

Лекция.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

1. Что такое молекула?

Молекула – это совокупность атомов, обладающая набором характерных отличительных свойств. Как можно видеть, это весьма общее определение. В нём намеренно не отражены 2 чрезвычайно важных обстоятельства: **1) о каких же свойствах, которые характеризовали бы совокупность атомов как самостоятельную величину – молекулу идёт речь? 2) не ограничено число атомов, входящих в такую совокупность: иногда молекула содержит 2 атома, иногда 30 000 (ДНК).**

Кроме того, в этом определении молекулы мы не оговариваем, что молекула при нормальных условиях (т.е. при комнатной температуре и давлении 1 атм.) должна существовать. Поэтому мы называем молекулой и такое образование как H_2 или CO_2 и такие, которые никто не видел в обычных условиях – типа LiF (отдельная молекула) или KrF_2 . LiF существует лишь при 1000°K , а KrF_2 взрывается при нагревании до 0°C .

Молекула, далее, может быть устойчивой, но реакционноспособной или нереакционноспособной. Например, NO и CH₃ устойчивы (т.е. не распадаются на атомы), но обе они чрезвычайно реакционноспособны. На воздухе молекулы NO за тысячные доли секунды реагируют с O₂ и образуют NO₂, а молекулы CH₃ реагируют в отсутствие воздуха с ещё большей скоростью с образованием более сложной молекулы C₂H₆.

Молекула называется нереакционноспособной при данных условиях, если при этих условиях она не претерпевает химических превращений с участием как рассматриваемых молекул, так и других. Например, при комнатной температуре молекулярный агрегат S₈ существует – имеет фиксированную структуру и определённые характеристики, но при 200 °C S₈ распадается на 4 молекулы S₂. Во всех рассмотренных случаях в имеются химические связи.

Нас интересует, почему же некоторая совокупность атомов, называемая молекулой не распадается на атомы? Ответ- за счёт образования химических связей. Рассмотрим же вопросы, относящиеся к этому понятию.

За счёт чего же образуется химическая связь? Ответ: химические связи должны образоваться в результате понижения энергии системы взаимодействующих атомов (чем прочнее связь, тем большую энергию надо затратить для её разрыва).

Мы уже знаем, что силы действующие в атомах, являются электростатическими. Эти же силы действуют и в молекуле.

Пусть сближаются атом H и ион водорода H⁺. Тогда на некотором расстоянии между ядрами атомов A и B начнёт чувствоваться отталкивание, по мере сближения оно растёт:

$$+ \frac{e^2}{r}$$

но тем не менее образуется устойчивый молекулярный ион H₂⁺, содержащий 1 электрон. Причиной его большой устойчивости служит притяжение электрона к обоим ядрам одновременно. В результате полная энергия системы уменьшается. Подчеркнём, что связи образуются в том случае, когда электроны оказываются одновременно вблизи 2-х или нескольких ядер. Рассмотрим зависимость энергии от межъядерного расстояния в H₂⁺ и в H₂ (Рис.1).

г) Экспериментальное определение порядка связи

Ранее мы уже использовали энергию связи для определения порядка связи. При образовании связи в молекуле H_2^+ (порядок связи $\frac{1}{2}$) выделяется 64,5 ккал/моль. При образовании же H_2 , где имеется два связывающих электрона и полноценная ординарная связь, выделяется 108 ккал/моль. В каждом случае по мере приближения исходных атомов друг к другу энергия понижается, но у H_2 в большей степени, чем у H_2^+ . Графически это изображено на **рис. 1**.

Для того чтобы снова разорвать каждую из этих молекул, нам придется приложить известные усилия и вскарабкаться обратно по энергетической кривой — мы, вынуждены затратить 64,5 ккал/моль, чтобы разорвать связь в H_2^+ и 108 ккал/моль, чтобы разорвать более прочную связь в H_2 .

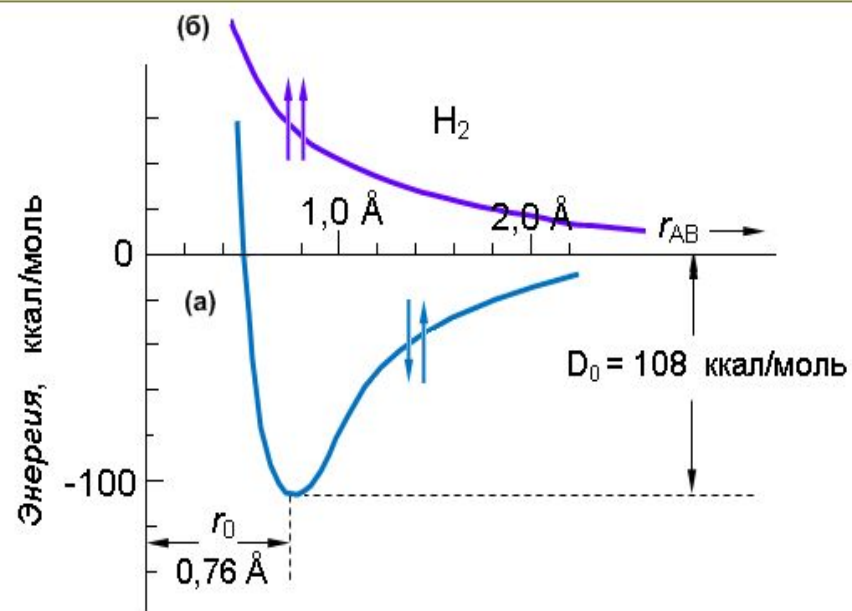
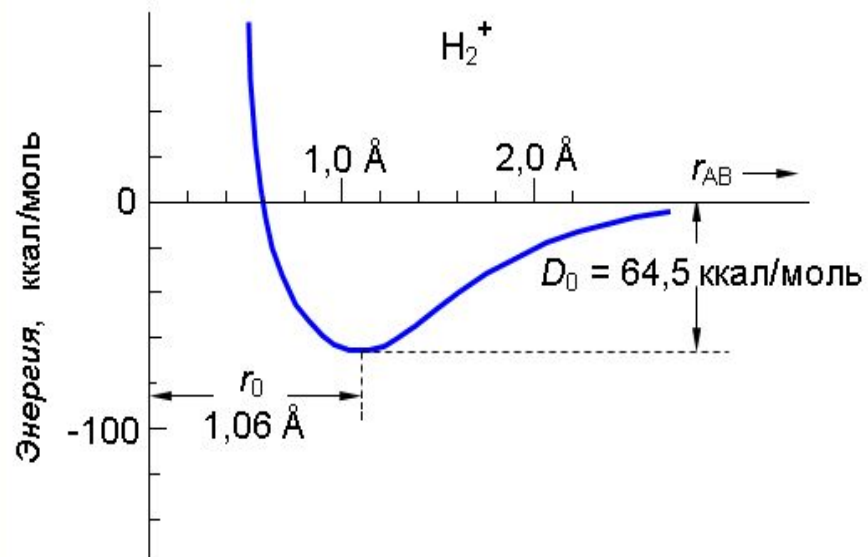
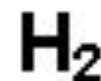
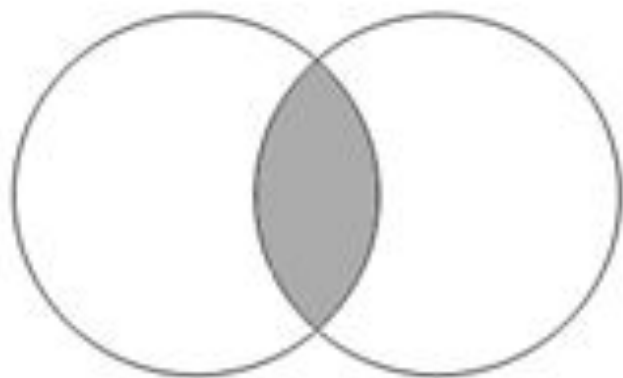


Рис.1. Зависимость энергии от межъядерного расстояния в H_2^+ и в H_2

Эти энергии диссоциации связи являются основным критерием для оценки порядка связи и прочности связи.

На рис. можно заметить и другую характерную особенность химической связи. Более прочная связь в H_2 стягивает два протона ближе друг к другу, чем в H_2^+ . В то время как в H_2^+ , где порядок связи равен $\frac{1}{2}$, минимуму энергии соответствует межъядерное расстояние (равновесная длина связи) **1,06 А**, ординарная связь в H_2 сдвигает этот минимум энергии до **0,76 А**. Это и не удивительно, ибо два отрицательных заряда электронов в области связывания между протонами дают больше электростатического «цемента» для преодоления межъядерного отталкивания.

Итак, мы рассмотрели образование связи в простейшей молекуле H_2 . Однако, здесь имеется одна тонкость. Оказывается, что картина, изображённая на правом рисунке, относится к случаю, **когда 2 электрона обоих атомов имеют противоположно направленные (или как говорят, антипараллельные) спины**. Если же они имеют спины параллельные $\uparrow\uparrow$, то при сближении атомов А и В их взаимная энергия непрерывно возрастает из-за сильного межэлектронного отталкивания и для этого случая мы будем иметь следующую зависимость потенциальной энергии 2-х атомов от расстояния между ними (верхняя часть (б) правой стороны рисунка 1). В этом случае образование связи невозможно. Образование связи – случай (а) является результатом перекрывания электронных облаков, происходящего при сближении атомов. В результате плотность отрицательного заряда в межъядерном пространстве возрастает.



Такая двухэлектронная двухцентровая связь называется ковалентной связью.

Так же как и в атомах, движение электронов в молекуле удобно описывать с помощью орбиталей. Изложенные представления, развитые английскими исследователями Гайтлером и Лондоном, послужили основой так называемого **метода валентных связей (ВС).**

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ.

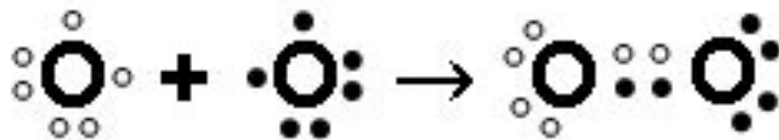
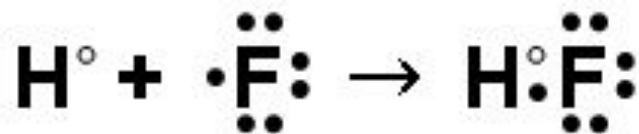
- Связи образуются, если один или несколько электронов могут находиться около двух ядер одновременно.
- Образовавшиеся связи называются **ХИМИЧЕСКИМИ** связями, когда такое совместное использование электронов включает валентные электроны, т.е. электроны, которые легче всего удалить, **ОБОБЩЕСТВЛЁННЫЕ** между валентными орбиталями (т.е. орбиталями, которые хотя бы частично заняты валентными электронами).

МЕТОД ВС

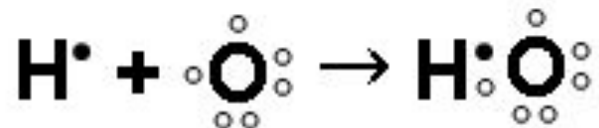
- Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, принадлежащими разным атомам. Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.
- При образовании молекулы электронная структура образующих её атомов в основном сохраняется, а все химические связи можно представить набором двухцентровых двухэлектронных связей (локализованных).

Два **1s** электрона не изображены, они включены в символ атома **F**, т.к. не участвуют в образовании связи. А все **2p – орбитали** каждого атома **F** полностью заселены.

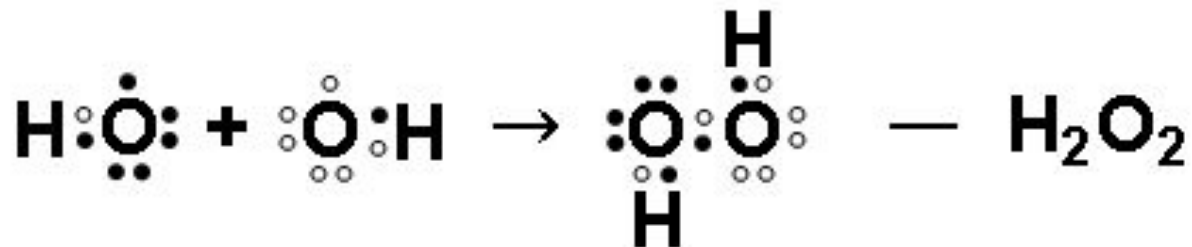
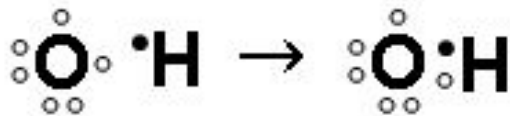
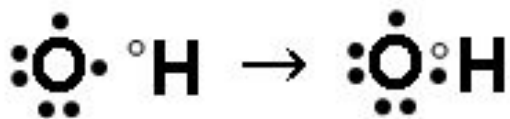
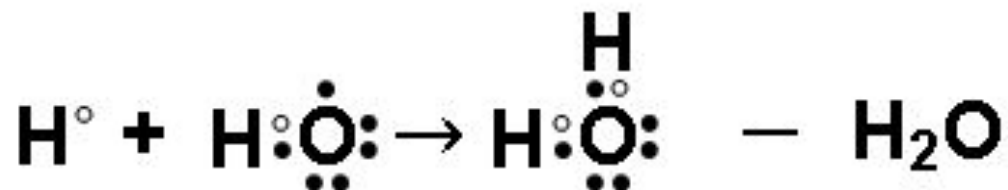
Во всех формулах, где использованы электроны-точки, показаны только валентные электроны. Теперь каждый атом **F** окружён 8 электронами, т.е. имеет орбитальную заселённость электронов такую же, как у инертного газа **Ne**, и образуется устойчивая молекула. Здесь уже нельзя разместить другие электроны, поэтому никакие другие связи не образуются.



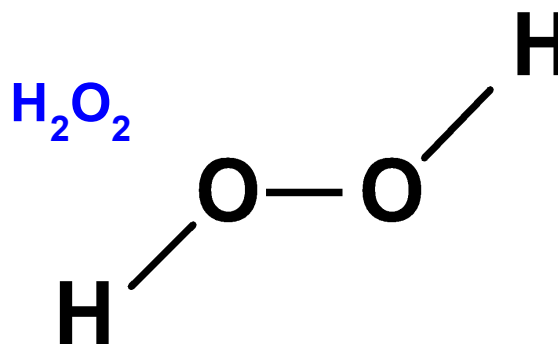
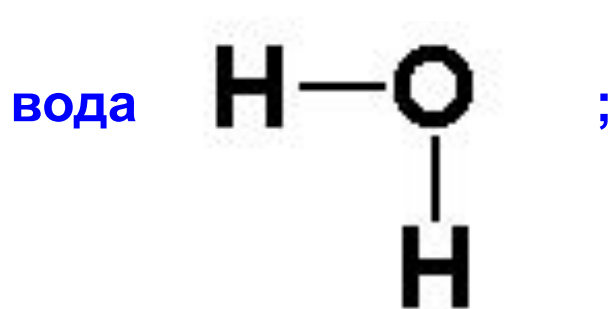
Эта формула показывает, что в молекуле O₂ должна быть двойная связь.



Молекула OH должна быть устойчивой, но у неё сохраняется способность к образованию связи и поэтому она будет реакционноспособной. Поэтому возможно дальнейшее образование связей либо с другим атомом H, либо с другой молекулой OH:



2-х электронную связь можно изображать с помощью чёрточек – валентностей:



Молекула, в которой имеется неспаренный валентный электрон, называется радикалом.

Число общих электронных пар, связывающих атом данного элемента с другими атомами, или иначе говоря, число ковалентных связей, образованных атомом называется **КОВАЛЕНТНОСТЬЮ ЭЛЕМЕНТА** в соответствующем соединении.

Так ковалентность азота в N_2 и NH_3 равна **3**, ковалентность углерода в CH_4 и CO_2 – равна **4**.

Характеристики связи

Итак, более прочная связь в H_2 стягивает два протона ближе друг к другу, чем в H_2^+ . Межъядерное расстояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии двух взаимодействующих атомов, называется равновесной длиной связи.

В ионе H_2^+ равновесная длина связи соответствует 1.06 Å, а в молекуле H_2 минимум энергии приходится на расстояние 0,76 Å – в силу того, что два отрицательных электронных заряда в области связывания между протонами дают больше электростатического «цемента» для преодоления межъядерного отталкивания.

Связь, образованная двумя электронами, называется ординарной связью и ей приписывается порядок связи 1 (молекула H_2). В молекулярном ионе H_2^+ связь осуществляется 1 электроном и порядок связи равен $\frac{1}{2}$.

Энергией связи двух атомов называется та энергия, которая выделяется при образовании этой связи, т.е. то уменьшение потенциальной энергии двух атомов, которое происходит при изменении расстояния между ними от бесконечности до равновесного, соответствующего минимуму на кривой потенциальной энергии.

Итак, каждой электронной паре, связывающей 2 атома в графической формуле, соответствует 1 чёрточка.

ГОМОЯДЕРНЫЕ ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Очевидно, что кроме молекулы H_2 имеются и другие **гомоядерные** двухатомные молекулы. Например, в газовой фазе при невысоких температурах (500 – 600 K) пары лития содержат большое количество молекул Li_2 .

Свойства молекулы Li_2

Энергия связи, $D_0 = 25$ ккал/моль

Длина связи, $r_0 = 2.68 \text{ \AA}$

В образовании связи в молекуле Li_2 участвуют два $2s$ – электрона от двух атомов Li , которые значительно менее прочно связаны, чем $1s$ – электроны в двух атомах H , участвующих в образовании связи в молекуле H_2 . Поэтому и обобществление электронов в случае образования молекулы Li_2 менее выгодно и прочность связи меньше, т.е. всего лишь 25 ккал/моль вместо 108 ккал/моль в молекуле H_2 .

Уменьшение потенциальной энергии, происходящее при обобществлении электронов в гомоядерных двухатомных молекулах, сильно зависит от положения атомов в периодической таблице. На **рис.2.** приведены известные в настоящее время энергии связи (ккал/моль) для некоторых молекул. Они изменяются от очень слабых взаимодействий в **Hg₂**, **Cd₂** и **Zn₂** до связи в молекуле **N₂** с энергией **225 ккал/моль.**

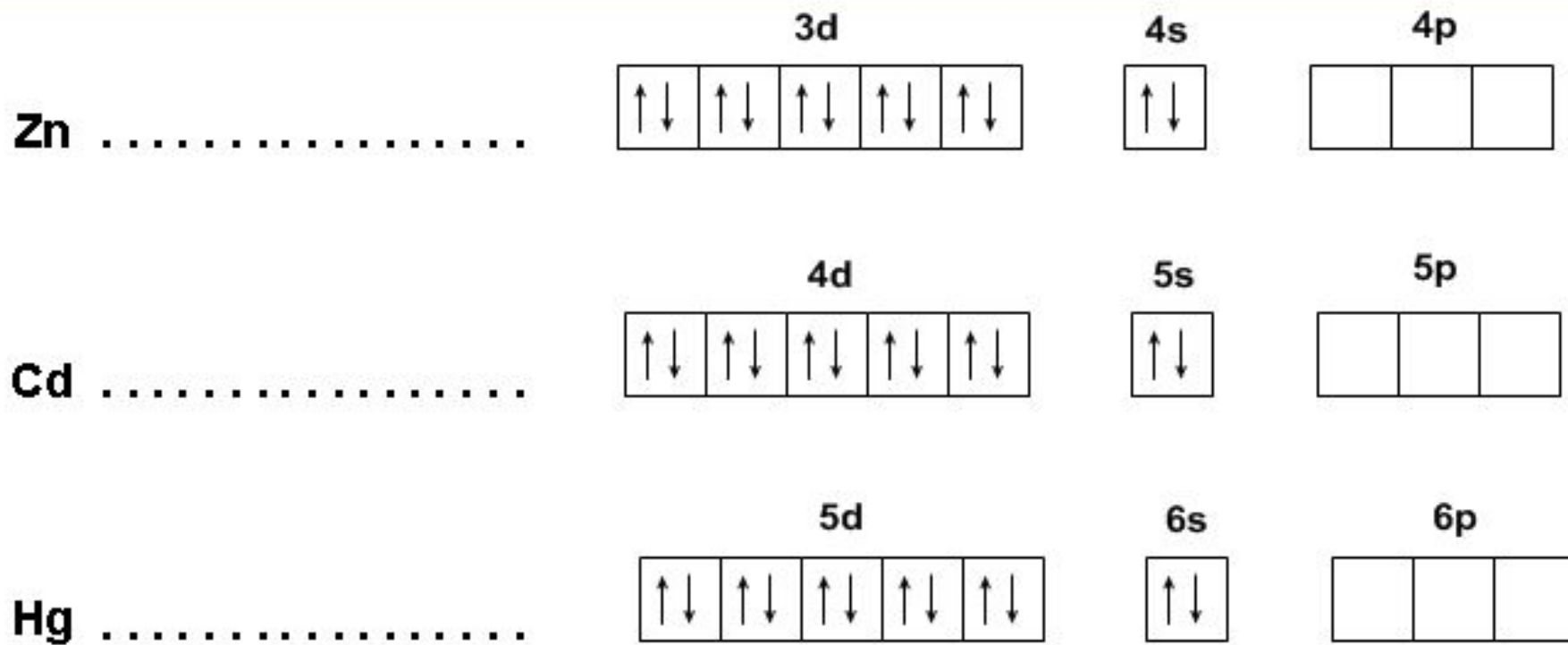
Рассмотрим закономерности при переходе по вертикали.

При переходе сверху вниз по группам периодической системы прочность ковалентной связи уменьшается. Исключением является молекула **F₂**. Именно по этой причине, т.е. низкой энергии связи молекулы **F₂**, наблюдается очень высокая её реакционная способность.

H ₂ 108				<p style="text-align: center;">Двойные связи</p> <p style="text-align: center;">Тройные связи</p>					
Li ₂ 25				B ₂ 69	C ₂ 150 (75)	N ₂ 225 (75)	O ₂ 118 (59)	F ₂ 36	
Na ₂ 17					Si ₂ 69 (37)	P ₂ 116 (39)	S ₂ 83 (42)	Cl ₂ 57	
K ₂ 12			Cu ₂ 47	Zn ₂ 6		Ge ₂ 65 (33)	As ₂ 91 (30)	Se ₂ 73 (37)	Br ₂ 46
Rb ₂ 11			Ag ₂ 39	Cd ₂ 2,1		Sn ₂ 46 (23)	Sb ₂ 69 (23)	Te ₂ 53 (27)	I ₂ 36
Cs ₂ 10			Au ₂ 52	Hg ₂ 1,4					

Рис. 2. Энергии связи двухатомных гомоядерных молекул (ккал/моль).

Рассмотрим, почему так малы энергии связи в молекулах Zn_2 , Cd_2 и Hg_2 . Изобразим распределение электронов в них по валентным орбиталям.



В каждом из этих атомов имеется столько электронов, чтобы полностью заселить все d - и s -орбитали, а для валентных p -орбиталей электронов не остаётся. Поэтому энергия необходимая для промотирования электрона из s -состояния в валентное p -состояние почти полностью компенсирует ту энергию, которая выделяется при образовании ковалентной связи. Наконец, следует отметить чрезвычайно низкие энергии связи в двухатомных молекулах щелочных металлов.

Гомоядерные связи имеются естественно не только в двухатомных молекулах. Мы уже рассматривали молекулу O_2 . Связь в ней является двойной, её энергия 118 ккал/моль. В молекуле H_2O_2 , тоже рассмотренной нами ранее, два атома кислорода делят между собой только 1 электронную пару. Такая связь должна быть ординарной и эксперимент подтверждает это предположение. Чтобы разорвать такую связь (с образованием двух молекул – радикалов OH) необходимо затратить 51 ккал/моль, т.е. почти вдвое меньше энергии, необходимой для разрыва связи в O_2 .

Но гораздо большее количество связей образованы атомами различных элементов. Такие связи называются гетерополярными и мы теперь переходим к их рассмотрению.

Химическая связь (2)

Рассмотрим молекулу LiH – гидрид лития

Запишем характеристики связи:

Энергия связи, D_0 58 ккал/моль

Длина связи, r_0 1.61 Å

Вспомним, что для Li_2 $D_0 = 25$ ккал/моль, а для H_2 $D_0 = 108$ ккал/моль. Очевидно, что энергия связи в LiH должна быть промежуточной между этими энергиями в Li_2 и H_2 . (Два связывающих электрона, если атомы делят их поровну, «взглянув» в одну сторону, «подумают», что они в Li_2 , но когда они «посмотрят» в другом направлении, они «решат», что попали в H_2 . В первом приближении энергию связи в LiH можно считать средней между энергиями в Li_2 и H_2 . Причём средней геометрической:

$$\bar{D}(\text{LiH}) \approx \sqrt{D_0(\text{Li}_2) \cdot D_0(\text{H}_2)} = \sqrt{25 \cdot 108} \approx 52 \quad /$$

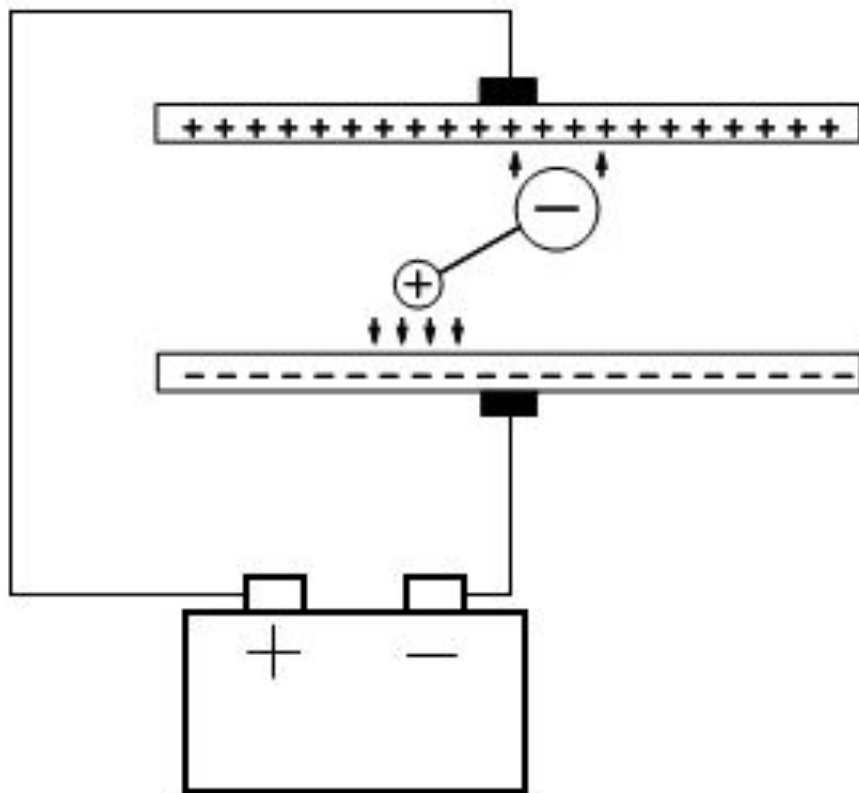
Мы видим, что $\bar{D}(\text{LiH})$ несколько меньше экспериментальной величины :

$$D_0 - \bar{D}(\text{LiH}) = 58 - 52 = 6 \text{ ккал/моль.}$$

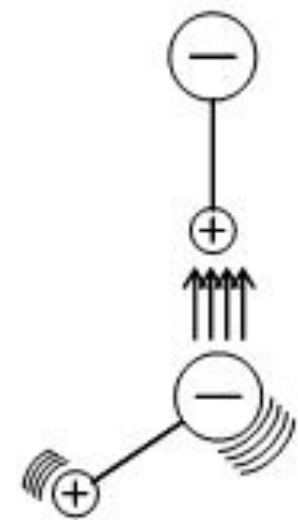
Откуда же взялись эти избыточные 6 ккал/моль?

Происхождение их связано с несимметричным распределением электронной плотности. Она несколько смещена к атому Н. Получается следующая картина: положительный заряд, который полностью локализован на ядрах атомов, остаётся на прежнем месте, а отрицательный заряд сместился.

Этот сдвиг электронного распределения приводит к тому, что центр тяжести отрицательного заряда не совпадает с центром тяжести положительного. Такое распределение зарядов **называется электрическим диполем**. Электрический диполь стремится расположиться в электрическом поле наиболее выгодным энергетически способом.



(a)



(б)

В левой части (а) поле создаётся заряженными пластинами конденсатора и диполь стремится расположиться указанным способом; в правой части рисунка (б) поле создаётся другим молекулярным диполем и эти два диполя стремятся к указанному расположению.

Такая реакция – стремление расположиться наиболее выгодным образом позволяет нам измерить величину электрического диполя.

Величина ориентирующего влияния, которое ощущает молекулярный диполь, зависит от 2-х факторов: (1) величины смещённого заряда и (2) расстояния, на которое этот заряд сместился.

Произведение этих величин называется **дипольным моментом**. Дипольные моменты имеют настолько большое значение в химии, что учёные нашли много способов их измерения.

Дипольный момент LiH равен 5.9×10^{-18} СГС·см = 5.9 D (Дебаев).

Итак, **связь Li – H** имеет дипольный момент. В этом случае мы говорим, что связь имеет **частично ионный характер**. Дипольный момент обозначается греческой буквой **μ** .

$$\overset{\Delta}{\mu} = q_e \cdot l$$

q_e - величина смещённого заряда (заряда электрона) (**$q_e = 1.6 \cdot 10^{-19}$** Кл); **l** – расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов, причём **l** меньше длины связи **r_0** .

$$1 \text{ D} = 3.336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

Но можно по-другому выразить это смещение. Разделим величину дипольного момента на произведение заряда электрона **q_e** на всё расстояние между ядрами **r_0** :

$$\delta = \frac{\mu}{r_0 q_e}$$

При этом можно считать, что на всю длину связи r_0 от одного атома к другому смещена лишь часть заряда электрона. Этот дробный заряд (доля от единичного заряда электрона) обозначается греческой буквой δ (дельта).

$$\mu = r_0 \cdot \delta q_e$$

Примечание. В общей электронной паре произошло смещение только 1 электрона от одного атома, скажем А, к другому атому В (ведь один электрон из этой пары был у этого атома В с самого начала – это его собственный). Заряд электрона q_e сместился на расстояние l и произведение этих величин равно дипольному моменту μ этой связи. Теперь же мы считаем, что сместился не заряд электрона, а его часть δ , но на расстояние равное длине связи r_0 , так что их произведение осталось прежним и равным μ .

Рассмотрим 3 потенциала ионизации атомов Li, H и F: $E_1(\text{H}) = 313.6$ ккал/моль, $E_1(\text{Li}) = 124$ ккал/моль, $E_1(\text{F}) = 402$ ккал/моль. Водород удерживает валентный электрон прочнее, чем Li, а F – прочнее, чем водород. Если H оттягивает на себя электроны в LiH, то в HF фтор должен оттягивать электроны от атома H. В LiF можно ожидать ещё большего смещения заряда, т.е. ещё более ионного характера связи.

Рассмотрим 3 молекулы: LiH, HF и LiF

Молекула	D_0 ккал/моль	$D_0 - \bar{D}$ ккал/моль	μ, D	$\delta = \frac{\mu}{r_0 q_e}$
LiH	58	6	5.9	0.76
HF	134	73	1.9	0.43
LiF	137	107	6.3	0.84

Симметричное распределение электронов не вызывает смещения заряда и поэтому $\delta = 0$ и ионный характер связи также равен 0. Другой предельный случай – это такое распределение заряда, когда $\delta = 1$, т.е. когда оба связывающих электрона находятся у одного из атомов. Эта связь является на 100% ионной. Из таблицы видно, что связь в **HF** на 43% ионная, а в **LiF** – на 84%.

ГЕОМЕТРИЯ И ДИПОЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

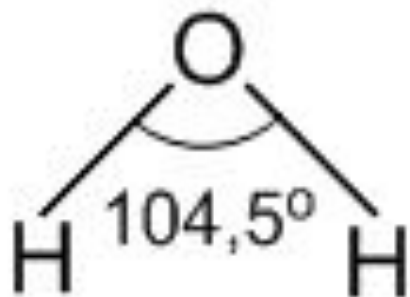
Оказывается, что химические свойства молекул почти так же сильно зависят от геометрии молекул, как и от энергии связи в них. Особенно это относится к биологически активным соединениям. Какая из конкурирующих реакций окажется преобладающей, зачастую полностью определяется пространственными факторами, т.е. зависят от конфигурации исходных молекул. Например, действие многих новых лекарственных средств основано на том, что по строению молекул они аналогичны молекулам какого-нибудь соединения, вредного для организма человека с биологической точки зрения. Такое лекарство занимает место молекулы – «обидчика» и затрудняет её действие.

Под геометрией молекулы подразумеваются величины углов между связями в ней и её форма.

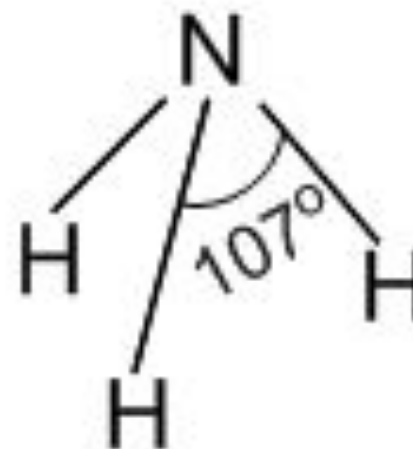
Рассмотрим молекулы H_2O и NH_3 .

Зададимся вопросом, какова форма молекулы H_2O ? Она может быть и линейной и угловой, а NH_3 может быть и плоской и пирамидальной. Длины связей OH и NH могут быть одинаковыми и различными.

Очевидно, что валентными неспаренными электронами в атоме O являются $2p$ – электроны, находящиеся на $2p$ - орбиталях, расположенных под углом 90° друг к другу. Они – эти электроны, вступают в 2 связи с 2-мя $1s$ - электронами атомов H . Поскольку никаких оснований для выделения 1-ой p – орбитали из других нет, мы считаем 2 связи OH эквивалентными и ожидаем, что угол между связями равен 90° . На самом деле он равен 104.5° . В аммиаке мы ожидаем по тем же причинам пирамидальную структуру с 3 углами между связями $\text{N} - \text{H}$ равными 90° . На самом деле мы имеем пирамиду, но с углами 107° .



Связи эквивалентны



Связи эквивалентны

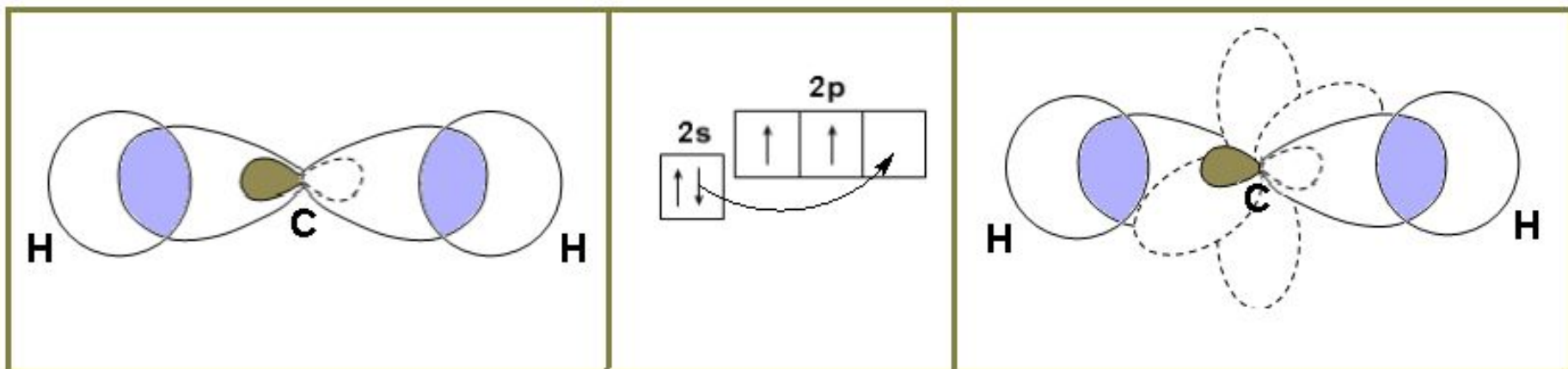
ГИБРИДИЗАЦИЯ СВЯЗЕЙ

Рассмотрим молекулу (радикал) CH_2 . Эта молекула весьма устойчива, но чрезвычайно реакционноспособна. Вы помните, мы различаем эти два понятия.

Может образоваться так называемое диамагнитное состояние CH_2 потому, что суммарный спин молекулы равен 0. При этом 2 неспаренных электрона атома $\text{C}(\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}\cdot)$, находящиеся на орбиталях $2p_x$ и p_y вступят в ковалентные связи с 2-мя атомами H.

При этом молекула CH_2 должна иметь *угловую форму*. Итак, *диамагнитное* состояние молекулы CH_2 имеет угловую форму с углом 103° .

Однако, на опыте оказалось, что радикал CH_2 имеет *парамагнитные свойства*. Это означает, что пучок радикалов *будет отклоняться* в магнитным поле. А это означает, что молекула обладает *неспаренным электроном*. Оказывается, что из одной *s*- орбитали и одной $2p_x$ – орбитали образуются *две sp* – гибридные орбитали. В молекуле CH_2 обе связи эквивалентны и направлены под 180 друг к другу.

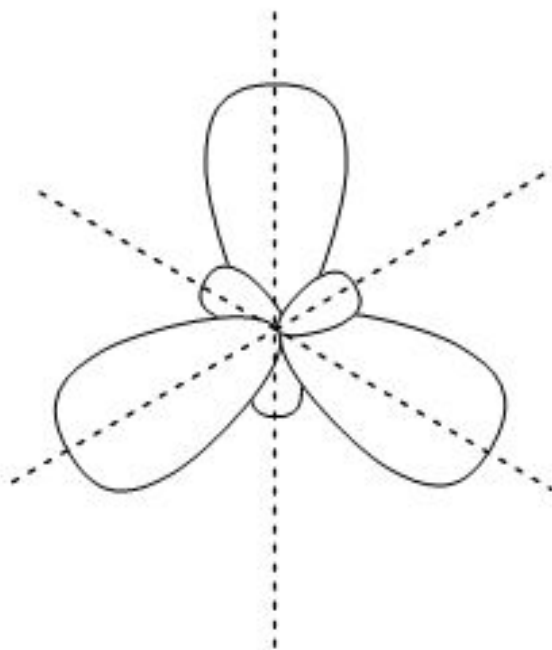


Теперь у атома **C** остаются ещё **2 неспаренных электрона**: по одному на $2p_y$ и $2p_z$ орбиталях.

В радикале CH_3 имеет место sp^2 -гибридизация орбиталей атома **C**. А именно, у атома **C** имеется **4 электрона**: **два $2s$** – электрона и **два $2p$** – электрона. Так вот, один **s – электрон промотируется** (т.е. ему сообщается некоторая энергия возбуждения) на вакантную **$2p$ – орбиталь** и из имеющейся **$2s$ – орбитали** и **двух $2p$ – орбиталей** образуется три **sp^2 -гибридных орбитали**, а **1 электрон остаётся на $2p_z$ –орбитали**.

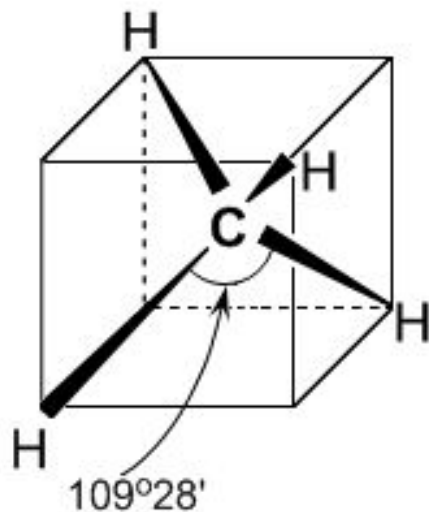


Эти три гибридные орбитали расположены в одной плоскости.

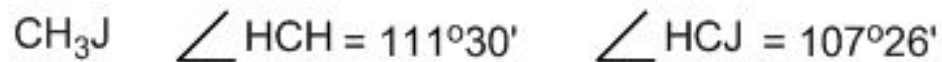
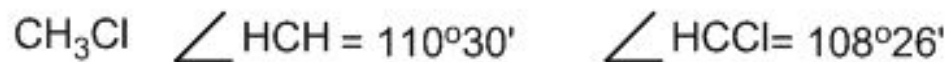
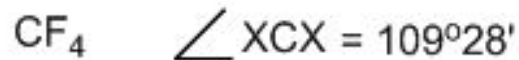


Молекула метана CH₄

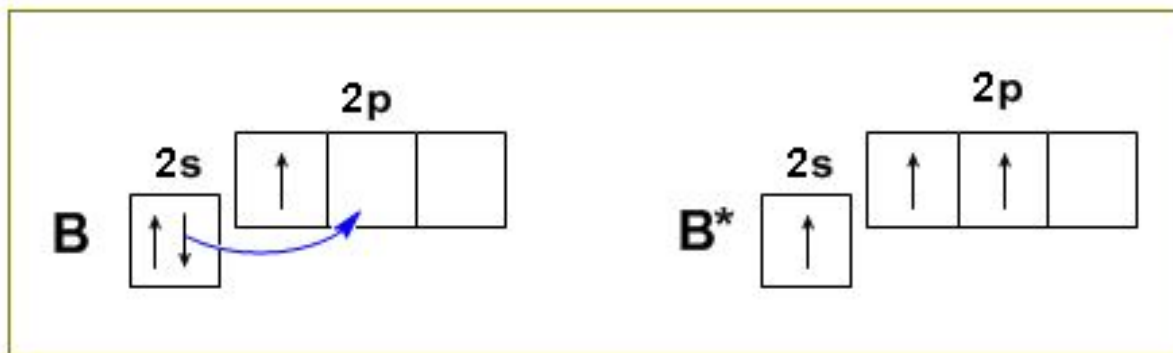
В этом случае образуются четыре sp^3 - гибридные орбитали, совершенно эквивалентные по энергиям, направленные в вершины тетраэдра. Молекула имеет форму тетраэдра



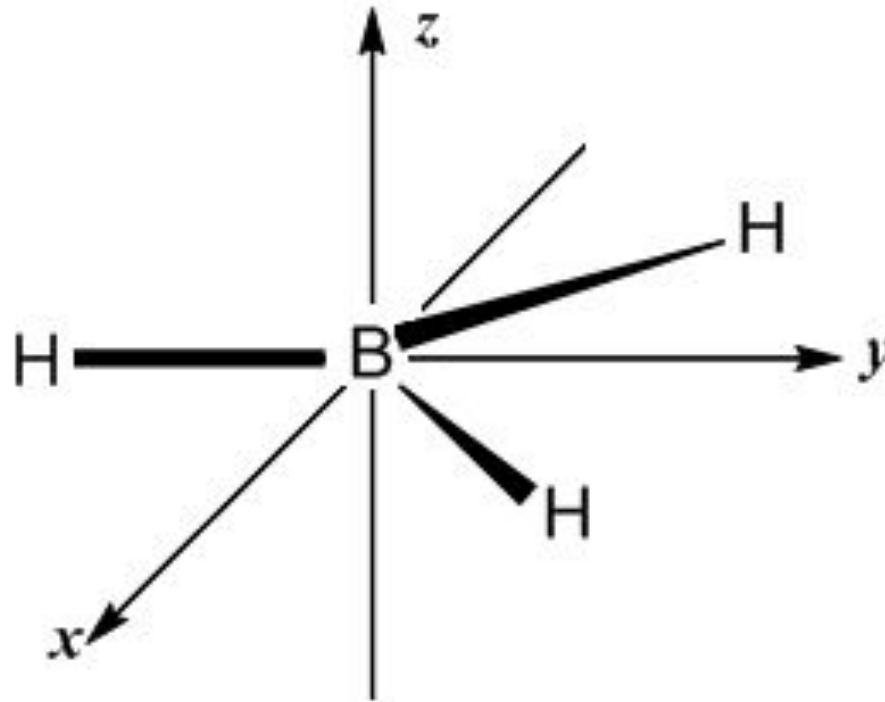
$$\angle \text{HCH} = 109^\circ 28'$$



Гибридизация орбиталей имеется не только у атома **C**. Рассмотрим соединения **B** и **Be** – тоже элементов II периода.

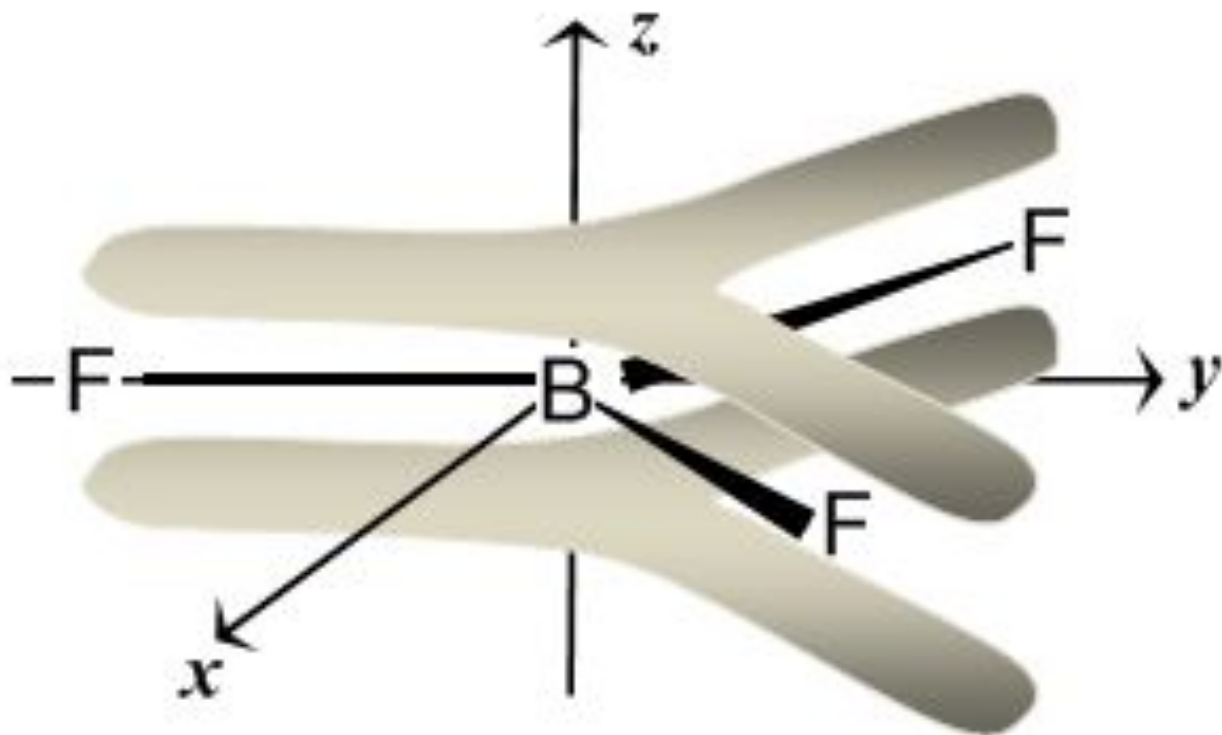


Возможна sp^2 – гибридная и мы должны получить плоскую молекулу, например, BF_3 или BH_3 . Опять **s- электрон промотируется** на свободную **2p – орбиталь**. При этом понижается межэлектронное отталкивание и увеличиваются валентные возможности атома – число электронов способных принимать участие в связях.

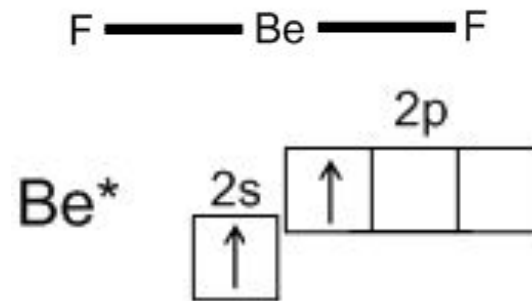
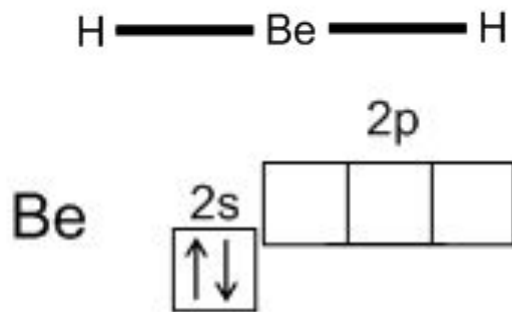


Но BH_3 отличается от BF_3 принципиально. В BH_3 валентная $2p_z$ – орбиталь В остаётся пустой. Она ориентирована перпендикулярно плоскости молекулы.

В молекуле же BF_3 наоборот, $2p_z$ – орбиталь В объединяется с группой из 3-х $2p_z$ – орбиталей 3-х атомов фтора все они параллельны плоскости молекулы



Молекулы BeH_2 и BeF_2 : в них возможна sp – гибридизация.



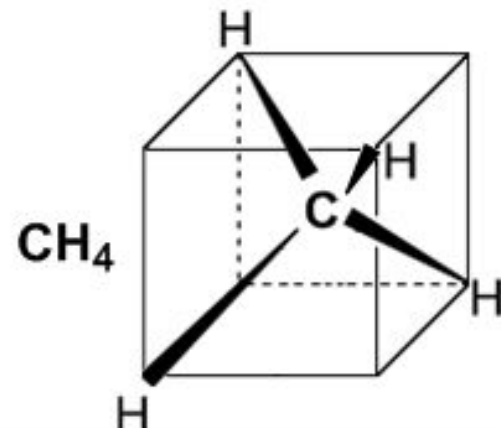
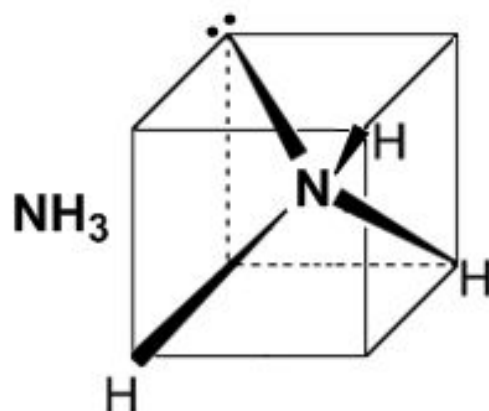
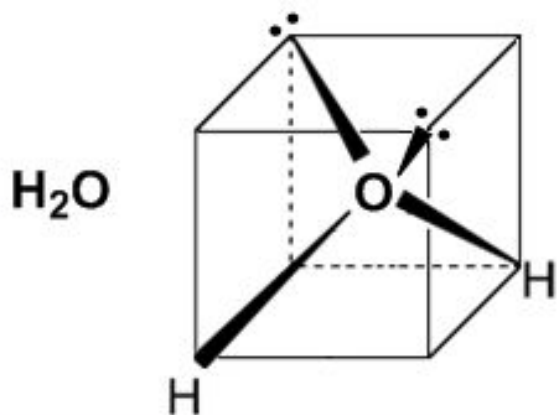
Когда же происходит **гибридизация**? Ответ: **когда атом вступает в химическую связь**. Тогда энергия образования химических связей превосходит энергию промотирования **s-электрона** на свободную **p – орбиталь** и суммарный процесс выгоден энергетически.

Для объяснения величин углов между связями в молекулах существует ещё одна простая модель, которая основана на рассмотрении отталкивания между электронами.

1) Каждый атом образует связи до тех пор, пока не заполнит свои валентные орбитали электронами до конфигурации соответствующего инертного газа.

2) Эти электроны объединяются в пары (с противоположным спином).

3) Молекула принимает такую геометрическую структуру, при которой такие электроны почти максимально удалены друг от друга.

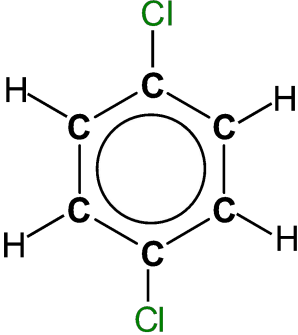
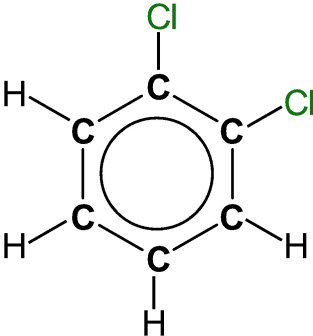
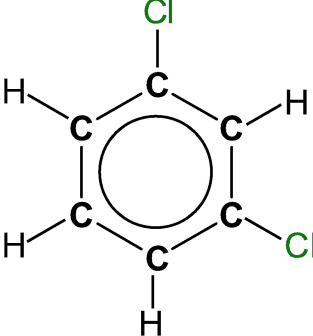


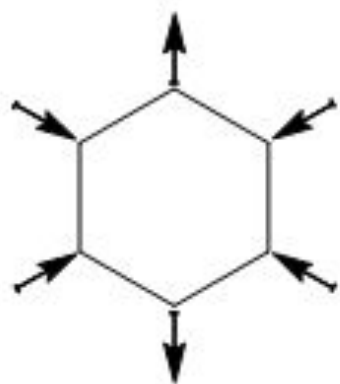
Вспомним, что если ковалентная связь образована между **2-мя атомами разных элементов**, то она является **гетерополярной**, т. е. **имеет дипольный момент**.

Очевидно, что форма молекулы имеет решающее значение для определения **суммарного дипольного момента молекулы**. Если молекулы обладают дипольными моментами, то между ними появляются сильные межмолекулярные взаимодействия, от которых зависит:

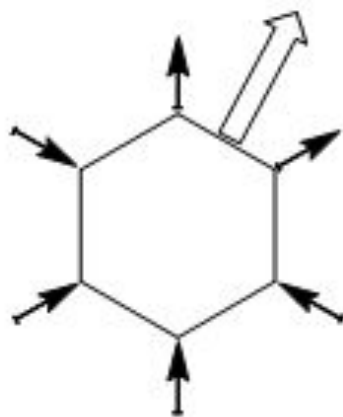
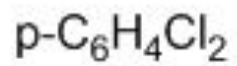
- 1) насколько близко могут подойти две молекулы друг к другу;
- 2) их взаимная ориентация и
- 3) энергия, которую необходимо затратить, чтобы снова отделить эти молекулы друг от друга. Ясно, что эти свойства находят отражение в таких свойствах, как **температуры кипения и температуры плавления**.

Влияние геометрического строения молекулы на дипольный момент

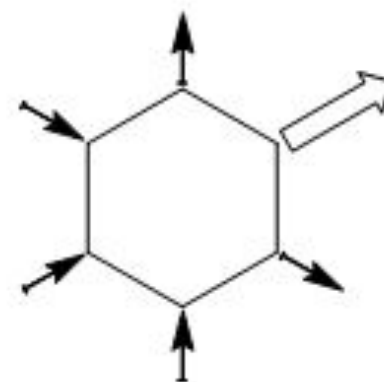
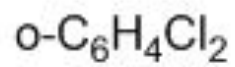
Соединение	Молекулярная формула	Структура молекулы	Дипольный момент, D T _{кип} , °C
<i>пара</i> - дихлорбензол	C ₆ H ₄ Cl ₂		$\mu = 0.00$ T _{кип} = 173.9°C T _{пл} = 52.8°C
<i>орто</i> - дихлорбензол	C ₆ H ₄ Cl ₂		$\mu = 1.49$ T _{кип} = 172 °C T _{пл} = -24°C
<i>мета</i> - дихлорбензол	C ₆ H ₄ Cl ₂		$\mu = 2.27$ T _{кип} = 180.4 °C T _{пл} = -17.6°C



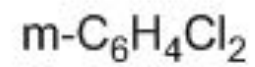
$$\mu = 0.0 \text{ D}$$



$$\mu = 2.27 \text{ D}$$



$$\mu = 1.49 \text{ D}$$



Как же определить, на каком из атомов, образующих связь какой избыточный заряд находится? Для этого служит **шкала электроотрицательностей**. **Электроотрицательность χ** – это характеристика элемента, учитывающая его способность оттягивать на себя обобществлённую электронную пару. Это величины относительные.

Условно электроотрицательность **F** принята равной **4** – это максимальное значение χ . **F** – самый электроотрицательный элемент, у всех остальных элементов χ меньше. Чем больше разность электроотрицательностей двух атомов, образующих связь, тем большим разделением заряда сопровождается её образование, т.е. тем более полярная связь образуется, тем больше дипольный момент связи.

Степень смещения заряда удобнее всего измерять с помощью величины δ :

$$\delta = \frac{\mu}{r_0 q_e}$$

где r_o – длина связи, q_e – заряд электрона. Эта гипотетическая величина δ представляет собой некоторую часть заряда электрона. Она такова, что если бы на одном атоме находился заряд $+\delta$, а на другом $-\delta$, дипольный момент молекулы был бы равен экспериментальному значению μ .

Пример. Вычислить разность относительных электроотрицательностей атомов для связей **H – O** или **Mg – O** в соединении **Mg(OH)₂** и определить, 1) какая из связей **H – O** или **Mg – O** характеризуется в соединении большей степенью ионности; 2) каков характер диссоциации этих молекул в водном растворе?

По данным таблицы находим:

$$\Delta\chi_{MgO} = 3.5 - 1.2 = 2.3 ; \quad \Delta\chi_{OH} = 3.5 - 2.1 = 1.4$$

Таким образом, 1) связь **Mg – O** более полярна, т.е. характеризуется большей степенью ионности и

2) диссоциация связи на ионы в водном растворе осуществляется **по наиболее ионной связи**, в соответствии со схемой:



ДОНОРНО - АКЦЕПТОРНЫЕ СВЯЗИ

Независимо от степени ионности ковалентные связи образуются только при сближении двух атомов, у каждого из которых имеется орбиталь только с одним электроном. **Химики называют такую орбиталь наполовину заполненной**, так как на каждой орбитали, будь то атомная или молекулярная орбиталь, могут разместиться **два электрона**.

Ранее было отмечено, что даже если все наполовину заполненные валентные орбитали атома уже заняты в связях, образовавшаяся молекула все еще может быть **реакционноспособной** при условии, что у нее имеются **другие, пустые валентные орбитали**.

Мы уже видели такие примеры: CH_2 , который вступает в реакцию едва ли не при первом же столкновении; BH_3 , реакционная способность которого такова, что до сих пор спектроскописты не могут его исследовать, и BeF_2 , получить который возможно в газовой фазе только при высоких температурах, тогда как в твердом состоянии между группами BeF_2 возникают прочные химические связи. Связи, образованные молекулами, которые включают атомы с незаполненными валентными орбиталями, в химии играют большую роль. Мы начнем исследование этих связей с BH_3 , и его фторного аналога BF_3 .

а) BF_3 и BH_3 : пустые валентные орбитали

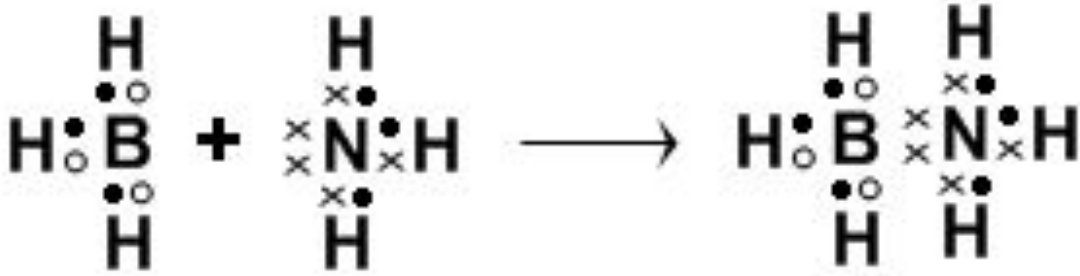
Ранее мы уже рассмотрели природу связи в BF_3 и в предполагаемой молекуле BH_3 . Согласно представлению метода ячеек, в каждой молекуле имеются три $sp^2(\sigma)$ -связи. В такую связь каждый из двух связанных атомов отдает по одному электрону, которые и составляют связывающие электронные пары. При этом у бора ещё осталась незанятая p_z – орбиталь.

В обоих случаях возможно дальнейшее понижение энергии, если только электроны смогут занять эту p_z – орбиталь, так как в этом случае они оказались бы вблизи положительного заряда на ядре бора. В какой-то степени именно так располагаются $2p_z$ -электроны трех атомов фтора в молекуле BF_3 , чем и объясняется относительная устойчивость BF_3 по сравнению с BH_3 . Тем не менее $2p_z$ – орбиталь недостаточно эффективно участвует в связи. Атом бора охотно вступил бы и в четвертую связь, но у него нет орбитали с одним электроном, необходимой для образования нормальной ковалентной связи.

Нужна другая молекула, такая, которая могла бы поделиться своими валентными электронами. Такой молекулой является, например, молекула **аммиака**.

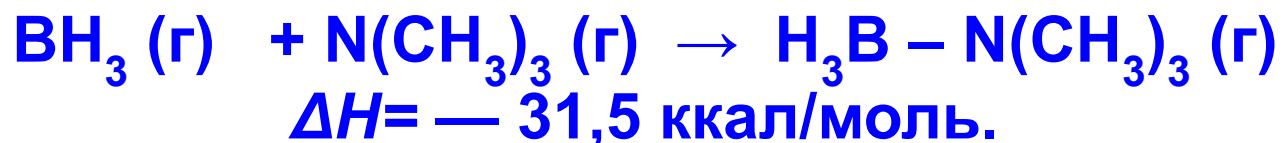
После образования трех связей с атомами водорода у азота на валентной орбитали остается еще одна пара электронов. Эта пара электронов называется *неподеленной*, или *несвязывающей* парой. С позволения атома **азота** молекула аммиака может передать ее молекуле **BH_3** , на незаполненную валентную орбиталь атома бора с тем, чтобы пользоваться ею **сообща**.

Как это обычно и происходит при образовании химической связи, атом **N** не совсем теряет электроны, которые он пожертвовал **молекуле гидрида бора**; скорее они движутся так, чтобы одновременно находиться и вблизи **ядра азота**, и вблизи **ядра бора**. Эта ситуация изображена ниже с помощью электронов-точек:



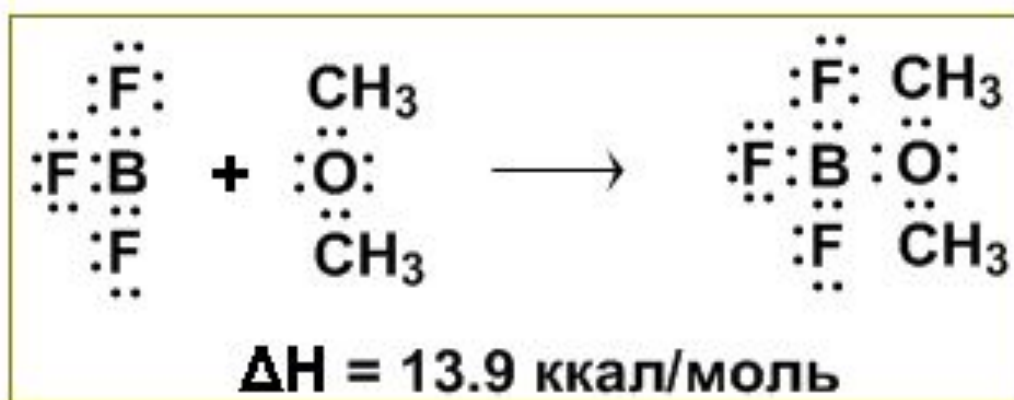
Мы видим, что **бор**, который имеет незанятую валентную орбиталь, действует как **акцептор электронов**, а атом азота, у которого есть неиспользованная пара валентных электронов, является **донором электронов**. Образованная таким образом связь называется **донорно-акцепторной** {некоторые химики называют её «**дативной связью**»}.

Свойства некоторых соединений BH_3 , с донорно-акцепторными связями достаточно хорошо изучены, хотя сам BH_3 еще не получен. Так, например, была измерена энергия связи BH_3 с триметиламином $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ — это соединение, подобное аммиаку; оказалось, она равна **31,5** ккал/моль.

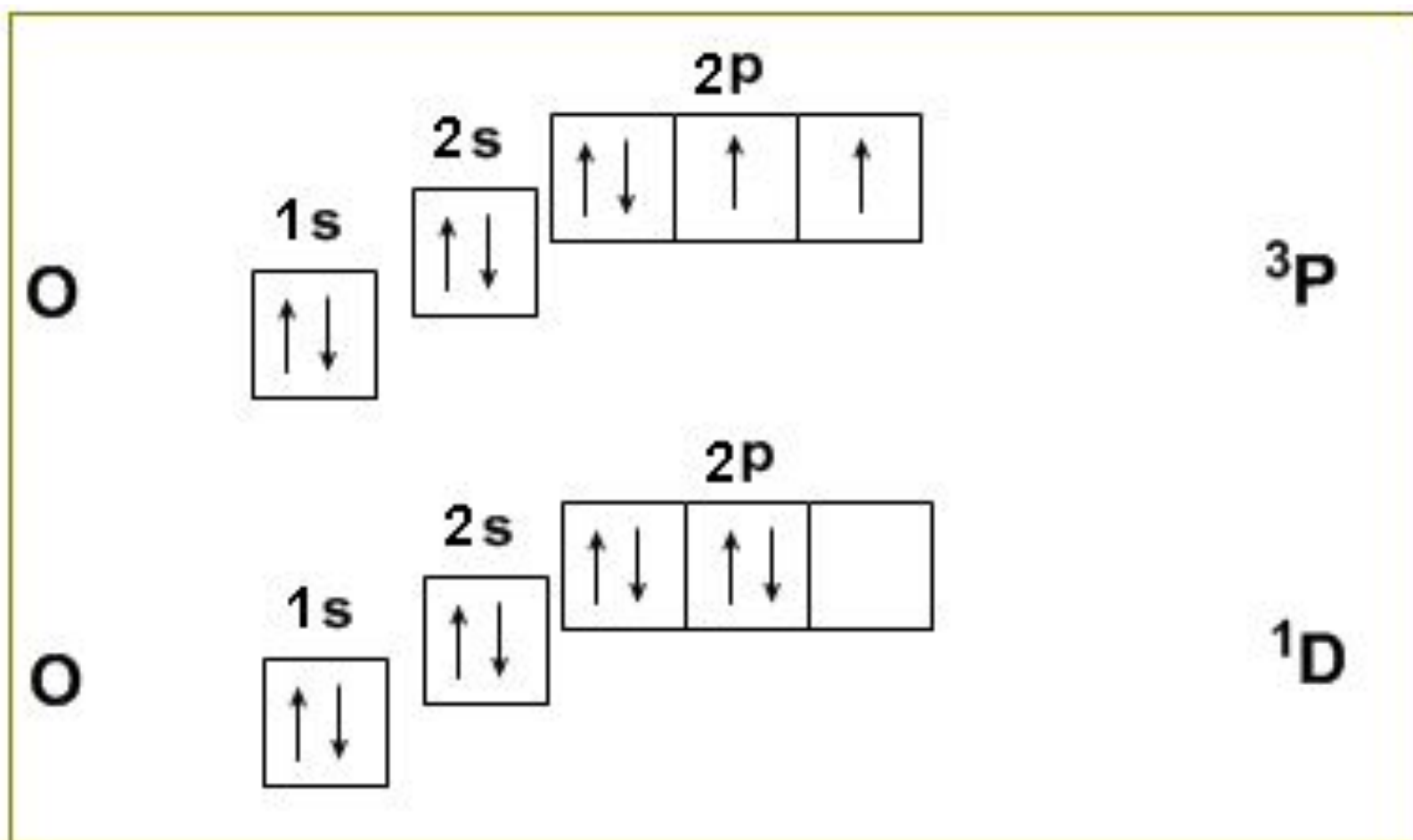


В этом случае энергия электронной *донорно-акцепторной* связи — величина того же порядка, что и энергия *ковалентной связи*; например, связи в двухатомных молекулах щелочных металлов с энергиями в пределах **10—25** ккал/моль и связи в молекулах F_2 и I_2 (приблизительно **36** ккал/моль).

Соединения кислорода также могут выступать в роли донора электронов. Рассмотрим, например, реакцию между BF_3 и диметиловым эфиром CH_3OCH_3 . Способность к образованию донорно – акцепторной связи можно показать в методе электронов точек.



Атом кислорода в роли акцепторов электронов.
 $\text{O} (^3\text{P})$ и $\text{O} (^1\text{D})$





хлорид - ион



Гипохлорит - ион



Хлорит - ион



Хлорат - ион



Перхлорат - ион

