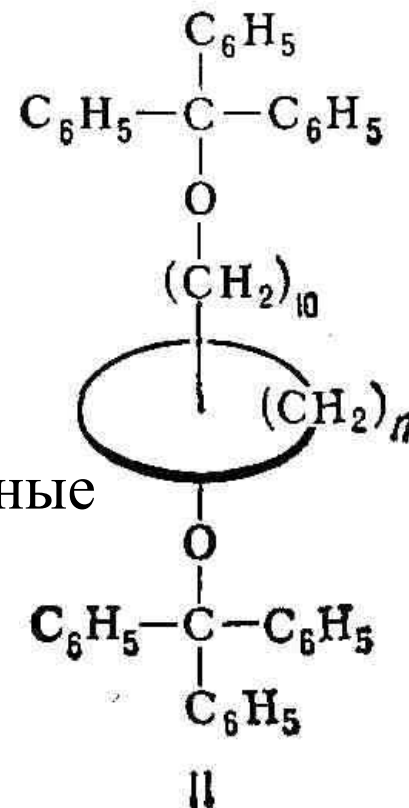
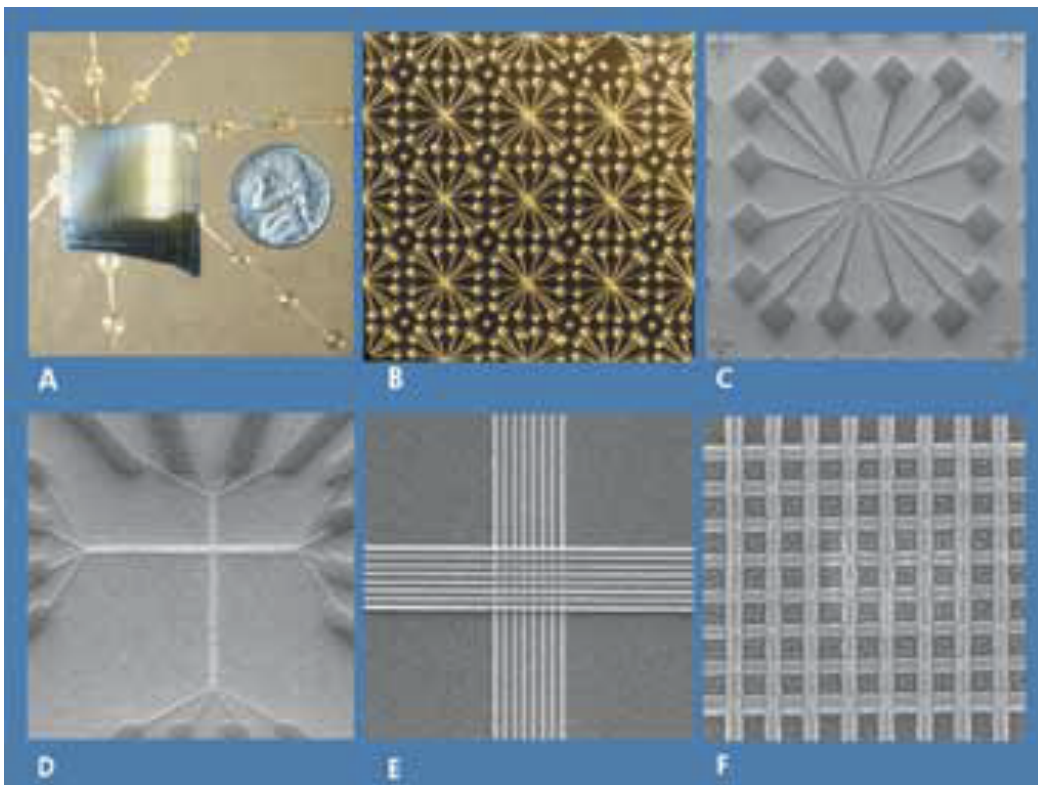
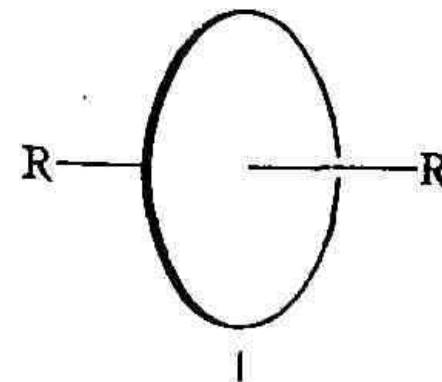
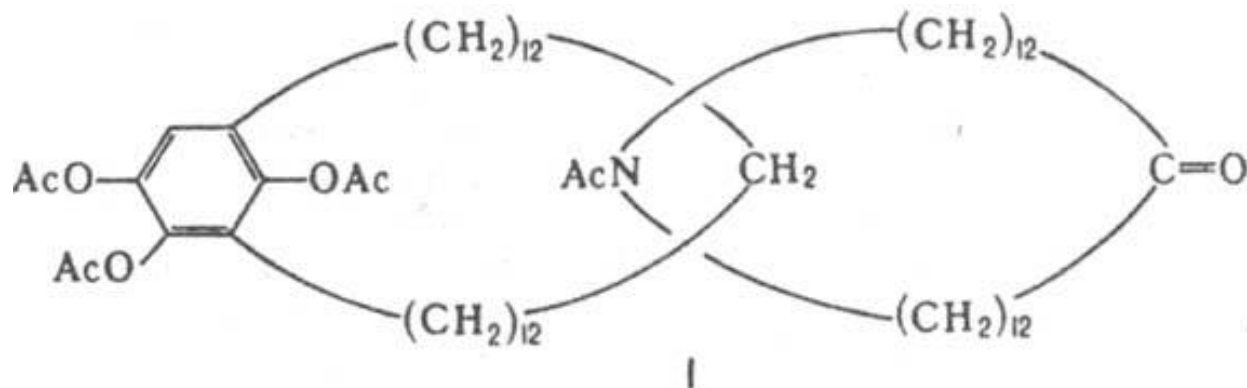


Модели химической связи

В состоянии одноатомного газа стабильны инертные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe. Свободные атомы других элементов обычно стремятся образовать молекулы. Причина - стремление к минимуму энергии. Образование более стабильной системы при сближении одинаковых или различных атомов – химическая связь.

*«Неорганическая химия» (под. ред. акад. Ю.Д.Третьякова), т.1
Ю.Д.Третьяков, А.В.Шевельков – материалы лекций*

Соединения «без» химической связи



Катенаны
Ротаксаны

Молекулярные
триггеры



Разумеется, химическая связь в катенанах и ротаксанах есть, как минимум, в кольцах и / или роторе. Но само название происходит из – за того, что взаимодействие между частями таких «составных» молекул является очень слабым.

Общие положения

Химическая связь – это совокупность сил, удерживающих вместе два или несколько атомов или ионов.

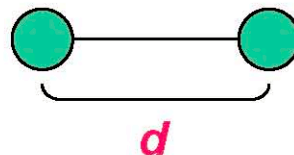
Химическая связь – это результат одновременного действия притяжения и отталкивания сближающихся атомов

Притяжение – а) электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными ионами или частичными (эффективными) зарядами, б) электронное взаимодействие с образованием связывающих орбиталей, в) дисперсионные (дипольные) силы.

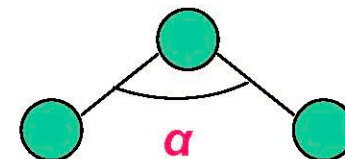
Отталкивание – а) электростатическое взаимодействие одноименно заряженных ионов или частичных зарядов, б) электронное взаимодействие замкнутых оболочек, в) электростатическое отталкивание сблизившихся ядер.

Параметры химической связи

1. Длина связи



2. Валентный угол



3. Энергия связи $E = -D$

4. Распределение e^- -плотности

Оптимальная длина связи и потенциальная энергия молекулы

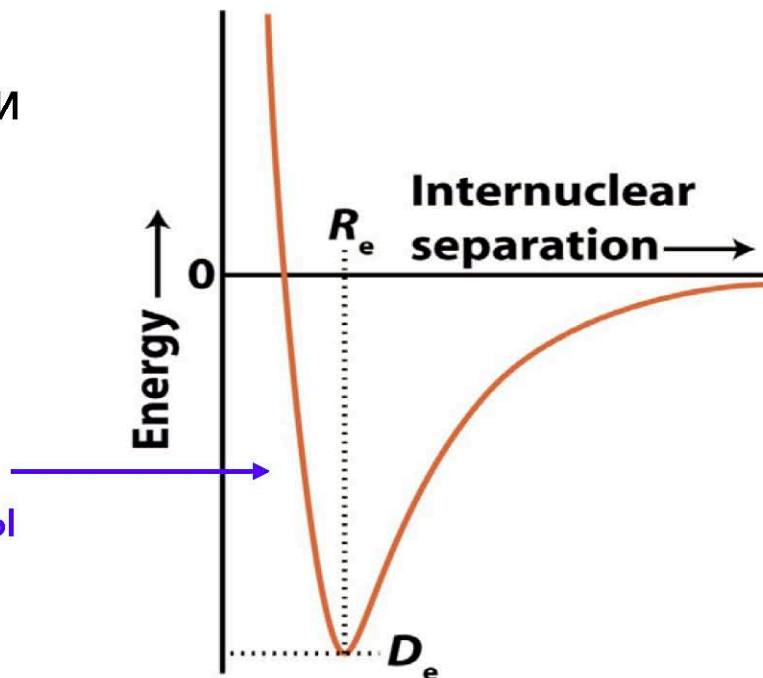


Figure 2-5
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Силы, объединяющие атомы в молекулы

1. Электростатические взаимодействия:

взаимодействия зарядов

2. Ковалентные взаимодействия:

перераспределение электронной плотности

3. Дипольное взаимодействие:

ван-дер-ваальсовы силы

1	—————>	Ионная связь
2	—————>	Ковалентная связь
3	—————>	Ван-дер-ваальсова связь



Приведенная классификация, разумеется, является упрощенной. Многие связи в реальных соединениях не являются «чистыми». Многие ионные связи имеют «вклад» ковалентности, водородная связь может быть заподозрена в использовании донорно – акцепторных взаимодействий, вандер – ваальсовых взаимодействий много разных типов, металлическая связь чем – то сильно похожа на ионную, но имеет свои особенности, многоцентровые многоэлектронные связи вообще не вполне вписываются в термин «ковалентная связь»...

Распределение электронной плотности

Химическая связь характеризуется распределением электронной плотности вблизи ядер, образующих молекулу

Распределение электронной плотности описывается уравнением Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H} = (\hbar^2/8\pi^2m) \cdot (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$$

Оператор Гамильтона (гамильтониан)

Решить уравнение Шредингера – найти Ψ и значение её E

Точное решение существует только для H_2^+

Для более сложных систем – выбор приближений

Ковалентная связь

Методы описания ковалентной связи:

МВС

ММО

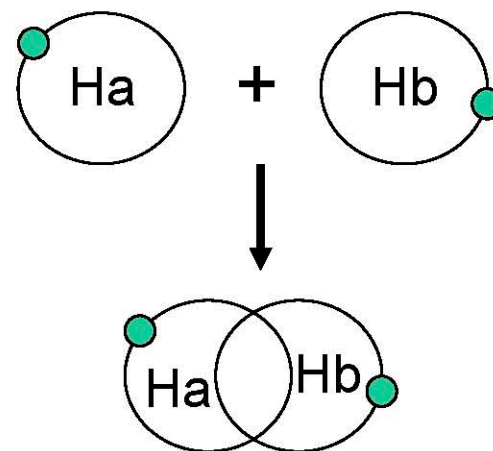


Метод валентной связи (Льюис, Полинг, Лондон, Гайтлер, Слэйтер)

Общий подход:

Волновая функция электронной пары есть наложение волновых функций отдельных фрагментов

$$\Psi_{\text{H}_2} = \underbrace{\varphi_{\text{Ha}}(1) \cdot \varphi_{\text{Hb}}(2)}_{\text{индивидуальные}} + \underbrace{\varphi_{\text{Ha}}(2) \cdot \varphi_{\text{Hb}}(1)}_{\text{взаимодействие}}$$

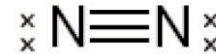


Концепция Льюиса

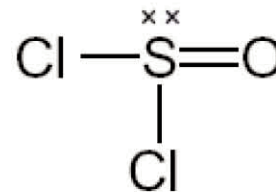
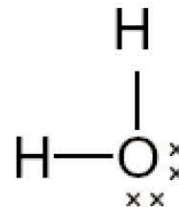
Согласно Льюису:

Ковалентная связь образуется, если два соседних атома имеют общую электронную пару

A–B	1 электронная пара	одинарная связь
A=B	2 электронные пары	двойная связь
A≡B	3 электронные пары	тройная связь



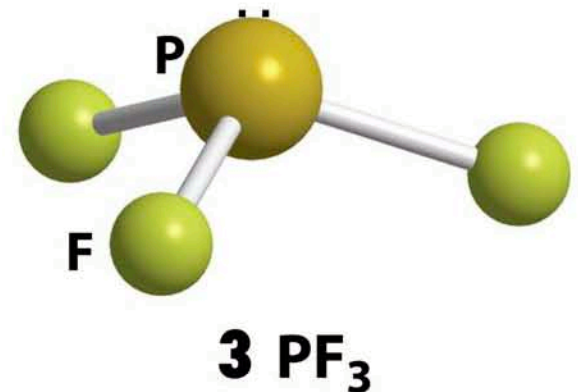
Графическое представление:
структуры Льюиса



Концепция Льюиса

Правило октета:

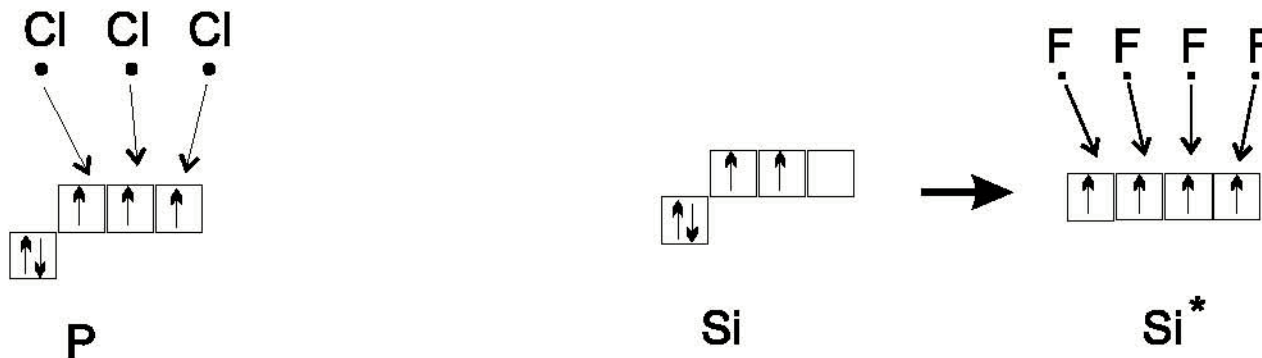
Каждый атом объединяет электроны с соседними атомами, стремясь к достижению **8-электронной** валентной конфигурации



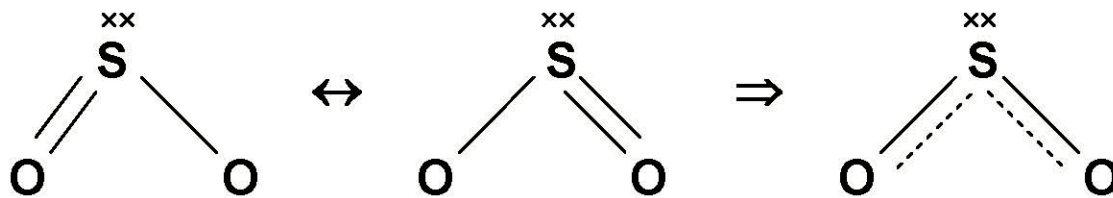
Structure 2-9
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by G. F. Shriver, F. W. A. Cotton, L. E. Organo, J. F. Basile, M. T. Wells and F. A. Cotton

Насыщаемость связи:

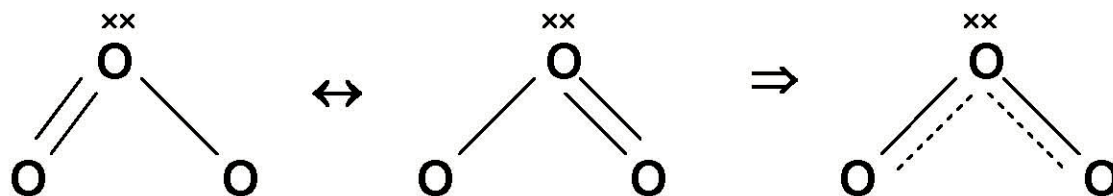
Поделенные электронные пары образуются до тех пор, пока не реализуется **октет**



Резонанс

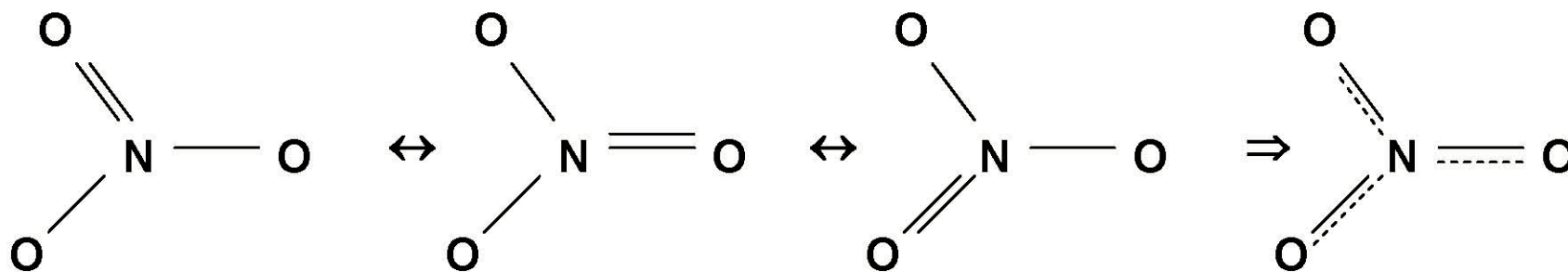


Всегда ли верна
схема Льюиса ?



Примеры:
 SO_2 , O_3 , NO_3^-

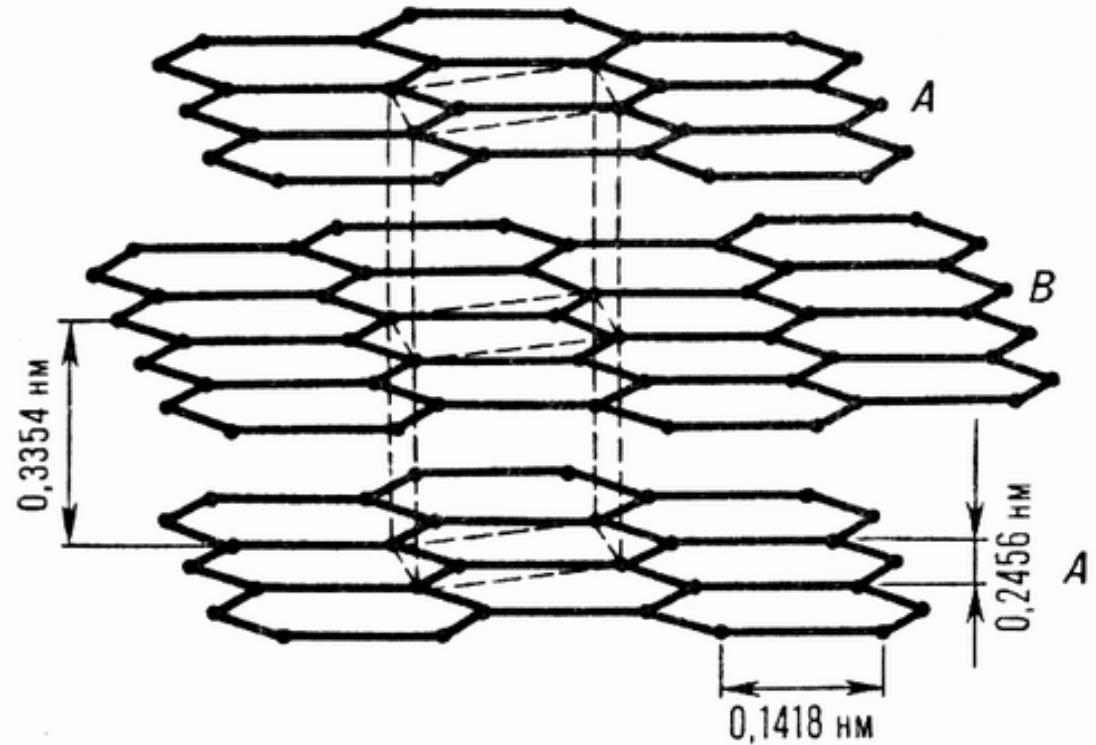
Наименьшая энергия !





Образование ковалентной связи за счет «обобществления» электронной пары восходит к фундаментальным квантовохимическим ограничениям (Принципу Паули), согласно которому два и более тождественных фермиона (частицы с нецелочисленным спином) не могут одновременно находиться в одном и том же квантовом состоянии. Из этого следует, что если спин различается, то такая электронная пара может находиться в одном и том же месте пространства. Таким образом, электронная пара может электростатически связывать два атома, формируя двухцентровую двухэлектронную классическую ковалентную связь. Но никто не запрещает, например, электронной паре связывать три атома (трехцентровая двухэлектронная «банановая» связь в диборане).

Нобелевская премия 2010 г.



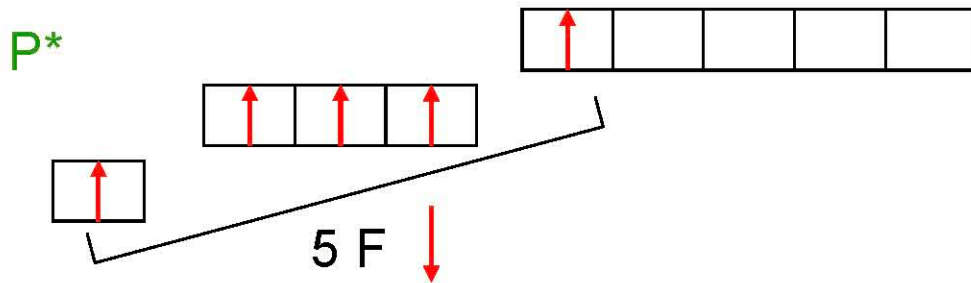
Нано материал. р.м.г
Костюк Нина

Графит - Графен

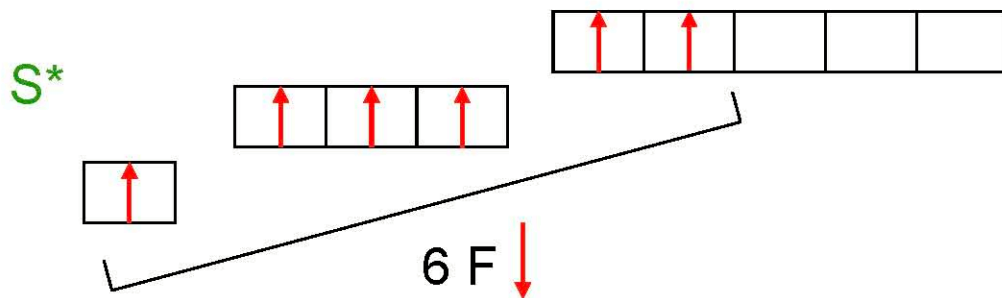


Гипервалентность

Молекулы, для образования которых недостаточно валентных орбиталей центрального атома, называются гипервалентными.



PF_5
 sp^3d
тригональная
бипирамида



SF_6
 sp^3d^2
октаэдр



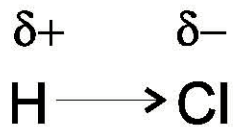
Введение «гипервалентности», скорее, является не развитием и совершенствованием понятия «ковалентная связь», а напротив, жалкой попыткой оправдать ее существование. Это спасительный (и то далеко не для всех случаев) трюк, чтобы оставаться в концепции «ковалентной связи».

Поляризуемость связи

Когда химическая связь образуется между элементами с разной электроотрицательностью, электронная плотность между атомами смещена в сторону более **электроотрицательного** атома.

Такая связь называется **полярной**.

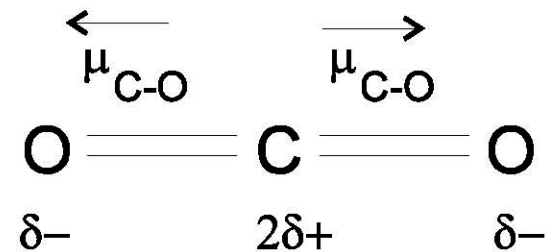
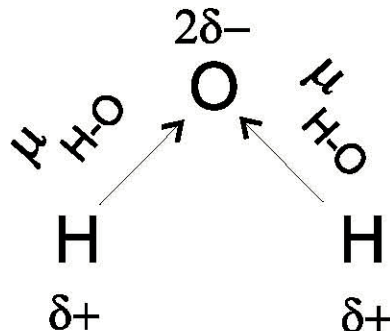
Перераспределение электронной плотности приводит к возникновению **частичных зарядов** на атомах

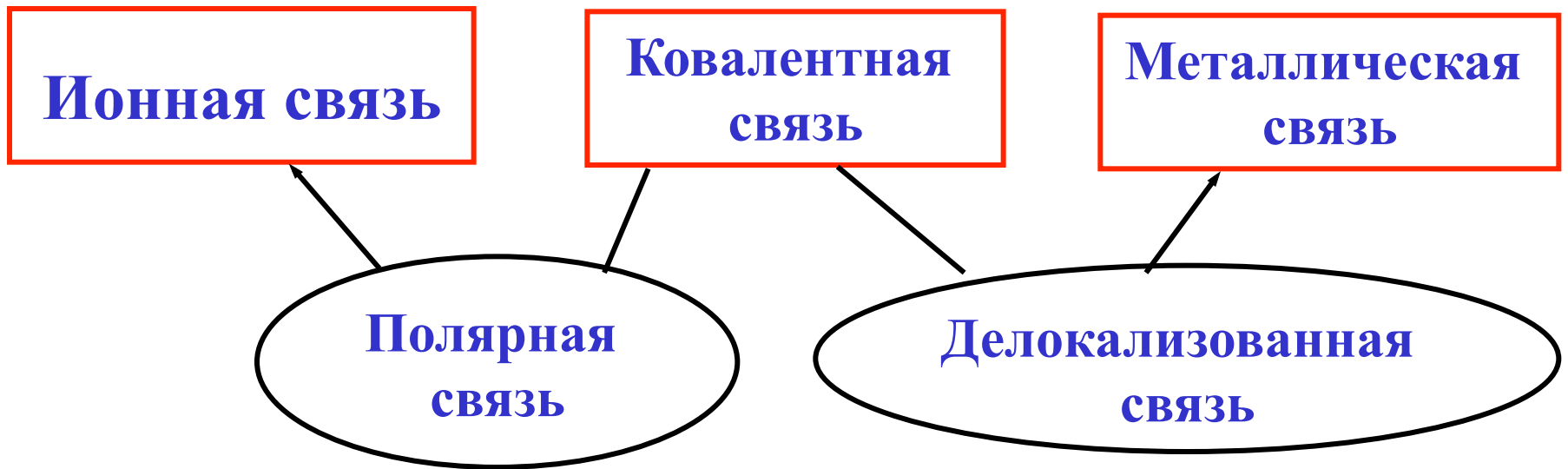


$$\mu_{\text{H-Cl}}$$

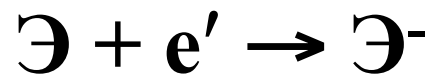
$$\delta = 0.18$$

$$D > 0$$





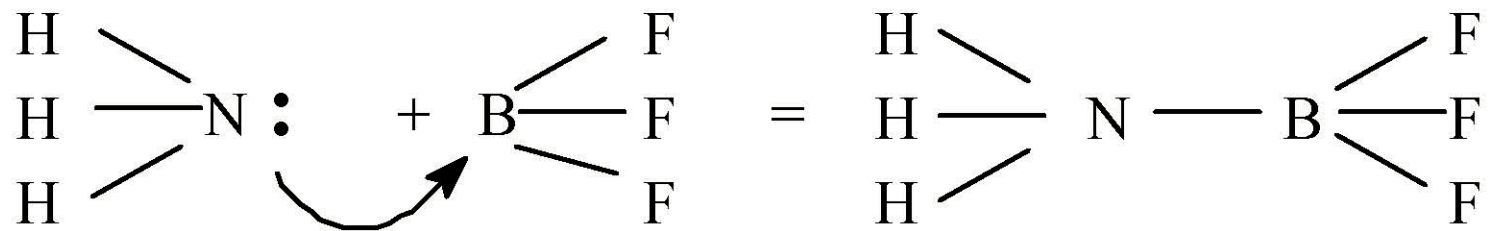
I_1 (эВ, кДж/моль)



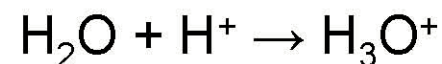
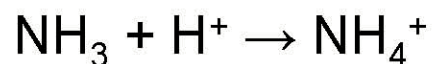
E (кДж/моль)

Донорно-акцепторное взаимодействие

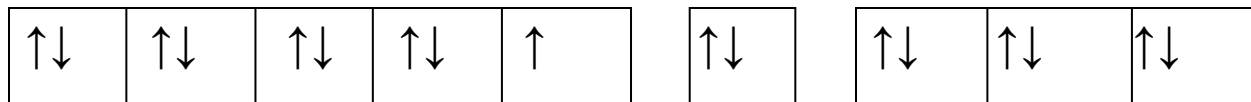
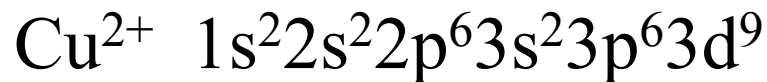
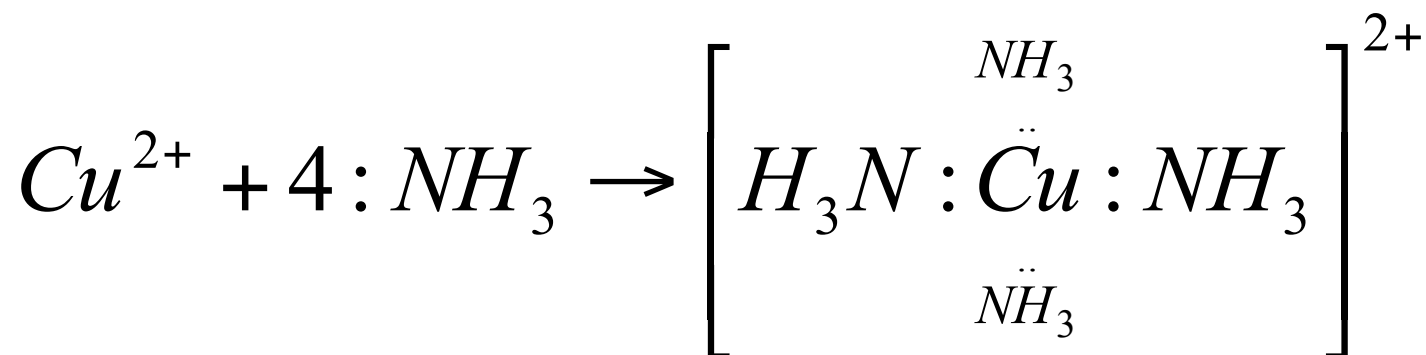
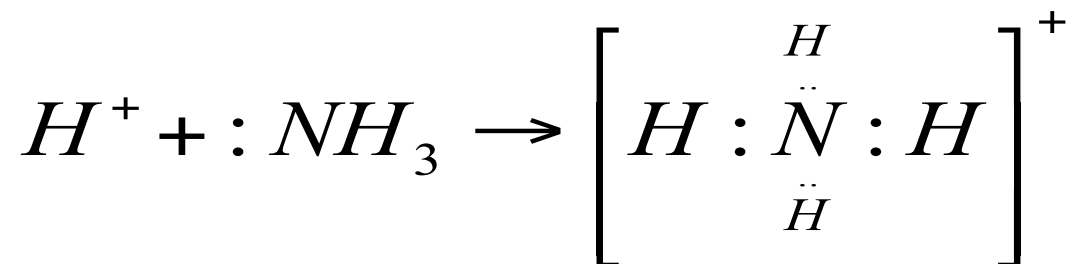
Донорно-акцепторным называется взаимодействие неподеленной электронной пары атома одной молекулы со свободной орбиталью атома другой молекулы.



донор предоставляет электронную пару,
акцептор – свободную орбиталь



Донорно-акцепторная связь





Термин «донорно – акцепторная связь» выражает лишь способ ее формирования, который возможен лишь для определенных комбинаций химических элементов. В целом, невозможно найти ее отличий от обычной ковалентной связи.

Недостатки МВС

1. Не рассматривается связь, образованная другим числом электронов



2. Нельзя объяснить магнитные свойства молекул



3. Нельзя предсказать и объяснить спектральные свойства молекул



4. Нельзя правильно интерпретировать гипервалентные соединения



Метод молекулярных орбиталей (ММО)

(Малликен, Хунд, Хюккель, Хоффман)

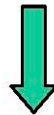
Основные положения:

орбитальная аппроксимация, линейная комбинация

1. Орбитальная аппроксимация

$$\Psi = \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot \varphi_3 \cdots \varphi_N$$

Волновая функция N-электронной системы есть продукт N одноэлектронных волновых функций



Каждый электрон движется в поле остальных электронов и всех ядер (распространение квантовомеханических законов на молекулу в целом)

МО-ЛКАО

2. Молекулярная орбиталь есть линейная комбинация атомных орбиталей (МО-ЛКАО)

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

Для любой молекулы число МО равно числу всех АО

$(c_i)^2$ – мера участия i -ой АО в данной МО

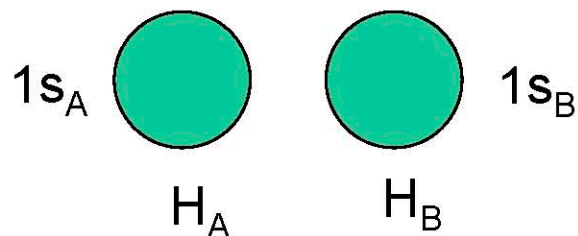
$|\varphi_i|^2$ – вероятность распределения электрона i -го атома в молекуле

Связывающие и разрыхляющие МО

Для молекулы H_2

1) $c_A^2 + c_B^2 = 1$; $c_A = c_B = 1$

$\Psi_+ = \varphi_A + \varphi_B$ *связывающая МО*



2) $c_A^2 + c_B^2 = 1$; $c_A = 1; c_B = -1$

$\Psi_- = \varphi_A - \varphi_B$ *разрыхляющая МО*

Связывание: положительное перекрывание АО
конструктивная интерференция

Разрыхление: отрицательное перекрывание АО
деструктивная интерференция

Диаграмма МО молекулы H₂

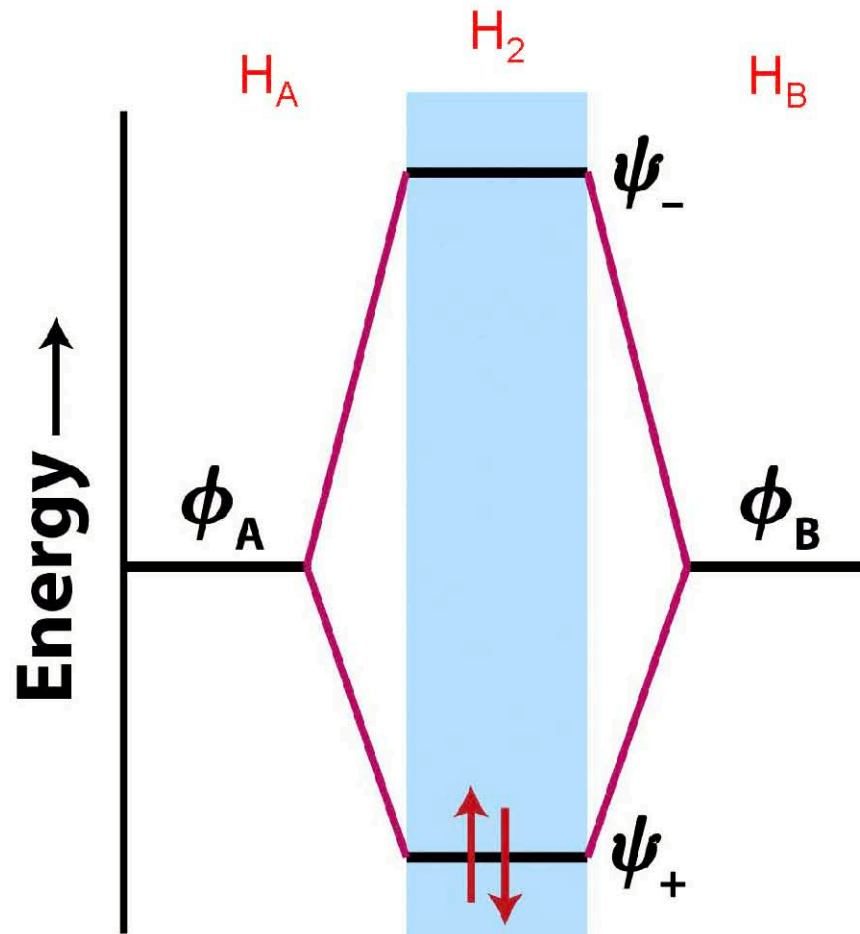
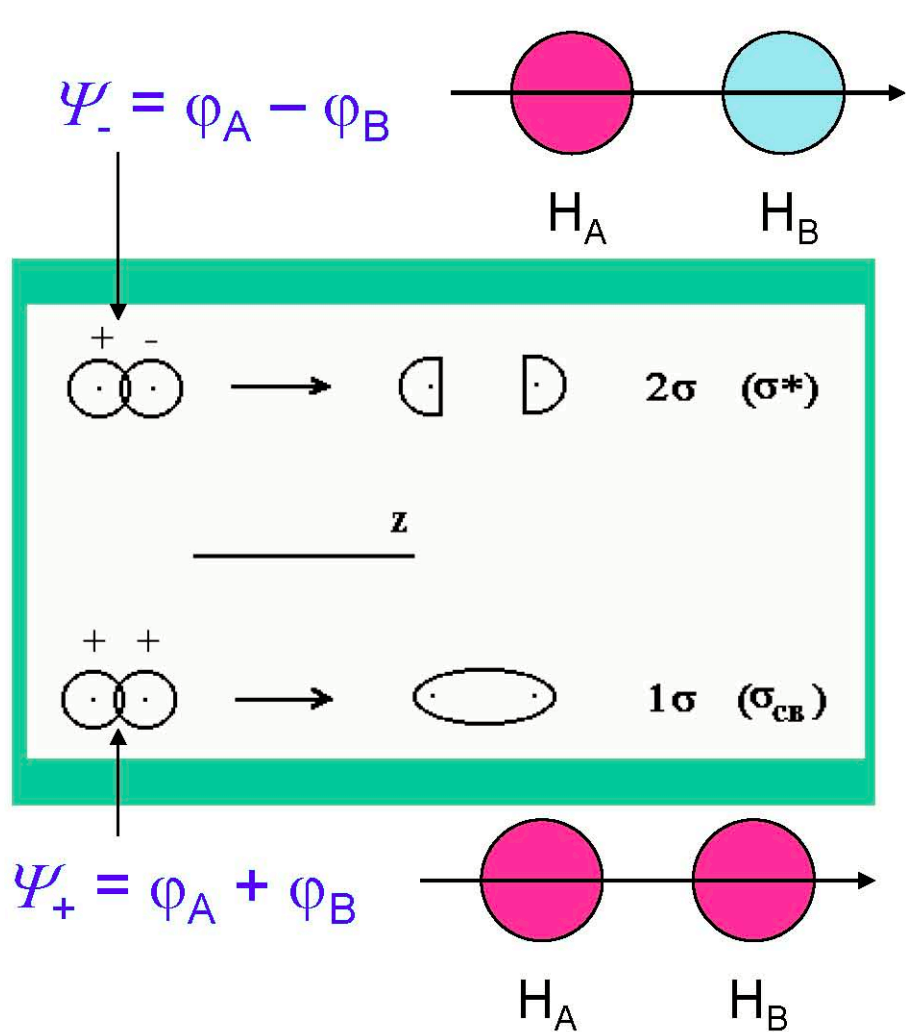


Figure 2-12
 Shriver & Atkins *Inorganic Chemistry, Fourth Edition*
 © 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M. T. Weller, and F.A. Armstrong

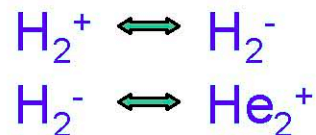
$$\text{K.C.} = (n_b - n_a)/2; \quad = 1 (\text{H}_2)$$

МО молекул и ионов 1го периода

Используются правило Хунда и принцип Паули

	H_2^+	H_2	H_2^-	\uparrow E	He_2^+	He_2
$2\sigma (\sigma^*)$	—	—	\uparrow		\uparrow	$\uparrow\downarrow$
$1\sigma (\sigma_{св})$	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
К.С.	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$	0
d, Å	1.06	0.74	1.12		1.08	--
E, кДж/моль	255	435	142		230	--

1. Эффект разрыхления
2. Эффект заряда



Образование σ и π СВЯЗИ

(С учетом взаимодействия s и p атомных орбиталей)

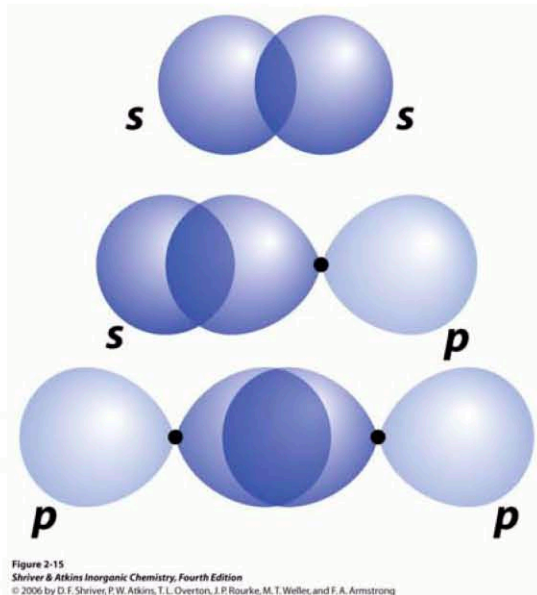


Figure 2-15
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Перекрывание АО
с образованием



σ СВЯЗИ

π СВЯЗЬ

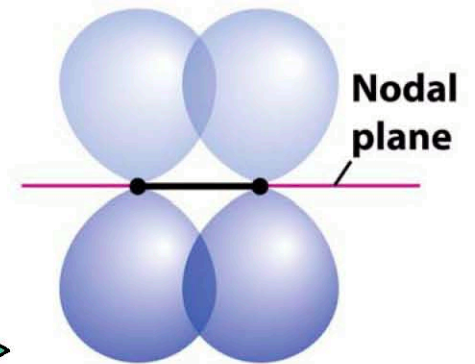
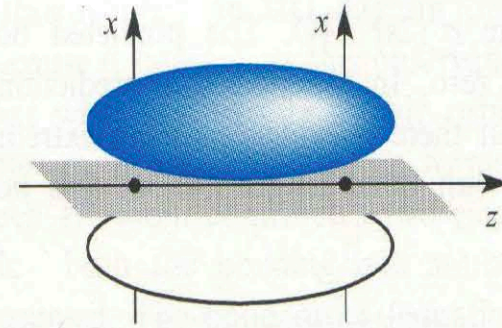
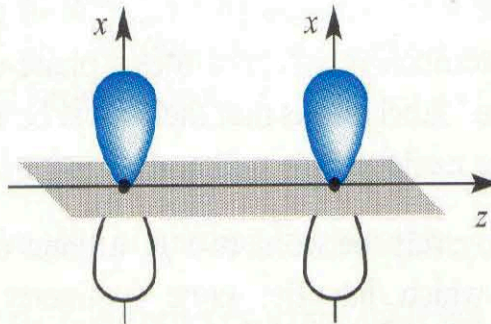


Figure 2-16
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Схема образования
связывающей π МО в
результате перекрывания
двух p АО



МО молекулы F₂

Только валентные орбитали !

F₂ 2 атома F (2s²2p⁵)

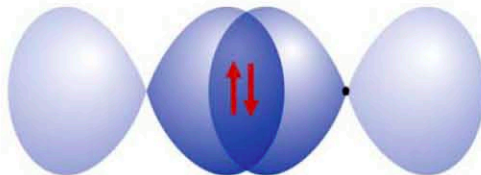
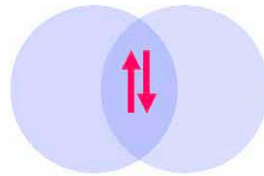


Figure 2-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by O.U. Wilson, R.W. Atkins, T.J. Chivers, L.F. Faulkner, M.T. Hubbard and F.A. Cotton

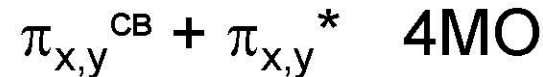
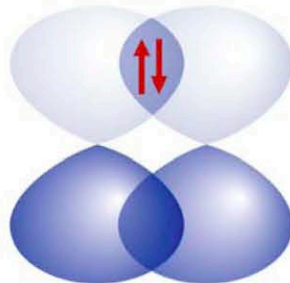
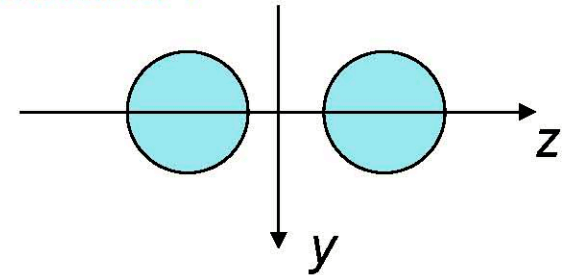


Figure 2-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by O.U. Wilson, R.W. Atkins, T.J. Chivers, L.F. Faulkner, M.T. Hubbard and F.A. Cotton



2MO

2MO

4MO

Всего 8 MO, 14 e⁻

Диаграмма МО молекулы F₂

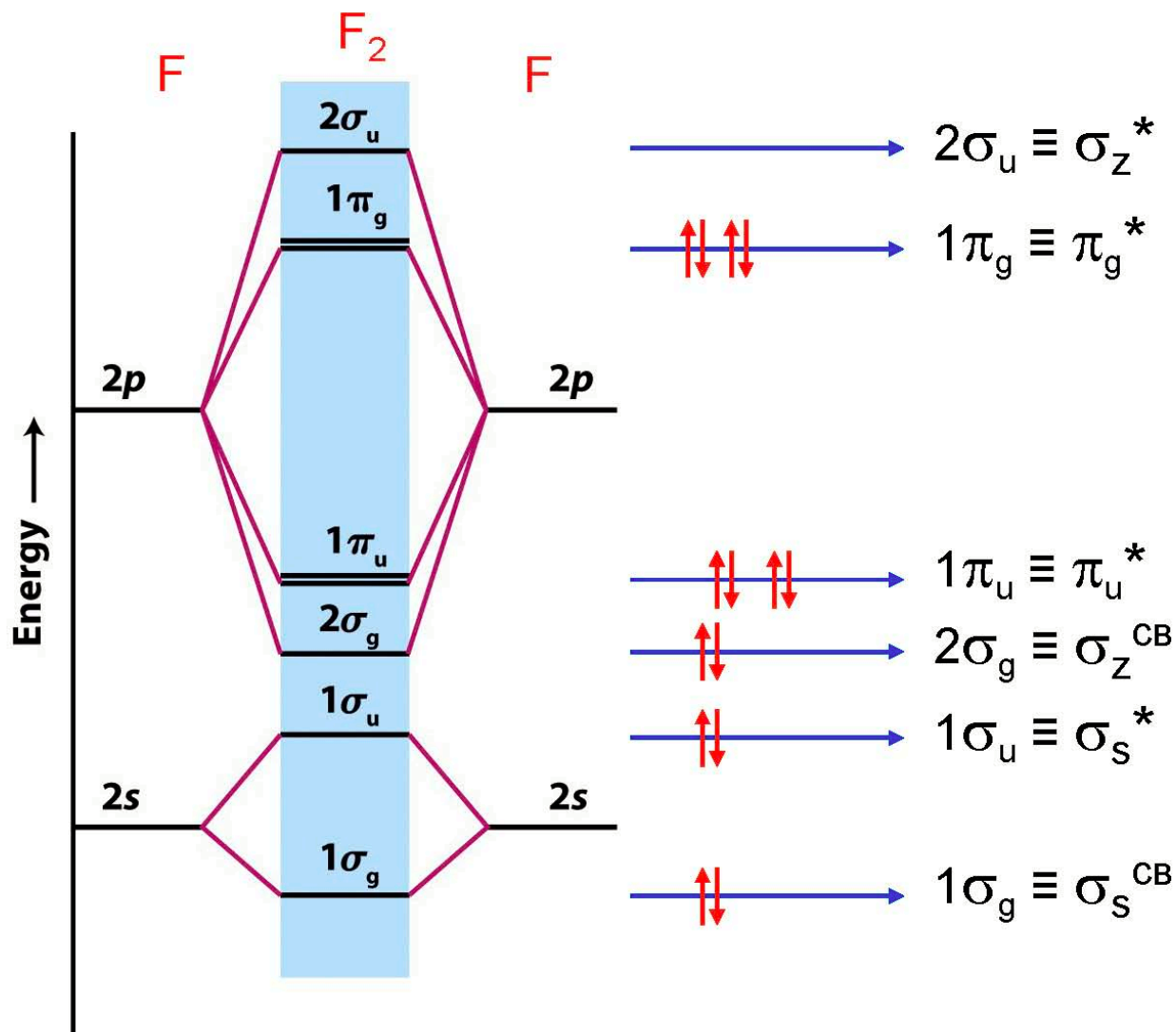


Figure 2-14

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Сравнение диаграмм МО F_2 и N_2

F_2

N_2

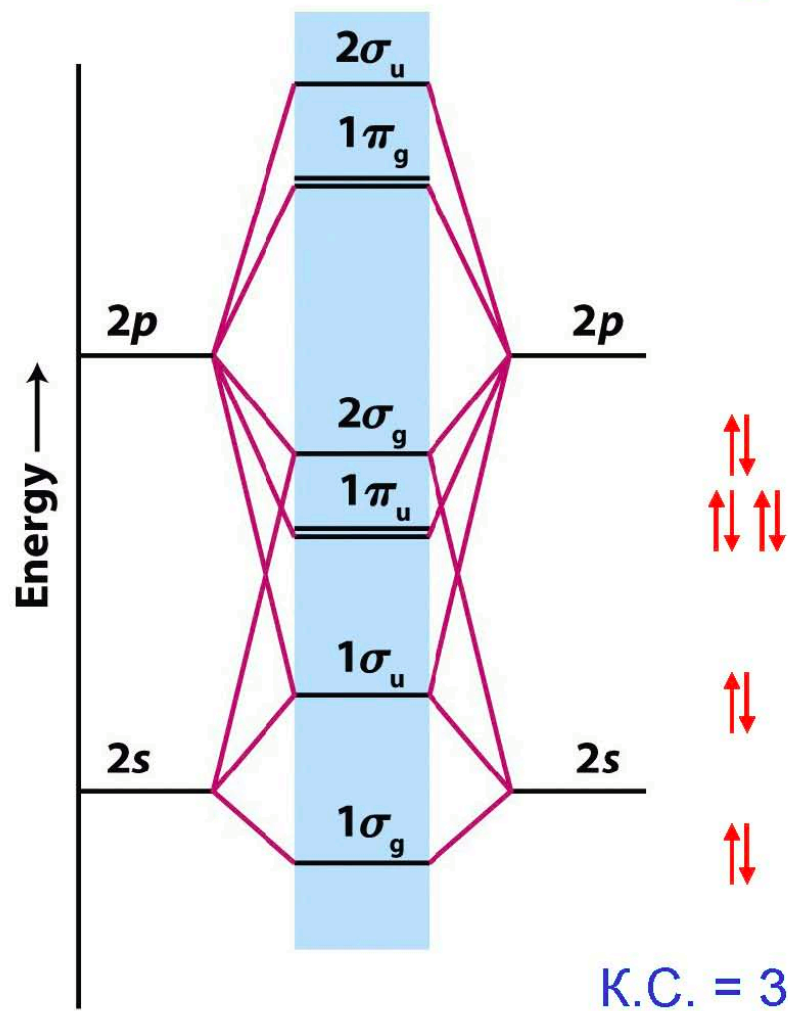
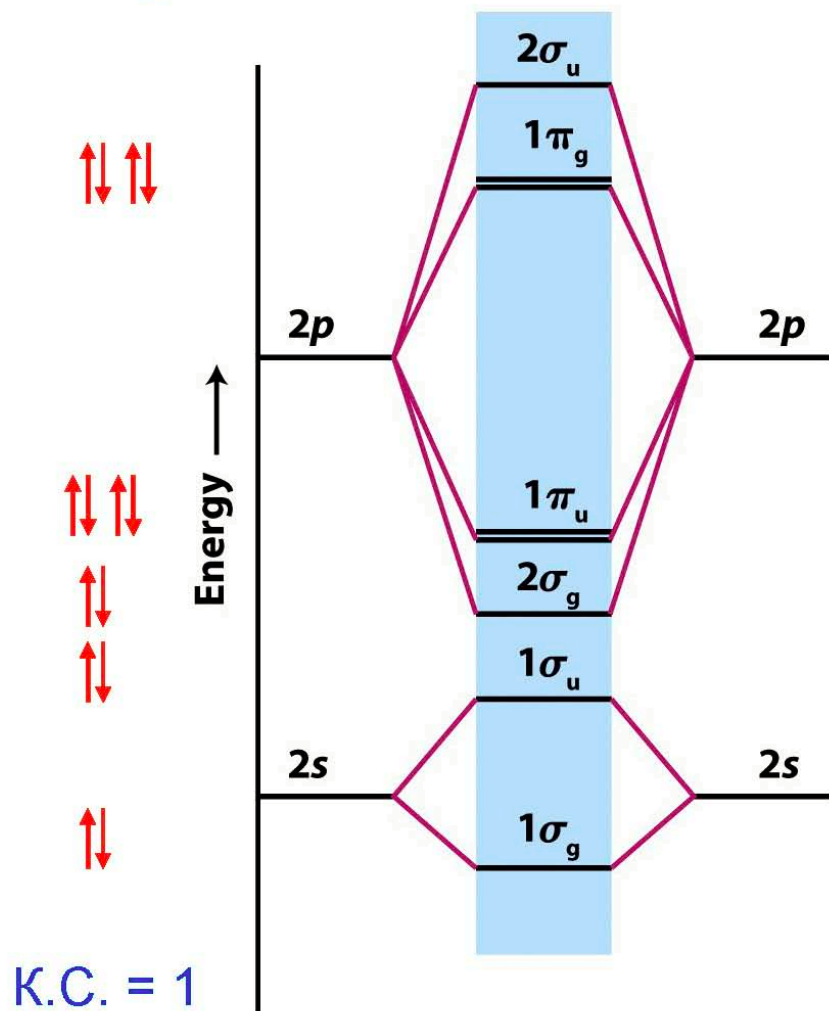


Figure 2-14
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Figure 2-18
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Особенности МО элементов 2го периода

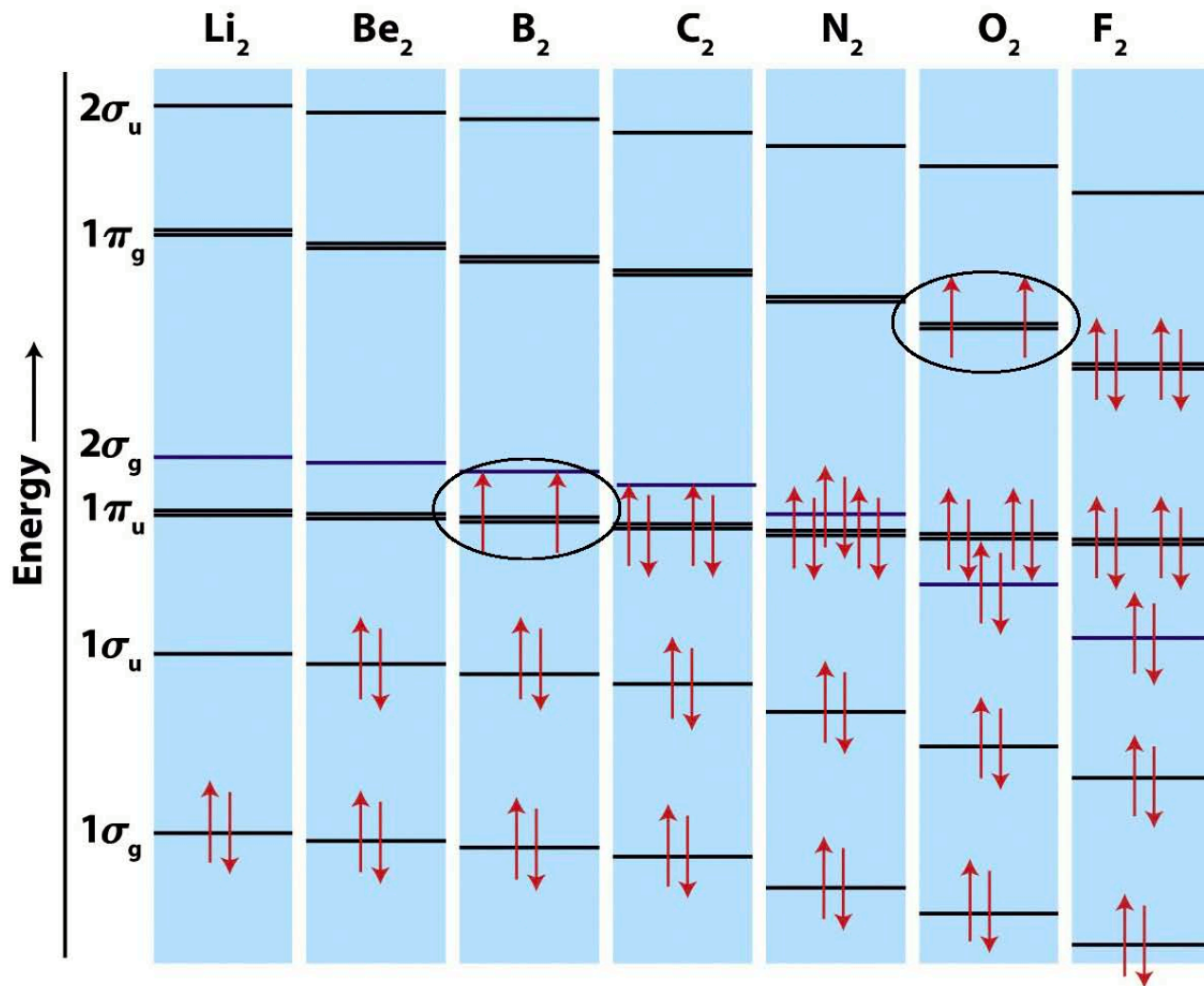


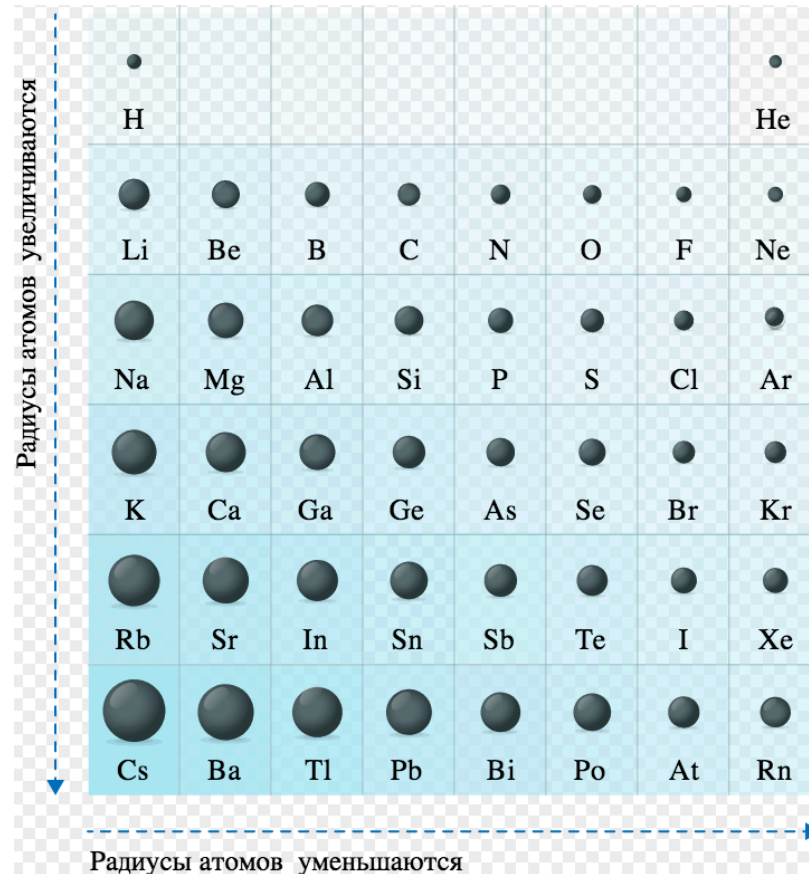
Figure 2-17

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



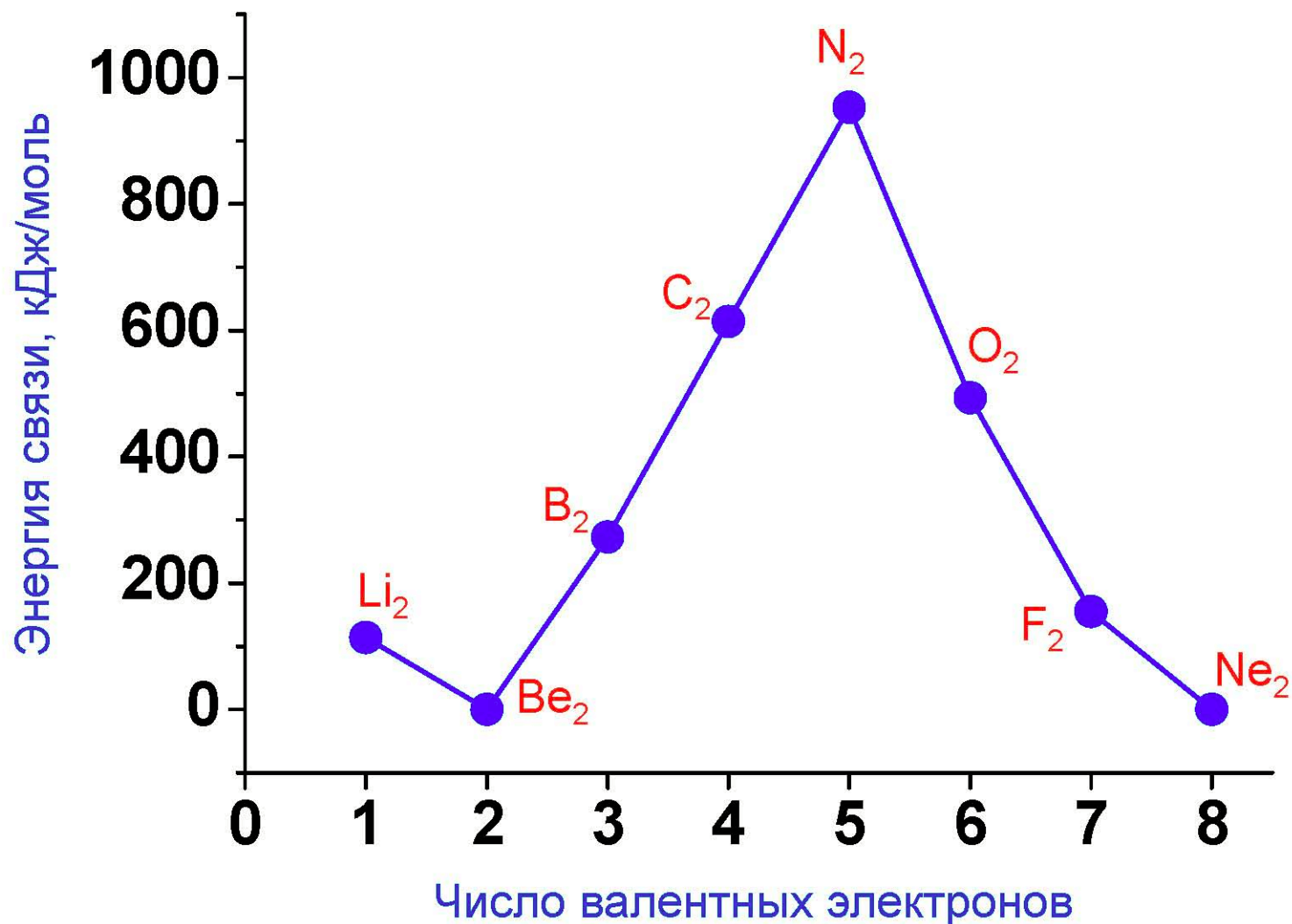
Обратите внимание на взаимное расположение уровней в случае азота и кислорода, которое возникает в силу увеличения порядкового номера элемента и, соответственно, заряда ядра атомов в периоде, взаимодействующих электростатически с электронной оболочкой.



Особенности МО элементов 2го периода

Молекула	е ⁻ конфигурация	К.С.
Li ₂	1σ _g ²	1
Be ₂	1σ _g ² 1σ _u ²	0
B ₂	1σ _g ² 1σ _u ² 1π _u ²	1
C ₂	1σ _g ² 1σ _u ² 1π _u ⁴	2
N ₂	1σ _g ² 1σ _u ² 1π _u ⁴ 2σ _g ²	3
O ₂	1σ _g ² 1σ _u ² 2σ _g ² 1π _u ⁴ 1π _g ²	2
F ₂	1σ _g ² 1σ _u ² 2σ _g ² 1π _u ⁴ 1π _g ⁴	1
Ne ₂	1σ _g ² 1σ _u ² 2σ _g ² 1π _u ⁴ 1π _g ⁴ 2σ _u ²	0

Особенности МО элементов 2го периода

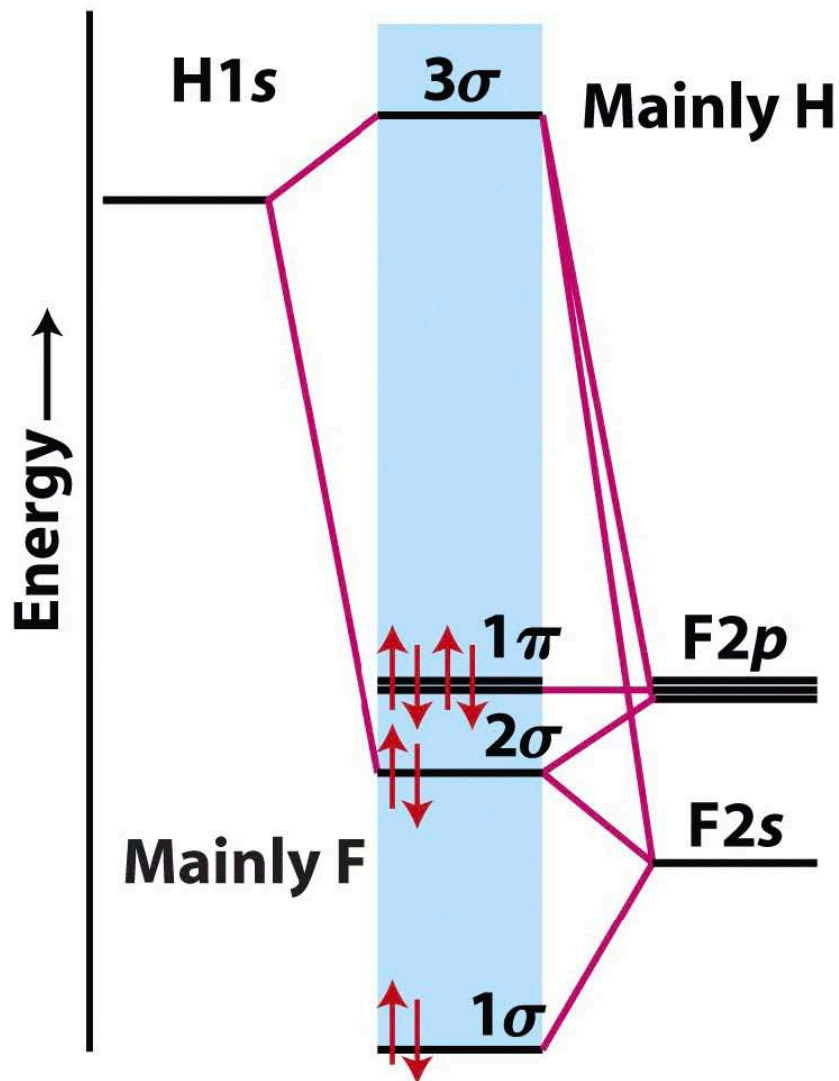


Парамагнитные молекулы и ионы

	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
$2\sigma_u$	—	—	—	—
$1\pi_g$	— ↑	↑ —	↑ —	↑↓ —
$1\pi_u$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$2\sigma_g$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$1\sigma_u$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$1\sigma_g$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
К.С.	2.5	2	1.5	1
d, Å	1.12	1.21	1.32	1.49
E, кДж/моль	629	494	394	210

Невозможно объяснить из МВС !

Гетероатомные молекулы



Молекула **HF**

АО: $1s$ (H), $2s$ (F), $2p$ (H)

Всего 8 валентных e^-

Перекрывание орбиталей:

$1s + 2s + 2p_z$ (σ тип)

Не участвуют в перекрывании:

$2p_x + 2p_y$ (π тип)

$2s(F)$, $2p(F)$ ниже по E , чем $1s(H)$

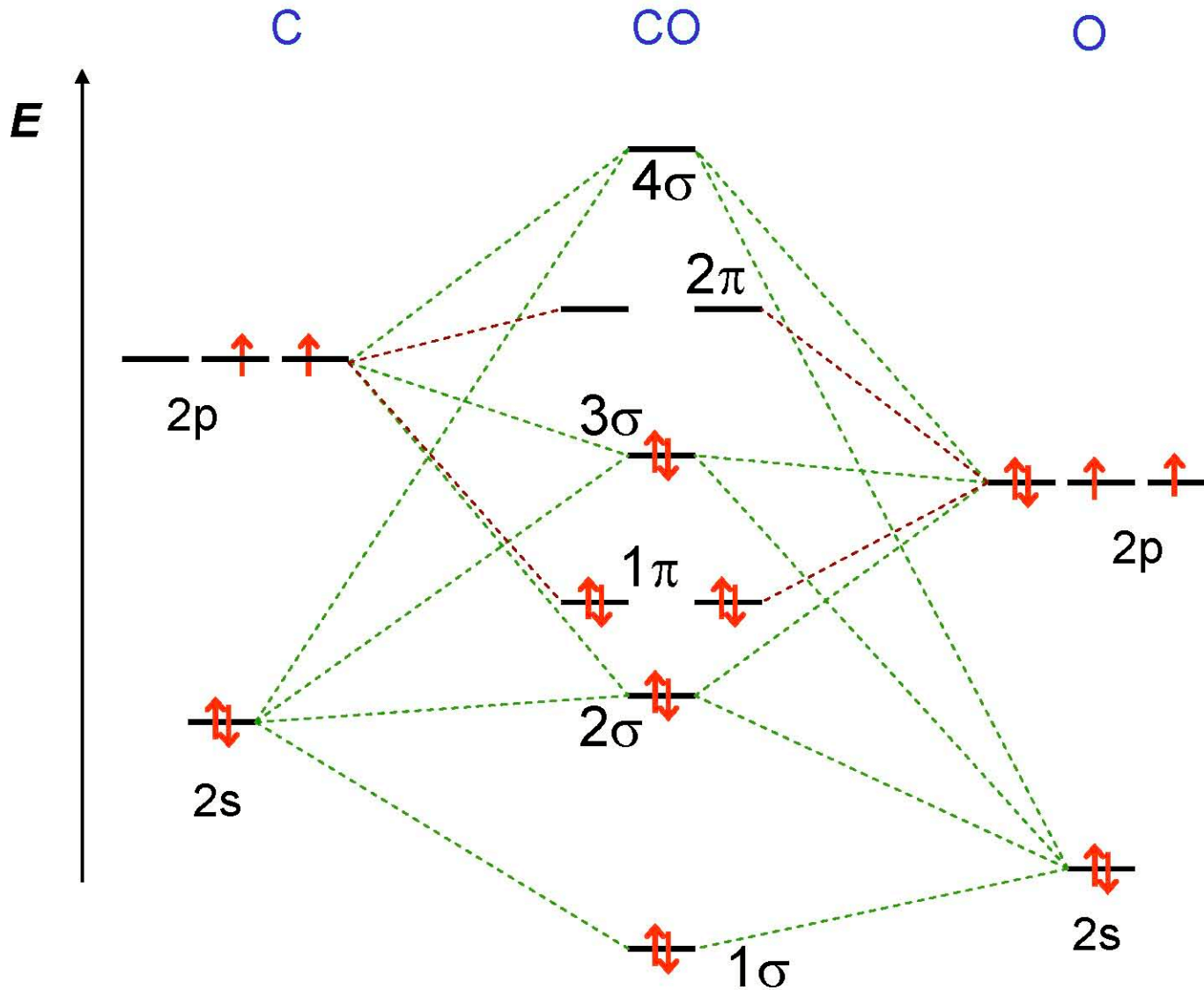
e^- плотность смещена к атому F

Figure 2-21

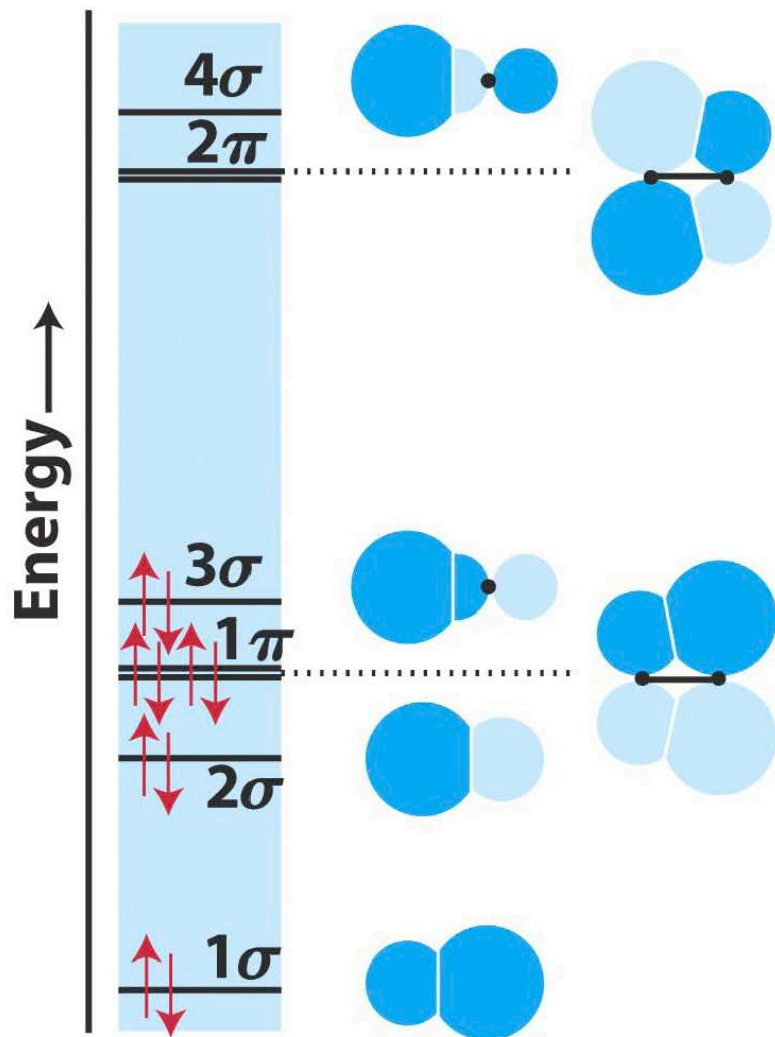
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Гетероатомные молекулы



Изоэлектронность молекул



Молекулы, имеющие одинаковое число электронов на одинаковых орбиталях, называются **изоэлектронными**

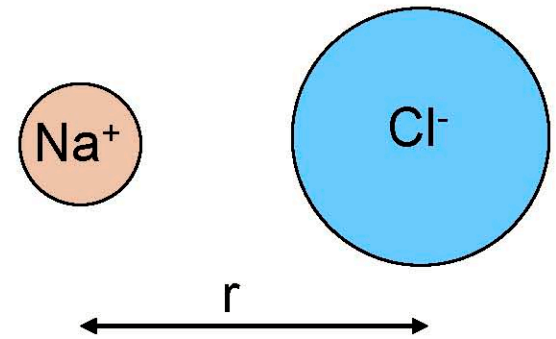
Для К.С. = 3		E = (кДж/моль)		
CN ⁻	CO	NO ⁺	N ₂	C ₂ ²⁻
896	1069	1046	946	811

К.С. = 2			
C ₂ ⁴⁻	N ₂ ²⁻	C ₂	O ₂
598	409	627	494

К.С. = 1			
O ₂ ²⁻	N ₂ ⁴⁻	B ₂	F ₂
210	163	287	159

Ионная связь

Ионная связь это взаимодействие противоположных зарядов



Характеристики ионной связи:

- 1) Ненаправленность
- 2) Недеформируемость электронных оболочек
- 3) Значимость кристаллического строения:

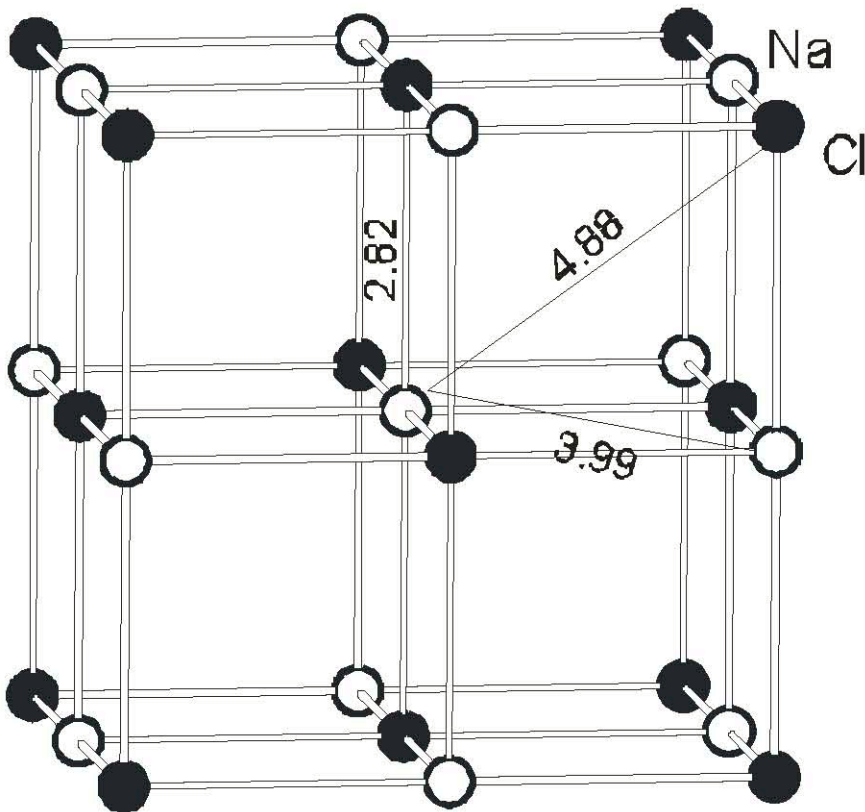
$$E = (|Z_+| \cdot |Z_-| \cdot e^2) / r$$

$$E_{\text{крист}} = A \cdot (|Z_+| \cdot |Z_-| \cdot e^2) / r$$

A – константа Маделунга

Константа Маделунга

Кристаллическая структура NaCl

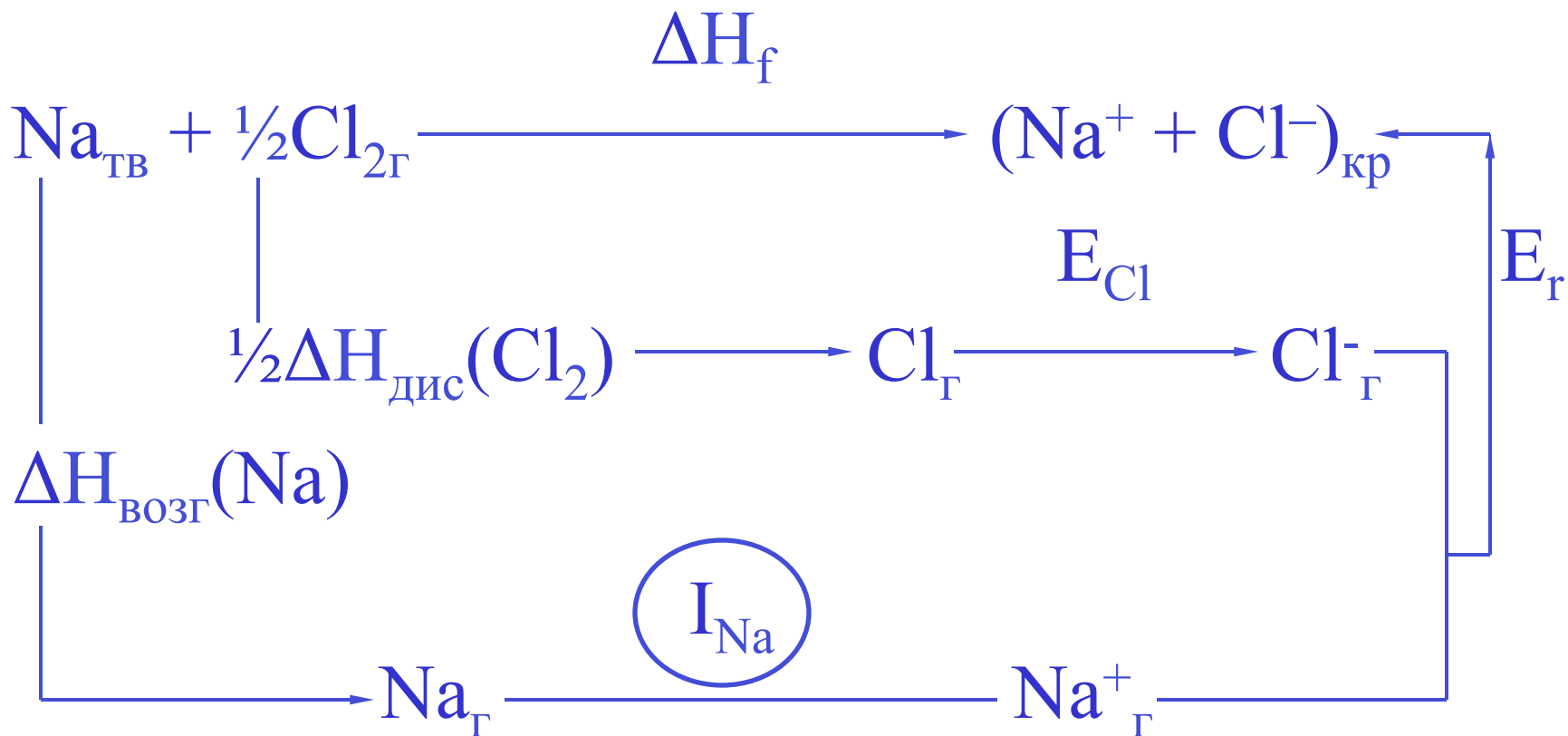
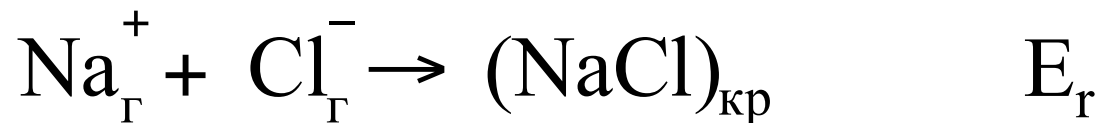


Константа Маделунга зависит только от взаимного расположения атомов в кристаллической структуре

Величины константы Маделунга

Состав	A	К.Ч.
CsCl	1.763	8:8
CaF ₂	2.519	8:4
NaCl	1.748	6:6
TiO ₂	2.408	6:3
ZnS(s)	1.638	4:4
ZnS(w)	1.641	4:4

Энергия кристаллической решетки



Ван-дер-ваальсовы силы

Ван-дер-ваальсовы силы существуют всегда между атомами и молекулами, но могут быть пренебрежимо малы при наличии ионных или ковалентных взаимодействий

Три типа ван-дер-ваальсовых сил:

1) Диполь-дипольное притяжение

взаимодействие постоянных диполей

2) Индукционное притяжение

взаимодействие постоянного и наведенного диполей

3) Дисперсионное притяжение

взаимодействие мгновенных диполей



Красивый эксперимент, подтверждающий существование «мгновенных диполей» - образование жидкого инертного газа при охлаждении, например, аргона, который не образует никакие связи в природе, кроме ван-дер-ваальсовых. Разумеется, классический образ множественных водородных связей (и «эффекта Гулливера») – ящерица геккон, которая может висеть на любых, в том числе гладких, поверхностях благодаря особому строению лап.

Строение лап геккона ([K. Autumn, et al. *American Scientist*, 2006, 124]

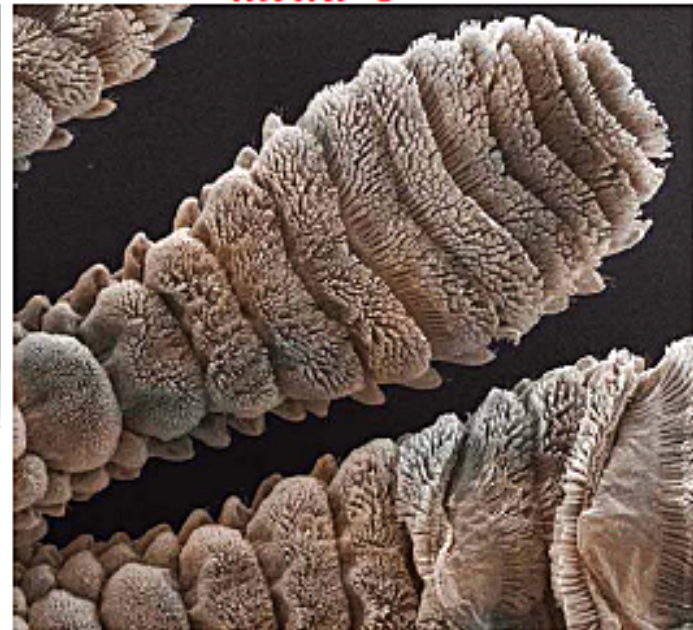
МАКРО



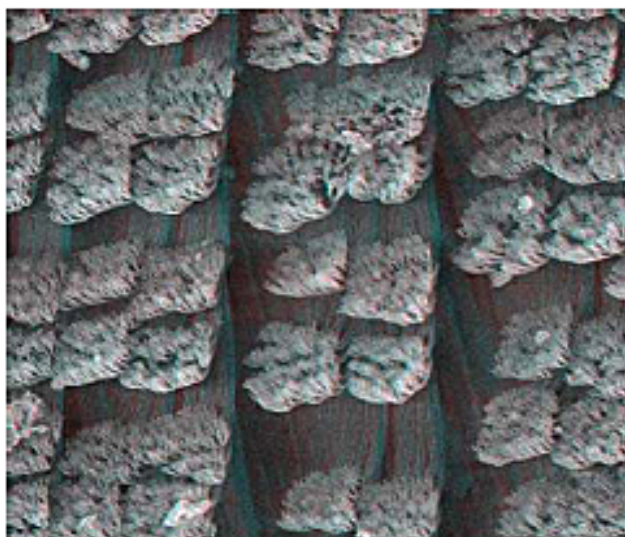
МЕЗО



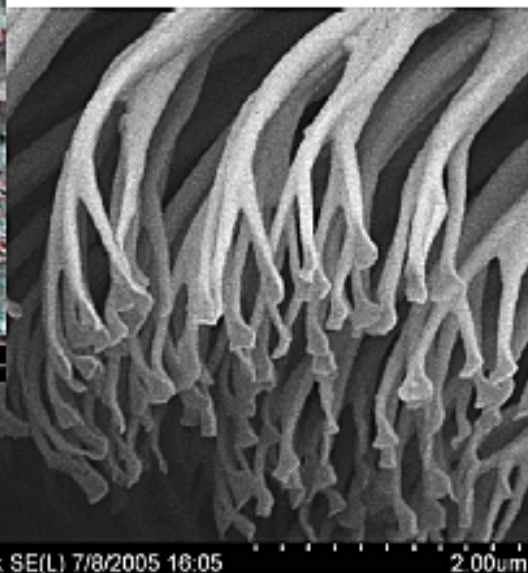
МИКРО



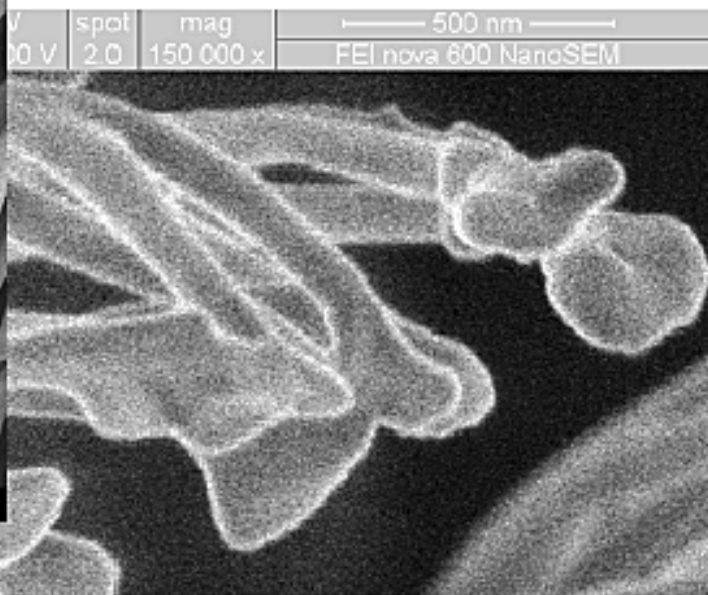
СУБ-МИКРО



НАНО



НАНО



HV Spot HFW Mag VacMode Det
4.0 kV 3.0 64.00 um 4000x LowVac SEM (L-5)

3.0 kV 17.2 mm x22.0k SE(L) 7/8/2005 16:05

2.00 um

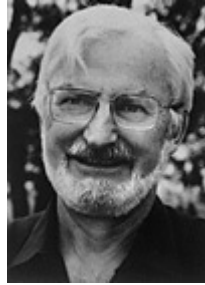
	Дипольн. момент Кл · м	α (поляризуе- мость)	E_0	E_U	E_g	$T_{\text{кип}}$
H_2	0	0.20	0	0	0.17	20.2
Хе	0	4.0	0	0	18	167
НСl	3.4	2.6	3.3	1.0	17	188
NH_3	5	2.2	13.2	1.6	15	240
H_2O	6	1.5	36	2	9	373

Атомные и молекулярные кристаллы

Сканирующая туннельная микроскопия

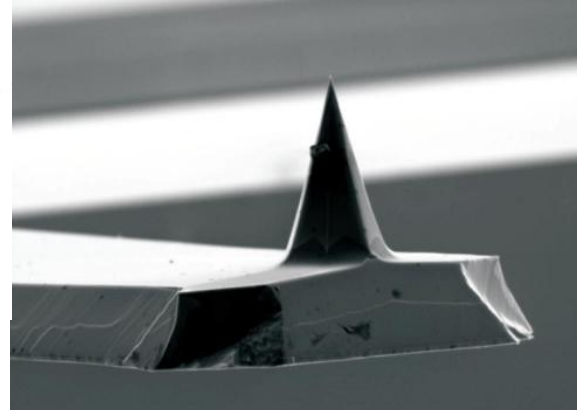


Gerd Binnig

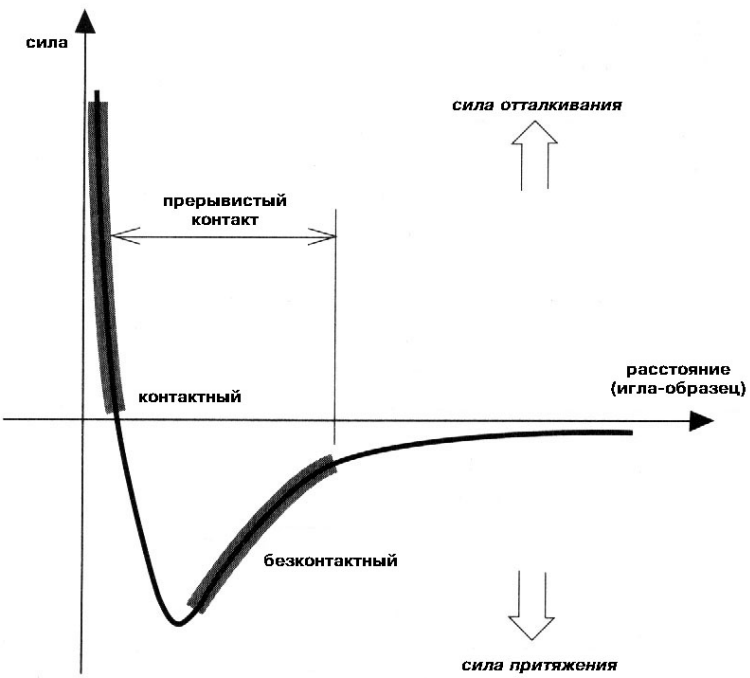


Heinrich Rohrer

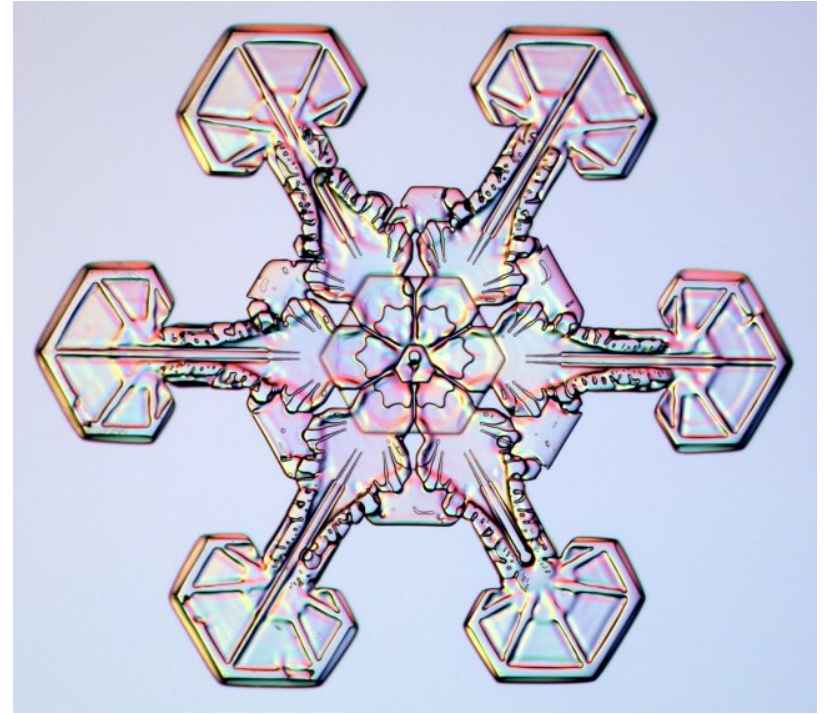
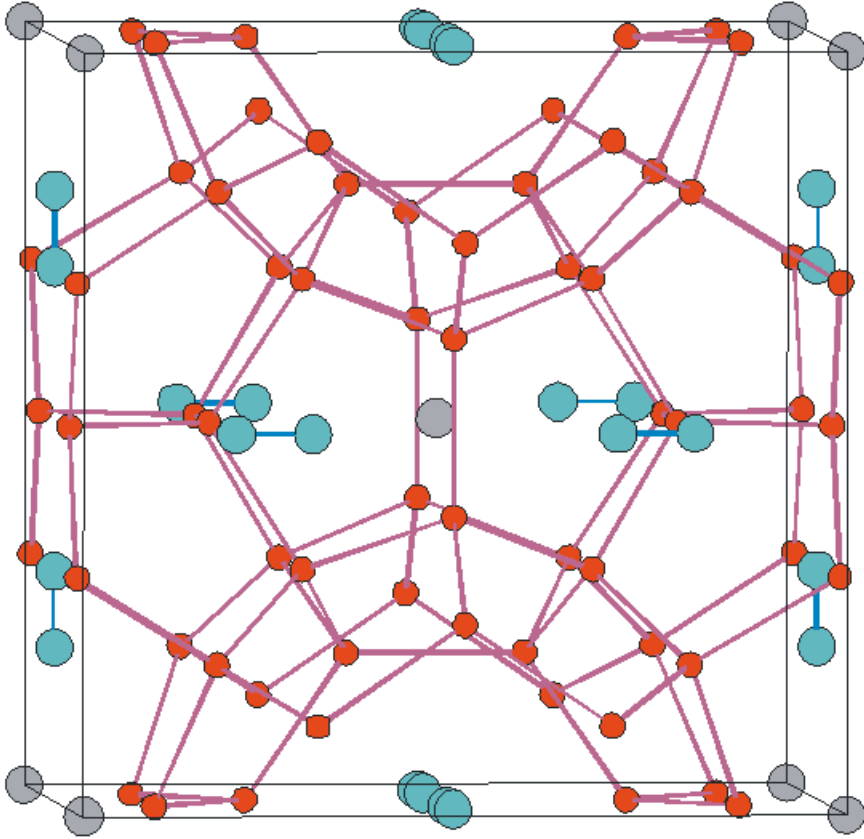
1981 создание первого СТМ, получение атомарного разрешения (IBM, Цюрих) - 1986 (Нобелевская премия)

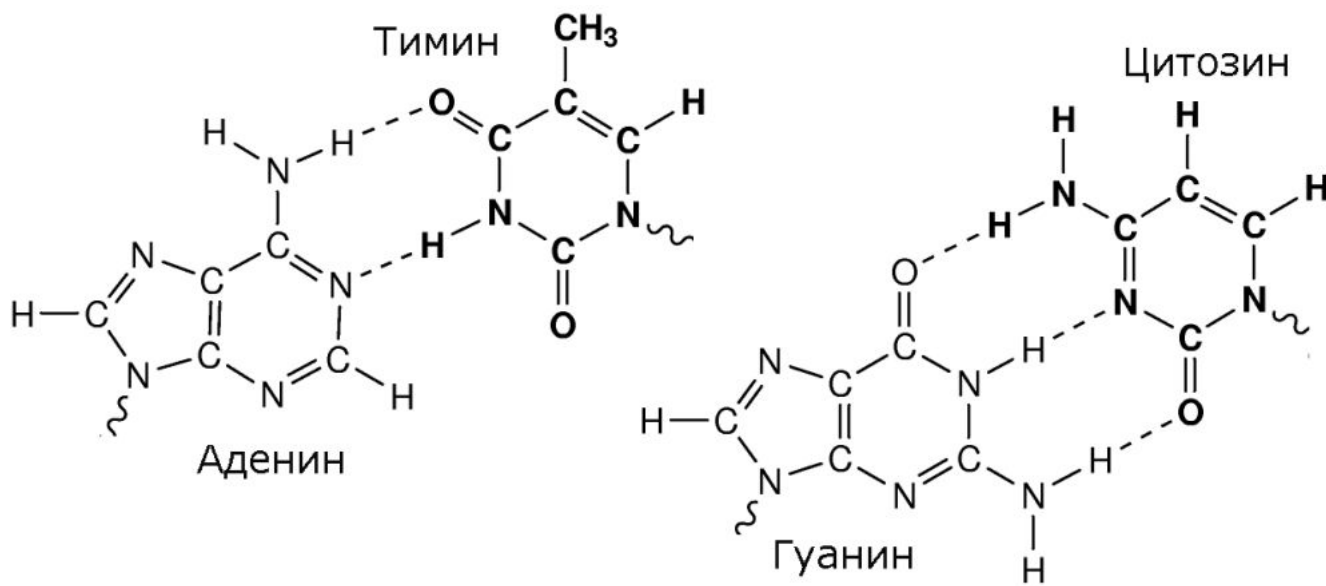


Mag = 5.00 K X 10µm EHT = 5.00 kV WD = 15 mm Signal A = SE2 MSU HSMS Photo No. = 9862 Date = 5 Jul 2005



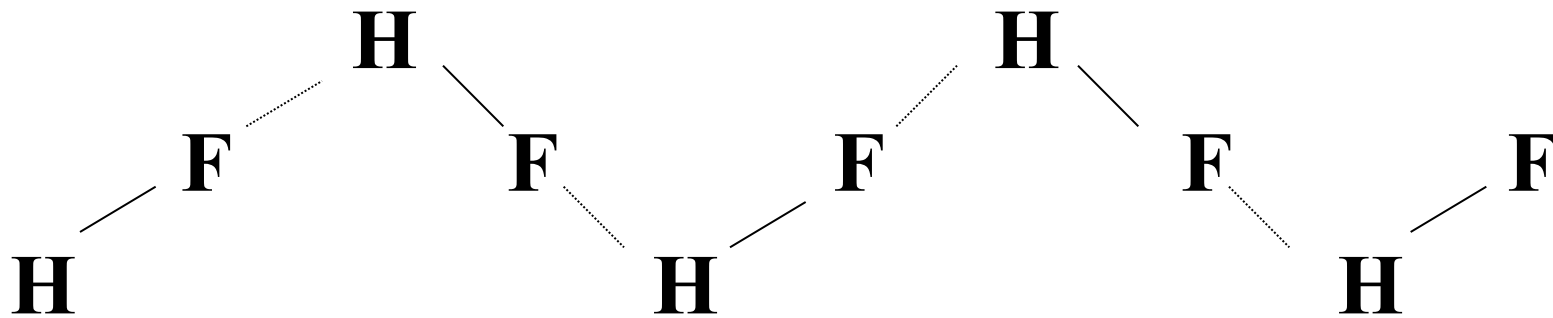
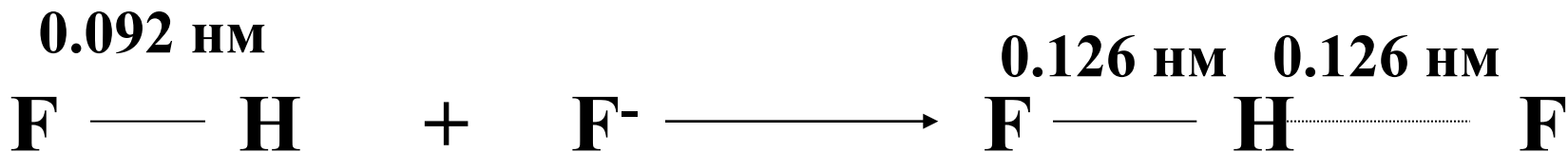
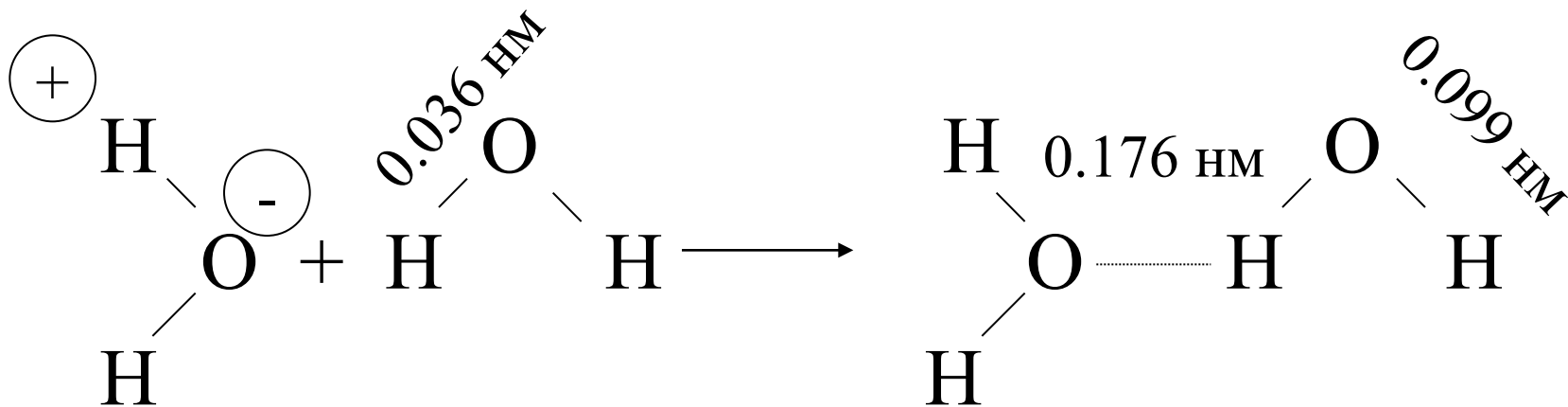
Клатраты



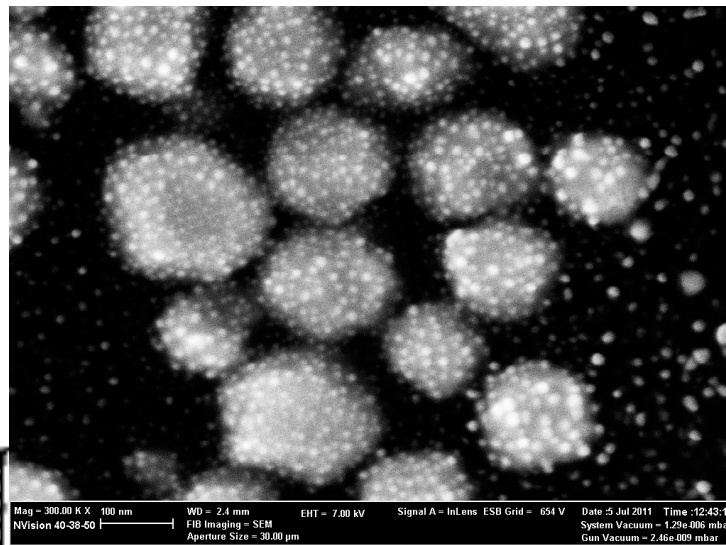
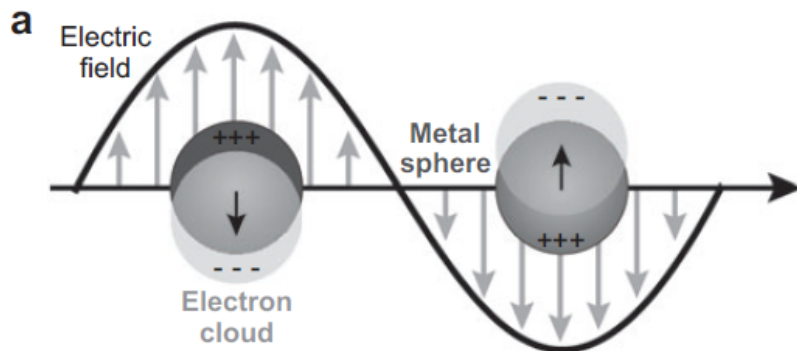
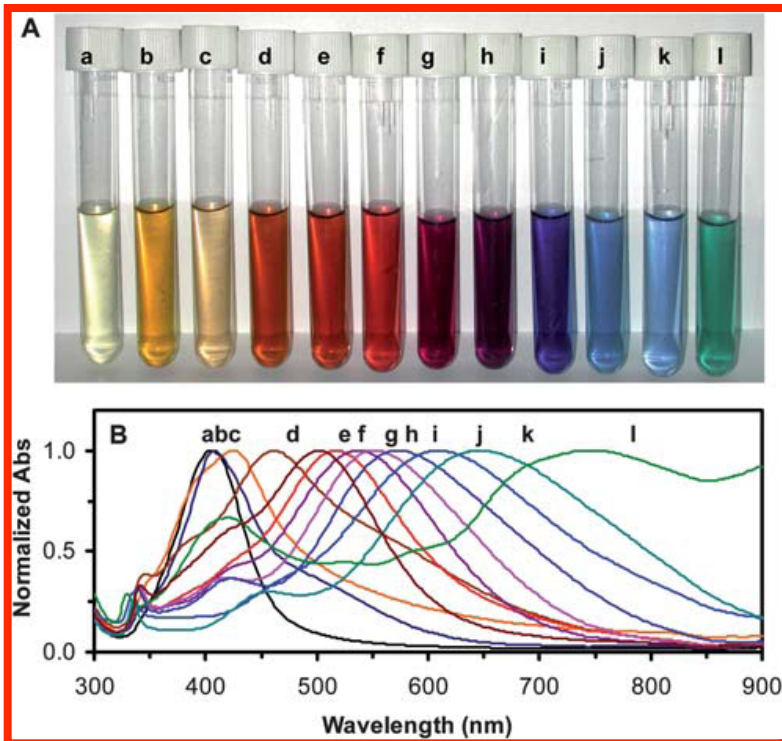


Для водородной связи необходимо наличие двух полярных ковалентных связей, в образовании одной из которых участвует атом водорода, а другой - электроотрицательный атом (кислород, азот, галоген). Водородная связь считается ключевым взаимодействием в супрамолекулярной химии. Она определяет структуру белков, двойной спирали ДНК, воды и льда, супрамолекулярных ансамблей, полимеров, оказывает влияние на свойства многих растворов.

Энергия меняется в широких пределах - от 5 до 100 кДж/моль, однако обычно водородная связь намного слабее ковалентных связей. В зависимости от энергии, водородная связь имеет различный характер - от чисто электростатического (слабые связи) до преимущественно ковалентного (сильные связи).



Металлическая связь

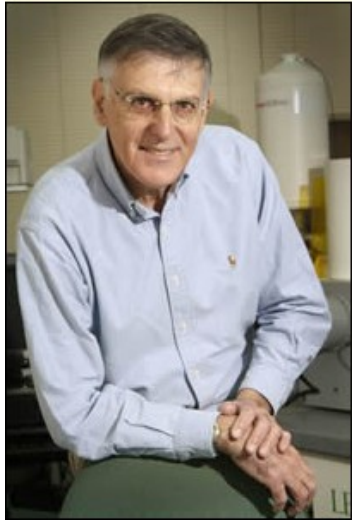


IA											IIA																		
H											Be																		
Li											Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII	IB										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu																			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn												

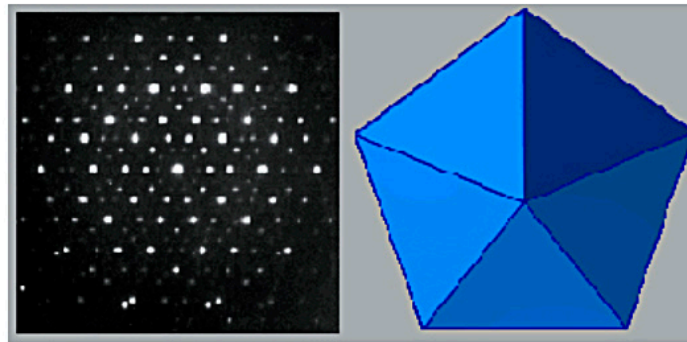
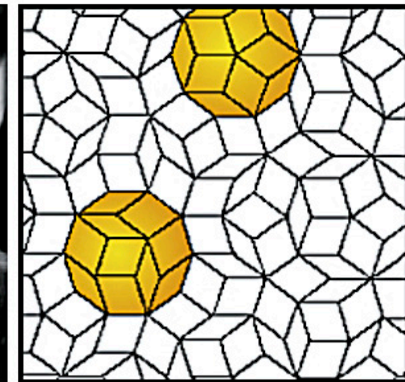
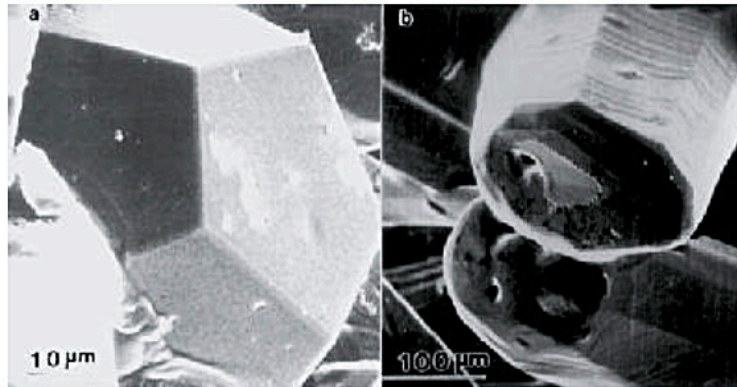
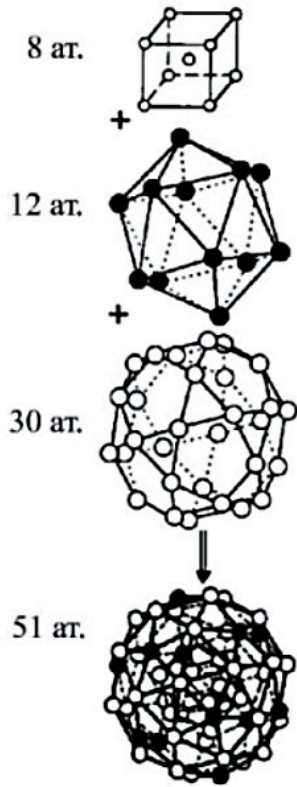


К особенностям металлической связи относится наличие высокой концентрации отрицательно заряженных носителей заряда – электронов, формирующих «электронный газ», электростатически удерживающих положительно заряженный остов из автоионизировавшихся атомов металла.

Нобелевская премия 2011 г.



Prof. Dan Shechtman
(Израиль)



1984, НИСТ США,
 $Al_{0,86}Mn_{0,14}$
ЭД с осью
симметрии 5-го
порядка

В квазикристаллах состава Al-Pd-Mn структура состоит из трех вставленных друг в друга оболочек, содержащих в общей сложности 51 атом.

Интерметаллиды – Квазикристаллы



Химические взаимодействия (химические связи) в существенной степени зависят от природы атомов, формирующих молекулу, в том числе от их радиуса и электронного строения.

Принятая классификация химических связей является идеализированной, однако, в целом, верно отражает основные особенности известных химических взаимодействий.

Особенности химических связей в существенной степени определяют строение и комплекс химических, физико – химических и физических свойств вещества.