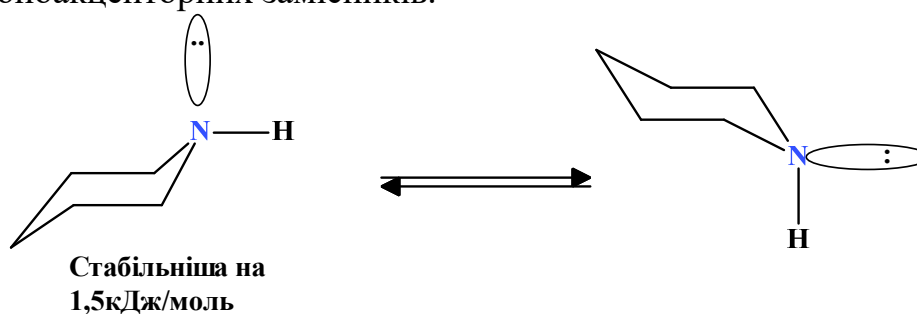


Рис. 5.143. Конформації піперидину.

Атом Оксигену в оксирані і оксетані не може служити джерелом оптичної ізомерії і конформаційні особливості цих, майже плоских циклів, не істотні.

Азетидин, подібно циклобутану, існує в неплоскій конформації з кутом складчастості близько 30° . Дизаміщені азетидини подібно циклобутану можуть існувати у вигляді *цис*- та *транс*-ізомерів.

Головна конформаційна особливість, яка відрізняє піперидин від циклогексану полягає в можливості зміни орієнтації замісника біля атома Нітрогену (рис.

5.143). Тому у похідних піперидину, що мають два замісники, один біля атома Нітрогену, другий на атомі Карбону, можливі чотири конформери. Прикладом можуть служити N-алкіл-4-хлоропіперидини, конформаційну рівновагу яких було досліджено детально (рис.5.144).

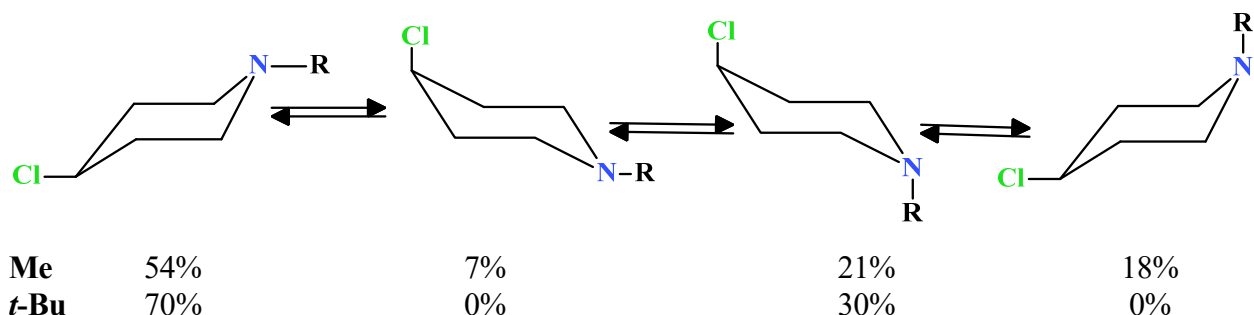


Рис. 5.144. Конформаційна рівновага N-алкіл-4-хлоропіперидину.

Як і слід очікувати, конформери з аксіальною *трет*-бутильною групою не вигідні, і в конформаційній рівновазі не беруть участь.

Деякі факти не знайшли поки прийняттого пояснення, наприклад, катіон 4с-*трет*-бутил-1-феніл-γ-циклогексилпіперидинію за даними РСА в кристалічній формі існує в конформації з аксіальною *трет*-бутильною групою (рис.5.145).

Іноді, наявність атома Нітрогену сприяє існуванню конформації ванни у похідних піперидину (рис.5.145).

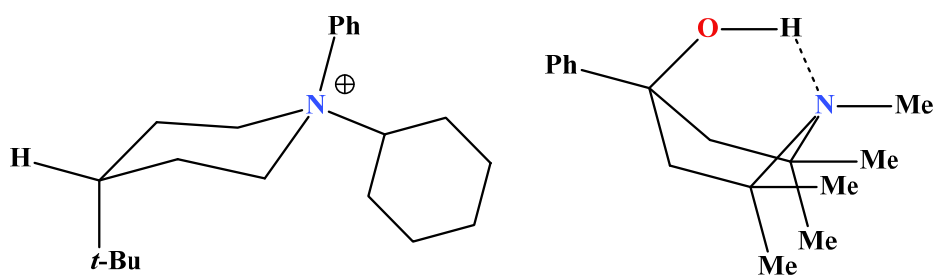


Рис. 5.145. Переважаючі конформації 4с-*трет*-бутил-1-феніл-γ-циклогексилпіперидинію та 4-гідроксо-1,2,2,6,6-пентаметил-4-фенілпіперидину.

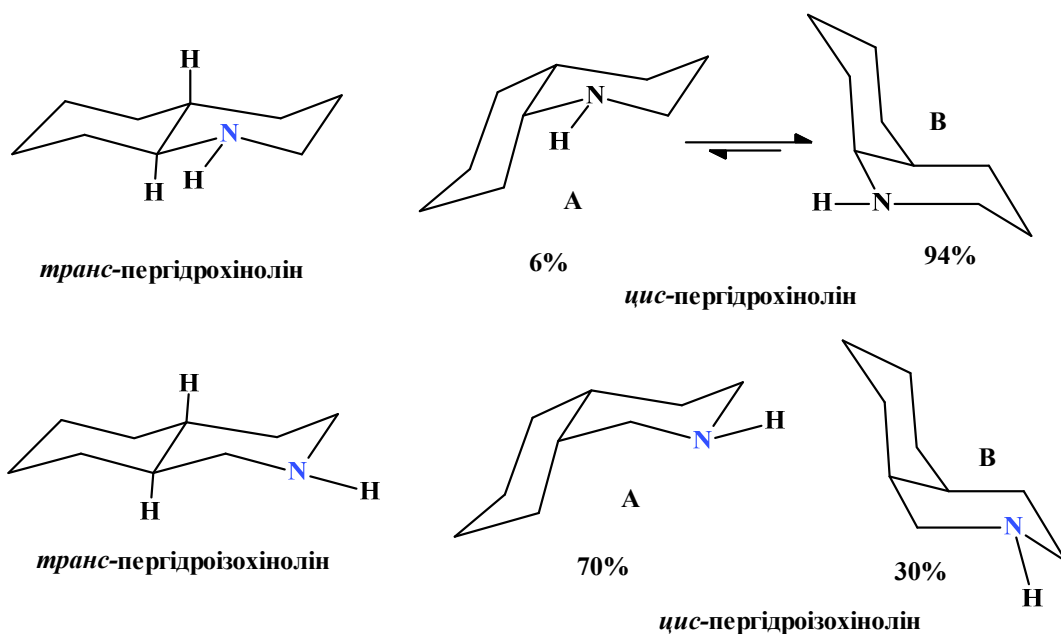


Рис. 5.146. Конформації пергідрохіноліну та пергідрозіохіноліну.

Цікаві конформаційні особливості спостерігаються в системах пергідрохіноліну і пергідрізохіноліну, в яких виділяють так звані "стереохімічно нежорстку" (є можливість для інверсії піперидинового кільця) і "жорстку" діастереомерні форми. Перша може існувати у вигляді двох конформацій. Незаміщений пергідрохінолін існує переважно конформації В (в N-метильному аналозі частка цієї форми становить 70%, а в N-етильному ізомері переважає форма А (86%)). У гідрованому ізохіноліні частка конформера А становить 70% (рис.5.146), а заміна протона при атомі Нітрогену на етильну групу вирівнює співвідношення конформацій майже до 1:1.

Шестичленний цикл з атомом Оксигену, тетрагідропіран, має конформацію крісла. Алкільні замісники у всіх позиціях переважно займають екваторіальне положення, навпаки, α -алкоксильна група (атом галогену і т.п.) прагне зайняти аксіальне положення. Цей ефект несе назву аномерного, і обумовлений, принаймні частково, несприятливою диполь-дипольною взаємодією атомів Оксигену, коли алкоксигрупа знаходиться в екваторіальному положенні. Такий же ефект виявляють і алкоксигрупи в четвертому положенні (рис.5.147).

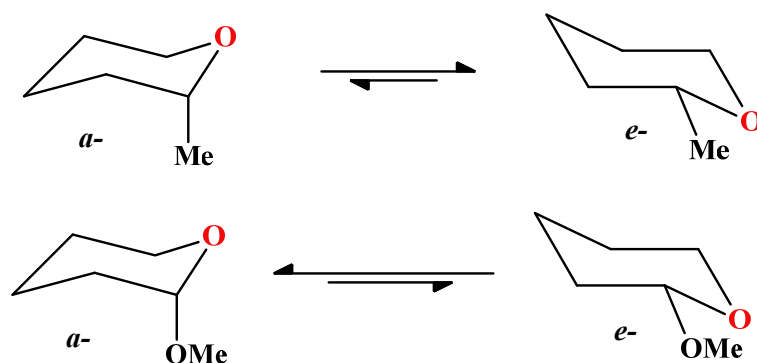


Рис. 5.147. Конформації 2-метилпірану та 2-метоксипірану.

Іноді для кращого розуміння аномерного ефекту (ефект Рівса) розглядають прості для сприйняття, але не зовсім коректні, проекційні формули Ньюмена з аксіальними і екваторіальними неподіленими парами атома Оксигену (рис.5.148).

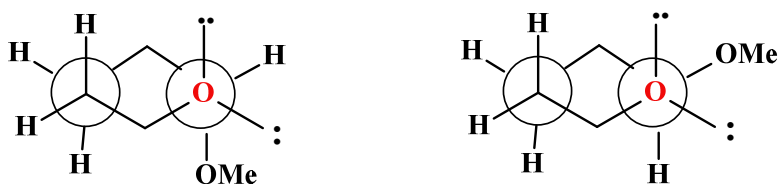


Рис. 5.148. Проекції Ньюмена 2-метоксипірану.

Аномерний ефект спостерігається не тільки для похідних гідрованого пірану. Таку ж закономірність можна спостерігати для 2-галогеноциклогексанонів, 1,3-діоксоланів, і навіть в "звичайних" дизаміщених циклогексанах.

5. 22. Хіральні сполуки без асиметричних атомів

Алени – клас сполук, що виявляє аксіальну хіральність. В алені, заміщеному по кінцевих атомах, немає стереогенних центрів, і, тим не менш, він може існувати у вигляді пари енантіомерів. Звичайно, для виникнення такої асиметрії ален повинен мати парну кількість кумульованих кратних зв'язків (рис.5.149).

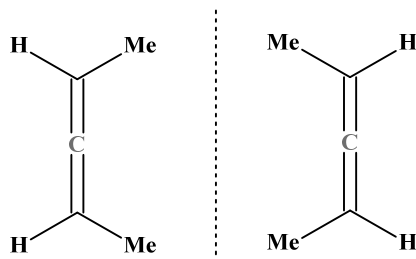


Рис. 5.149. Енантіомери пента-2,3-дієну.

При утворенні назв двох дзеркальних відображень структуру розглядають як витягнутий тетраедр і дивляться уздовж його осі (рис.5.150). Далі розглядають цей тетраедр з боку однієї з граней (грань вибирається довільно, стереохімічний результат буде однаковий у всіх випадках). При цьому два замісники виявляються наближеними до спостерігача, а два інших віддалені. Відповідно до правил КІП приписують старшинство замісників, віддаючи перевагу замісникам розташованих ближче по відношенню до спостерігача (тобто найближчі замісники отримують номери 1 і 2, а дальні – завжди 3 і 4). Після того як старшинство буде присвоєно замісникам, розташовують тетраедр таким чином, щоб молодший замісник дивився від спостерігача (виявився найбільш віддалений). Якщо старшинство найближчих, старших трьох замісників спадає за годинниковою стрілкою, то це R-енантіомер. В протилежному випадку – S-антипод.

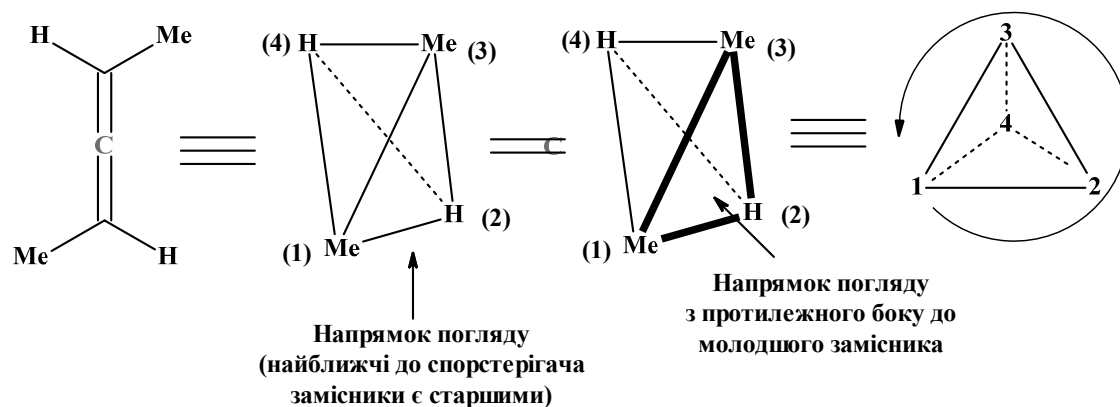


Рис. 5.150. Визначення конфігурації в аленах.

До сполук, які виявляють аксіальну хіральність, відносяться також орто-заміщені біфеніли і бінафтили. Хіральність цих сполук зумовлена утрудненим обертанням навколо зв'язку, що з'єднує ароматичні кільця (рис.5.151).

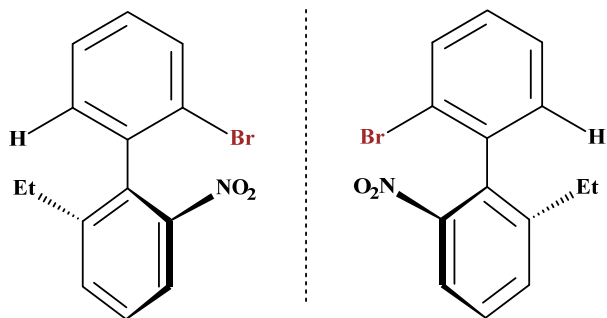


Рис. 5.151. Біфеніли з аксіальною хіральністю.

Замісники в орто-положеннях ускладнюють вільне обертання фенільних кілець і перешкоджають їх розташуванню в одній площині. В результаті кільця розташовуються ортогонально (практично перпендикулярно) одне до одного. Якщо замісники по обидва боки зв'язку, що з'єднує кільця, різні, то структура здатна існувати у вигляді двох енантіомерів. Такі стереоізомери, що утворюються в результаті утрудненого обертання навколо простого зв'язку, називають атропоізомерами (α – не, tropos – поворот, грец.).

Очевидно, що для виникнення атропоізомерії необхідно щоб замісники в орто- і орто'-положеннях були досить великі. Якщо ефективний об'єм замісників виявиться нижче певної межі, відбудеться провертання фенільного кільця, що веде до рацемізації.

Група	F	H	OH	CO ₂ H	NH ₂	Me	Cl	NO ₂	Br	I
Радіус (Å)	0.39	0.94	1.45	1.56	1.56	1.73	1.89	1.92	2.11	2.20

Тому оптична стабільність атропоізомерів може служити мірою величини замісників і навпаки. У загальному випадку, можливо розщепити орто-, орто'-дифеніли якщо сумарний об'єм двох замісників в сусідніх ядрах перевищує 2.9 Å (в цьому випадку енергетичний бар'єр обертання становить більше 25 ккал/моль). Для прикладу, бар'єр обертання в дифеновій кислоті складає ~ 15 ккал/моль, в 2, 2'-дийододифенілі 21 ккал/моль. Отже, для поділу моно-R-орто-заміщеного дифенілу на енантіомери, необхідно щоб R мав ефективний об'єм більший, ніж у атома бром (рис.5.152).

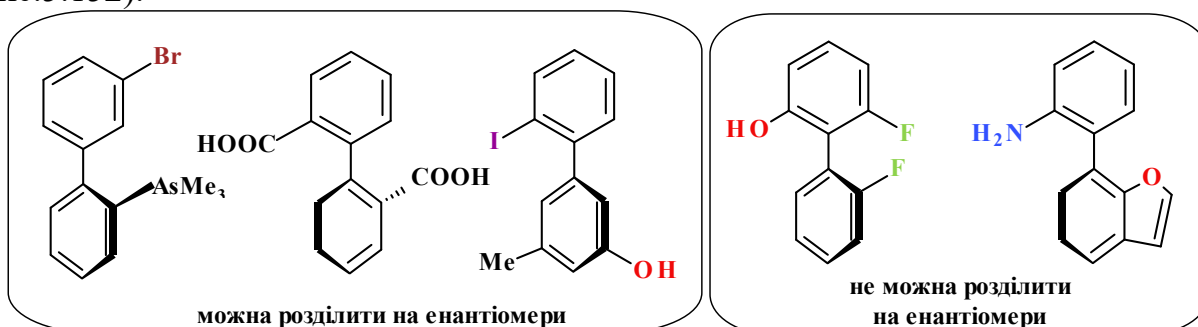


Рис. 5.152. Біфеніли з аксіальною хіральністю.

Номенклатура оптичних ізомерів дифенілів будується аналогічно аленам. Наведемо приклад визначення стереохімічного дескриптора 2,2'-бінафтолу, на основі якого готуються багато хіральних реагентів, наприклад, BINAL-H (рис.5.153).

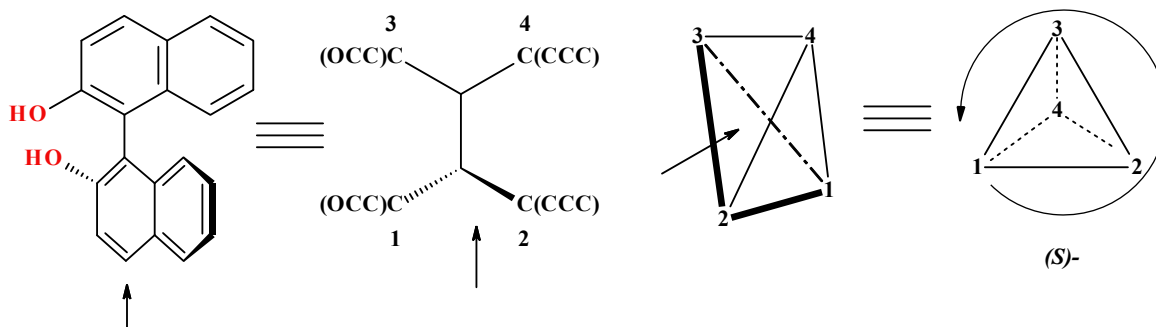


Рис. 5.153. Визначення стереохімічного дескриптора 2,2'-бінафтолу.

Аналогічна атропоізомерія зустрічається не тільки у біфенілів (рис.5.154).

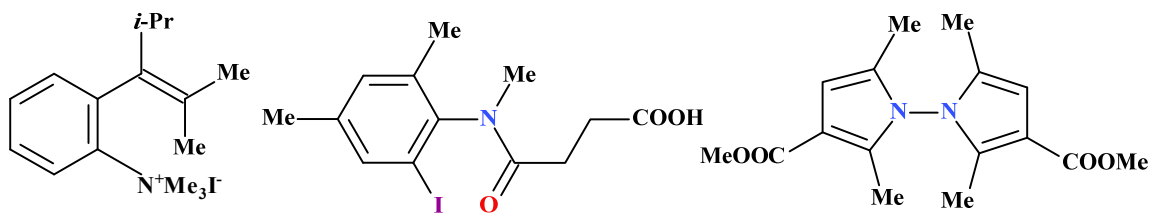


Рис. 5.154. Приклади сполук з атропоізомерією.

Спіраль також являє собою хіральну структуру, широко поширену в природних молекулах (білки, ДНК). Спіралі зазвичай ділять на лівозакручені або негативні (М) і правозакручені або позитивні (Р). Найбільш яскравим прикладом прояву спіральної хіральності є геліцени (рис.5.155).

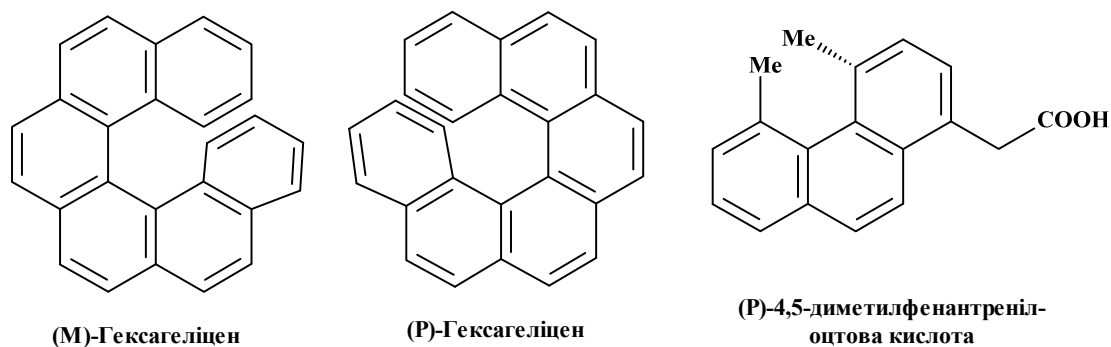


Рис. 5.155. Молекули зі спіральною хіральністю.

Але, як зазначалося, спіральна хіральність можлива і для деяких інших класів органічних сполук.

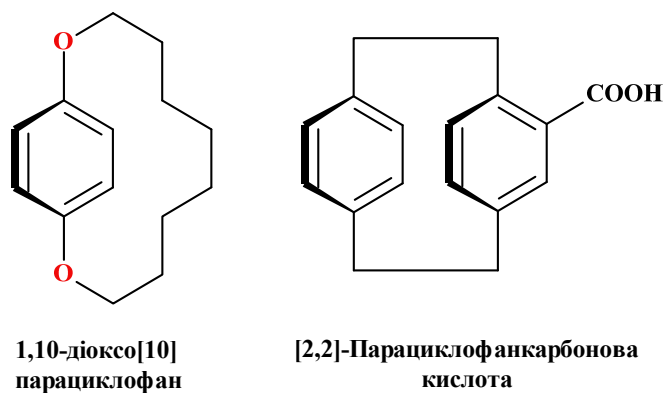


Рис. 5.156. Приклади хіральних парациклофанів.

Ще більш складний випадок прояву асиметрії молекул, зустрічається в ряду циклофанів (рис.5.156), ансасполуках (ansa – рукоять, лат.) і деяких інших.