MOLECULAR GEOMETRY

R. J. GILLESPIE

PROFESSOR OF CHEMISTRY
MCMASTER UNIVERSITY
HAMILTON, ONTARIO

VAN NOSTRAND REINHOLD COMPANY
LONDON

NEW YORK·CINCINNATI·TORONTO·MELBOURNE
1972

Р. Гиллеспи

ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
Канд. хим. наук
Е. З. ЗАСОРИНА
и канд. хим. наук
В. С. МАСТРЮКОВА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
ДОКТОРА ХИМ. НАУК ПРОФЕССОРА
Ю. А. ПЕНТИНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1975

УДК 541.6

В книге излагается теория, позволяющая объяснить и предсказать форму молекул. Автор анализирует стереохимию соединений, образованных элементами всех периодов таблицы Менделеева, и в подавляющем большинстве случаев ему удается просто и наглядно объяснить расположение атомов в различных молекулах, комплексах и кристаллах.

Книга предназначена для широкого круга читателей: научных работников во всех областях химии, преподавателей, аспирантов и студентов химических высших и средних учебных заведений.

Редакция литературы по химии

Г $\frac{20503-068}{041(01)-75}$ 68—75

© Перевод на русский язык, «Мир», 1975

Предисловие

Понятие геометрической конфигурации молекулы лежит в основе современного учения о строении молекул и определяется равновесной конфигурацией пространственного расположения ядер атомов, образующих молекулу. Эта конфигурация не может быть рассчитана для сколько-нибудь сложной молекулы путем строгого решения соответствующей квантовомеханической задачи. Существует ряд приближенных моделей, методов и теорий, которые используются для систематического анализа накопленных экспериментальных данных по геометрическим конфигурациям молекул. В определенных пределах они часто позволяют не только дать разумное объяснение наблюдаемых конфигураций, но на основе установленных закономерностей и корреляций также правильно предсказывать геометрию еще не изученных молекул, что не раз подтверждалось опытом.

Книга Р. Гиллеспи «Геометрия молекул» представляет наиболее полное и последовательное изложение одной из таких стереохимических теорий, которая раньше рассматривалась только в периодической научной и учебно-методической литературе и с основами которой советский читатель мог кратко познакомиться в книге К. Дея и Д.Селбина «Теоретическая неорганическая химия» («Химия», М., 1969).

Эта теория, а лучше сказать, вслед за автором книги — система взглядов и правил для рассмотрения и предсказания геометрических конфигураций молекул — получила признание и распространение под названием теории Гиллеспи—Найхолма, или модели отталкивания электронных пар валентной оболочки (VSEPR, или в нашей транскрипции ОЭПВО). Последние 15—20 лет главным пропагандистом и продолжателем ее развития является автор данной книги, поэтому в литературе имя Найхолма часто опускается. Большой вклад в развитие теории внесли также амери-

канский ученый Бартелл, японские исследователи, например Кучицу, и некоторые другие. Для проверки постулатов Гиллеспи методом газовой электронографии были определены структуры многих специально выбранных молекул и было показано, что они согласуются с предсказаниями этой теории.

Рассматриваемая модель основывается на сравнительно простых концепциях и касается главным образом пространственной направленности валентных связей атомов различных элементов. Важнейшие из этих концепций сводятся вкратце к следующему. Пространственное распределение химических связей вокруг поливалентных атомов зависит прежде всего от общего числа электронов в валентной оболочке, причем неподеленные электронные пары должны приниматься во внимание наряду со связывающими. Для облаков всех этих пар вводится грубое приближение жестких сфер, окружающих атомный остов так, чтобы их взаимное отталкивание было минимальным. Квантовомеханической основой этих идей служит принцип Паули. Последующие постулаты касаются размеров облаков связывающих и неподеленных пар, кратных и полярных связей и т. д., т. е. в какой-то степени затрагивают также вопросы, связанные с межатомными расстояниями. Данная книга состоит из девяти глав. В первых двух даются общие сведения о строении атома и поведении электронов, гл. 3—5 посвящены основным положениям теории ОЭПВО, а в гл. 6—8 с позиций этой теории рассматриваются структуры молекул*, образованных атомами элементов II—IV периодов системы Д. И. Менделеева и переходных металлов. В гл. 9 проводится интересное сравнение развиваемой в книге модели с методами валентных связей и молекулярных орбиталей.

В качестве одного из главных достоинств книги следует отметить то обстоятельство, что она наглядно показывает, насколько конструктивными оказываются иногда при рас-

* Читателю следует иметь в виду, что термин «молекула» употребляется в книге не только по отношению к обычным нейтральным молекулам, но и к радикалам, молекулярным ионам и даже к фрагментам, образованным каким-то центральным атомом с окружающими его лигандами, в цепях, слоях и объемных кристаллических структурах.

смотрении сложных вопросов даже весьма простые, приближенные модели. Действительно, проведенная в книге успешная систематика многочисленных экспериментальных данных по стереохимии различных элементов позволяет считать, что модель ОЭПВО, являющаяся одной из простейших, применима в довольно широких рамках и пригодна для качественного описания и предсказания общей геометрической формы молекул, а также направления, в котором должно происходить отклонение от идеальной симметричной конфигурации. Модель ни в коей мере не претендует, конечно, на количественное предсказание валентных углов и тем более межатомных расстояний. Она не годится в общем случае и при рассмотрении конформаций молекул, которых автор книги почти не касается.

Ценно, что в книге содержится обширный экспериментальный материал о геометрических конфигурациях и параметрах молекул, собранный из периодических изданий (вплоть до 1970 г.) и снабженный хорошими иллюстрациями, которые оживляют изложение и помогают понять обсуждаемые вопросы. Предельная ясность и увлекательность изложения свидетельствуют о высоком педагогическом мастерстве автора. Фактически книга и написана как учебник или учебное пособие. Следует отметить, однако, что библиография, приведенная в книге, довольно ограниченна и имеет отчетливо выраженный субъективный оттенок. Вообще книга Р. Гиллеспи не страдает безликостью, в чем можно упрекнуть иногда другие издания, а наоборот, она ярко отражает индивидуальность автора и в какой-то степени его чрезмерную увлеченность частным и односторонним подходом к рассмотрению геометрической конфигурации молекул. Это довольно обычное явление для тех случаев, когда автор книги является родоначальником идеи и ему принадлежит главный вклад в развитие тех или иных принципов, составляющих ее основу.

Следует заметить, что далеко не все положения, изложенные в книге, могут встретить одинаковую поддержку. На наш взгляд, не слишком убедительны, например, концепция роли так называемой «вторичной» валентной оболочки в стереохимии некоторых радикалов и молекул, объяснение изогнутой (угловой) конфигурации ряда дигалогенидов щелочноземельных элементов. В рамках модели ОЭПВО

непонятна связь между направленностью связей атома и его формальным состоянием окисления. Трудно указать какое-либо общее правило, которое позволило бы заранее определить число электронных пар валентной оболочки, окружающей атомный остов, для случая любого элемента и т. д.

Однако, даже имея в виду дискуссионность основных концепций теории Гиллеспи, его во многих отношениях весьма любопытную книгу следует прочесть каждому химику. Больше всего привлекает простота модели ОЭПВО, и поэтому не случайно ее главные идеи и приложения быстро проникли даже в школьные программы. Хотя всякое упрощение неизбежно ведет к нестрогости теории и неточности ее выводов, однако вопрос состоит в том, насколько эти нестрогость и неточность важны для описания выбранного круга явлений и решения поставленных задач. Как уже отмечалось, опыт показывает, что рассматриваемая в книге модель заслуживает внимания и может успешно применяться в очерченных выше рамках.

Книга Гиллеспи, несомненно, будет встречена с большим интересом очень широким кругом читателей и прежде всего химиками-преподавателями, научными работниками, аспирантами. Она вполне доступна студентам и даже учащимся техникумов и средней школы. Однако читателю, не имеющему достаточной общеобразовательной базы в химии и опыта критического мышления, мы рекомендуем отнестись к материалу с определенной степенью «осторожности», иначе книга, несомненно, стимулируя интерес к изучению строения молекул, может привести к неоправданно узкому, а иногда, возможно, и ошибочному пониманию предмета.

Ю. Пентин

Эта книга посвящается памяти сэра Рональда Найхолма, пионерские работы которого по синтезу и структурам новых комплексов переходных металлов, проявленный им огромный энтузиазм в исследованиях по неорганической химии вдохновили многих его последователей и сделали его одним из инициаторов того возрождения неорганической химии, которое произошло в начале 50-х годов.

Автор имел счастье работать с Р. Найхолмом в Лондонском университетском колледже в течение этого важного и интересного периода. Многочисленные обсуждения структур неорганических молекул завершились появлением совместной статьи «Стереохимия неорганических соединений», опубликованной в 1957 г. Хотя идеи, высказанные в этой статье, в дальнейшем претерпели изменения, тем не менее именно они составляют основу данной книги

Поэтому я позволю себе посвятить эту книгу сэру Р. Найхолму как дань уважения и признательности выдающемуся ученому в области неорганической химии.

Предисловие автора

Стереохимия, или трехмерная структурная химия, возникла в 1874 г. в форме постулата Вант-Гоффа и Ле Беля о тетраэдрической системе валентностей у атома углерода. С тех пор развитие спектроскопических и дифракционных методов изучения строения молекул и кристаллов способствовало накоплению обширных данных об их структурах, т. е. о расположении атомов в пространстве.

Было установлено, что многие другие атомы также имеют тетраэдрическую направленность четырех химических связей в соединениях; иногда эти четыре связи лежат в плоскости и направлены по диагоналям квадрата. Три связи имеют пирамидальную или плоскую конфигурацию, а шесть связей обычно имеют октаэдрическую направленность. Однако теория отставала от эксперимента, так что не было создано общей теории, которая удовлетворительно объясняла и предсказывала бы структуры молекул. Это отнюдь не означает, что мы не имеем никаких представлений о химической связи, наоборот, детально разработан ряд важных концепций, но следует отметить, что ни одна из них эффективно не послужила созданию основы для понимания и правильного предсказания геометрических форм молекул. Одним из многих примеров, показывающих это, может служить молекула XeF_6, для которой многие химики-теорети-

ки предсказывали октаэдрическую форму, не подтвержденную экспериментально.

Цель настоящей книги — создание теории или, точнее, системы правил для предсказания геометрии молекул; главная ее идея состоит в том, что пространственная направленность ковалентных связей, образованных атомом, в основном зависит от расположения электронных пар на валентной оболочке атома, что, в свою очередь, определяется действием принципа Паули. Следует признать, что эти правила достаточно эмпиричны, однако они имеют квантовомеханическое обоснование, заключающееся в принципе Паули, и составляют простую и надежную основу для понимания и предсказания геометрии молекул. В данной книге можно обсудить лишь небольшую часть того огромного числа структур молекул, которые были определены в последние годы. Однако для рассмотрения специально выбраны молекулы, представляющие все наиболее важные типы структур.

Ряд основных идей данной книги явились развитием положений, впервые высказанных Сиджвиком и Пауэллом в их важном обзоре [Proc. Roy. Soc.,**A 176**, 153 (1940)]; затем они сформировались в острых и оживленных дискуссиях с Найхолмом и были опубликованы в 1957 г. [Quart. Rev. Chem. Soc., **11**, 339 (1957)].

С тех пор эти идеи получили некоторое признание и стали известны под названием *теории отталкивания валентных электронных пар*. Элементарное изложение этой теории вместе с обсуждением ограниченного числа примеров уже вошло в некоторые учебники по общей и неорганической химии, а автор в периодической печати рассмотрел ряд специальных разделов теории. Однако нигде теория не была изложена полностью и не было дано обобщения ее применений по всей периодической системе Д. И. Менделеева со времени появления первой статьи в 1957 г. Поэтому цель настоящей книги—дать современное и исчерпывающее изложение теории и подробно обсудить ее различные применения.

Я хотел бы отметить то положительное влияние, которое оказала на меня оригинальная работа Сиджвика и Пауэлла, а также выразить мою глубокую признательность Р. Найхолму за то, что он вызвал у меня интерес к разнообразным и поразительным структурам молекул неорганических веществ.

Р. Гиллеспи

ГЛАВА 1

Химическая связь

1.1. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМОВ

Энергия ионизации атомов и периодический закон Д. И. Менделеева свидетельствует о том, что электроны в атомах расположены по определенным оболочкам. С увеличением расстояния от ядра возрастает энергия электронных оболочек, увеличиваются их размеры и число находящихся на них электронов. Ближе всего к ядру расположена K-оболочка, которая может содержать только два электрона, максимальное число электронов на следующей, L-оболочке равно 8, а на M-оболочке — 18. В общем случае максимальное число электронов определяется как $2n^2$, где n — главное квантовое число; для K-оболочки $n = 1$, для L-оболочки $n = 2$ и т. д. Электронные конфигурации для первых элементов могут быть представлены, как это показано в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Элемент	Атомный номер, или заряд ядра, Z	Электронные оболочки		
		K	L	M
H	1	1		
He	2	2		
Li	3	2	1	
Be	4	2	2	
B	5	2	3	
C	6	2	4	
N	7	2	5	
O	8	2	6	
F	9	2	7	
Ne	10	2	8	
Na	11	2	8	1
Mg	12	2	8	2
Al	13	2	8	3
Si	14	2	8	4
P	15	2	8	5
S	16	2	8	6
Cl	17	2	8	7
Ar	18	2	8	8

1.2. СВЯЗЬ, ОСУЩЕСТВЛЯЕМАЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПАРОЙ. ДИАГРАММЫ ЛЬЮИСА

Согласно предположению Льюиса, химическая или, точнее, ковалентная связь ассоциируется с электронной парой, поделенной между двумя ядрами. Позднее выяснилось, что именно электростатическое притяжение этой пары электронов к двум ядрам удерживает их вместе, образуя химическую связь. Заполненные внутренние электронные оболочки и атомное ядро представляют собой сферический атомный остов, который обычно не принимает участия в образовании химической связи. Для атома углерода этот внутренний остов состоит из ядра с зарядом +6 и L-оболочки с двумя электронами, поэтому он имеет результирующий заряд +4. Заряд остова возрастает от +1 до +8 при переходе от лития к неону. В случае атома натрия он понижается до +1, потому что теперь остов состоит из ядра с зарядом +11 и K- и L-оболочек, которые содержат 10 электронов.

Валентности элементов от Li до Ne становятся понятными, если допустить, что валентные оболочки подразделены на четыре части, обычно называемые орбиталями, и что каждая из орбиталей может содержать не более двух электронов, причем сначала все орбитали заполняются лишь наполовину и только потом получают по второму электрону. Предполагаемое размещение электронов на валентных оболочках элементов от Li до Ne можно изобразить следующим образом:

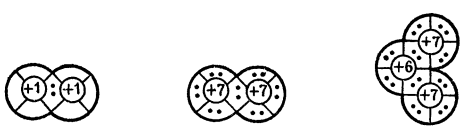
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Заряд остова	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8
Число электронов на валентной оболочке	1	2	3	4	5	6	7	8
Расположение электронов на валентной оболочке, окружающей внутренний остов								

Валентность или число связей n или (8−n)	1	2	3	4	3	2	1	0
Представление электронов—точек	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Диаграммы Льюиса для фторидов	Li:F:	:F:Be:F:	:F:B:F:	:F:C:F:	:F:N:F:	:O:F:	:F:F:	

Положительный заряд атомного остова может притягивать дополнительные электроны на незаполненную валентную оболочку, если имеется одна или более наполовину заполненных орбиталей. Так, атом кислорода может присоединять два дополнительных электрона с образованием иона O^{-2}, а атом фтора — один электрон с образованием иона F^-; таким образом, в обоих случаях завершается заполнение L-оболочки.

O^{-2} F^-

Если дополнительные электроны приобретаются от одного или нескольких других атомов, переход электронов может быть неполным, и тогда данный атом делит с другими атомами одну или несколько электронных пар, например:

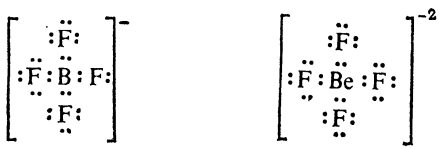


Li_2 F_2 OF_2

Каждая пара электронов, используемая совместно, образует ковалентную связь, и в общем случае каждый атом может образовать столько связей, сколько он имеет наполовину заполненных орбиталей. Именно таким путем элементы углерод, кислород и фтор образуют заполненную валентную оболочку из 8 электронов, которая имеется у инертных газов неона и аргона (эти атомы не имеют наполовину заполненных орбиталей и не образуют химических соединений) Таким образом, атом, содержащий *n* электронов в валентной

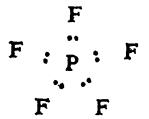
оболочке, образует n или $(8 - n)$ ковалентных связей. Стремление атома к построению стабильной внешней оболочки из 8 электронов называется правилом октета. Приведенные соображения по поводу ковалентных связей и валентности элементов были впервые ясно сформулированы Льюисом, и распределение электронов в молекулах может быть наглядно представлено точечными диаграммами, или диаграммами Льюиса. При этом электроны изображают в виде точек (одна или две точки) в зависимости от того, какую орбиталь они занимают: наполовину заполненную или полностью заполненную. Электронные пары подразделяются на связывающие, если они локализованы между двумя ядрами, и несвязывающие, или неподеленные, если они принадлежат только одному ядру. Образование ковалентной связи, удерживающей два ядра, обусловлено электростатическим притяжением электронной пары к ядрам, между которыми она расположена.

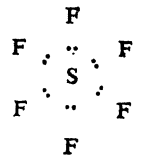
Элементы литий, бериллий и бор в нейтральных молекулах имеют недостаточное число электронов для завершения октета, даже если в образовании связей участвуют все электроны. Однако возможна достройка валентных оболочек путем образования таких ионов, как BF_4^- и BeF_4^{-2}.



Правило октета применимо без исключений *только* к углероду, азоту, кислороду и фтору, которые имеют в качестве валентной L-оболочку с максимальным числом электронов, равным 8. Водород обычно образует только одну связь, так как в этом случае необходимо заполнение K-оболочки двумя электронами. Литий, бериллий и бор часто не достраивают валентную оболочку при образовании молекул, а более тяжелые элементы, начиная с натрия, могут иметь (а часто и имеют) более 8 электронов на валентной оболочке. Такие элементы, как фосфор и сера, в которых валентной является M-оболочка с максимальным числом

электронов, равным 18, могут использовать все свои электроны для образования химических связей, достигая 10- и 12-электронных оболочек в PF_5 и SF_6.



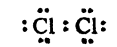


Хотя правило октета имеет много исключений, оно сыграло важную роль в развитии наших представлений о химической связи. Интересно отметить, что если элемент образует химические связи только посредством поделенных электронных пар, завершая свою валентную оболочку, то все его соединения должны содержать четное число электронов, и действительно подавляющее большинство стабильных молекул содержит четное число электронов. Электроны на валентной оболочке атома, входящего в состав соединения, можно условно рассматривать, разбив их на пары: некоторые из них образуют химические связи и описываются как связывающие пары, другие не образуют химических связей и их можно считать несвязывающими, или неподеленными, парами. Рассмотрение геометрического строения молекул в данной книге основано на следующем фундаментальном положении: стереохимия атома, т. е. пространственная направленность его ковалентных связей, зависит в первую очередь от числа связывающих и неподеленных электронных пар на валентной оболочке.

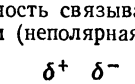
1.3. ИОННАЯ И КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗИ. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Настоящая книга в основном ограничена рассмотрением простых молекул типа AX_n, в которых n атомов или групп, называемых лигандами, связаны с центральным атомом A ковалентными связями или связями с преобладающим ковалентным характером. Более сложные молекулы или бесконечные решетки рассматриваются только кратко, так как здесь нет принципиальных различий. Атомы с разными зарядами остова и размерами притягивают электроны

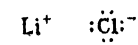
с неодинаковой силой, поэтому ковалентные связи между различными атомами полярны. Таким образом, они имеют в какой-то степени ионный характер, поскольку связывающая пара электронов не распределена равномерно между двумя атомами, а смещена ближе к тому атому, который сильнее притягивает электроны на свою валентную оболочку. Сила, с которой атом притягивает электроны на валентную оболочку, называется электроотрицательностью. Понятие «электроотрицательность» не имеет строгого обоснования, и поэтому был предложен ряд способов получения значений электроотрицательности элементов. Наиболее широко применяется шкала электроотрицательностей по Полингу (табл. 1.2). Значения других авторов в некоторых случаях не намного отличаются от этих величин. Кроме того, электроотрицательность одного и того же элемента несколько изменяется в зависимости от природы лиганда и степени окисления элемента, поэтому мы будем использовать указанные значения только для того, чтобы получить качественное представление о полярности рассматриваемой связи.



Одинаковая принадлежность связывающей электронной пары двум атомам (неполярная связь)



Неодинаковая принадлежность связывающей электронной пары двум атомам (полярная связь)



Принадлежность связывающей электронной пары одному атому (ионная связь)

Так, в молекуле Cl_2 связь неполярная ковалентная, а в молекуле HCl — полярная ковалентная, поскольку хлор сильнее притягивает электроны, чем водород. Если же электроотрицательности двух связанных атомов очень сильно отличаются друг от друга, как в случае лития и хлора, то

Таблица 1.2

Электроотрицательность элементов по Полингу[a]

							H									
							2,1									
Li	Be											B	C	N	O	F
1,0	1,5											2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,2											1,5	1,8	2,1	2,5	3,0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6	1,6	1,8	2,2	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
Cs	Ba	La—Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0,7	0,9	1,1—1,2	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np—No										
0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,3										

[a] *Pauling L.*, Nature of the Chemical Bond, 3 rd Ed., Cornell University Press (1960).

связь является полярной и обычно рассматривается как ионная, в которой положительный ион Li^+ электростатически связан с отрицательным ионом Cl^-. Такие высокополярные молекулы могут существовать в изолированном состоянии в газовой фазе только в небольших концентрациях, потому что они активно притягиваются друг к другу и, соединяясь, образуют бесконечную кристаллическую решетку. Структура такой ионной решетки целиком определяется упаковкой заряженных шаров, где главная роль принадлежит относительным размерам и зарядам ионов. Ионные решетки не служат предметом рассмотрения данной книги, поскольку развиваемые здесь положения не имеют непосредственного отношения к этим структурам. Однако следует помнить, что чисто ионная связь является лишь предельным случаем и большинство связей имеют в большей или в меньшей степени ковалентный характер. Поэтому многие так называемые ионные решетки имеют в значительной степени ковалентные связи, а принципы, рассматриваемые в данной книге, могут применяться и к таким структурам.

1.4. РАСПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР НА ВАЛЕНТНЫХ ОБОЛОЧКАХ

В 1940 г. Сиджвик и Пауэлл впервые предположили, что геометрия образующейся молекулы обусловлена расположением электронных пар на валентной оболочке атомов; позже это положение было развито в систему правил, получивших название *теории отталкивания валентных электронных пар*, которая в простой форме может пояснить и предсказать многие характерные особенности строения молекул. Первое и наиболее важное правило формулируется следующим образом: *электронные пары принимают такое расположение на валентной оболочке атома, при котором они максимально удалены друг от друга, т. е. электронные пары ведут себя так, как если бы они взаимно отталкивались.*

Допустим, что внутренние электронные оболочки заполнены, следовательно, атомный остов, содержащий ядро и эти заполненные внутренние оболочки, имеет сферическую форму и не влияет на распределение внешних, или валентных, электронов. Случай несферической формы атомного остова, который встречается в атомах переходных элемен-

тов, будет обсужден позже. Еще одно упрощение состоит в том, что все электронные пары, входящие в валентную электронную оболочку, считаются расположенными на одинаковом расстоянии от ядра. Соответствующие возможные конфигурации расположения различного числа электронных

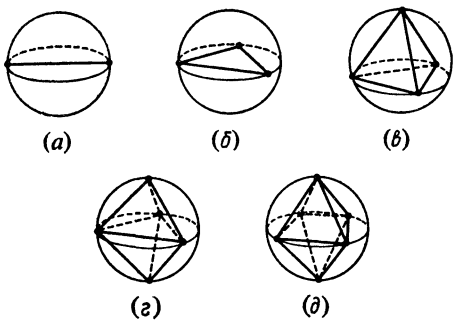


Рис. 1.1. Расположение точек с максимальным взаимным удалением на поверхности сферы.

а — линейное расположение 2 точек; *б* — расположение 3 точек в форме правильного треугольника; *в* — тетраэдрическое расположение 4 точек; *г* — тригонально-бипирамидальное расположение 5 точек; *д* — октаэдрическое расположение 6 точек.

пар (от 2 до 6), взаимно удаленных на максимальное расстояние, показаны в табл. 1.3 и на рис. 1.1. Если каждую электронную пару представить в виде точки, то расположение

Таблица 1.3

Число электронных пар	Конфигурация
2	Линейная
3	Правильный треугольник
4	Тетраэдр
5	Тригональная бипирамида
6	Октаэдр

пар можно изобразить в виде многогранника, который получается при соединении всех точек прямыми линиями. Тетраэдр и октаэдр — правильные многогранники, а тригональная бипирамида нет; она имеет 5 вершин, 9 ребер и

6 треугольных граней, но не все вершины и ребра эквивалентны друг другу (рис. 1.2).

Координация 2, 3, 4 и 6 электронных пар интуитивно очевидна, но она может быть получена и строгим образом,

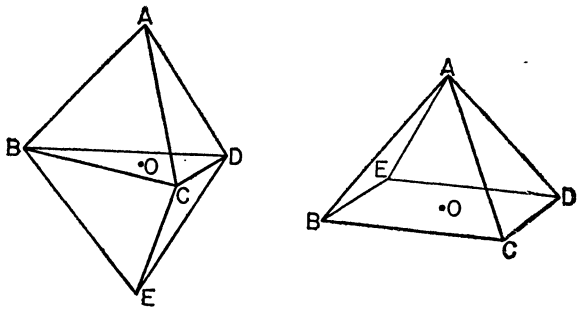


Рис. 1.2. Тригональная бипирамида и квадратная пирамида. Точка O является центром описывающей сферы радиуса r. Для тригональной бипирамиды справедливо соотношение $AB = AC = AD = BE = CE = DE = \sqrt{2}\,r$ и $BD = DC = CB = \sqrt{3}\,r$. Для квадратной пирамиды все 8 ребер равны $\sqrt{2}\,r$.

если рассматривать размещение данного числа точек (каждая точка представляет одну электронную пару) на поверхности сферы и добиваться максимального расстояния между любой парой точек. Решение этой задачи приводит к заключению, сформулированному выше; исключением служит случай 5 точек, где решение неопределенно, поскольку как тригональная бипирамида, так и тетрагональная пирамида и все промежуточные конфигурации представляют собой возможные решения. Если теперь минимизировать еще число таких кратчайших расстояний, то тригональная бипирамида, имеющая 6 расстояний, получает преимущество над квадратной пирамидой, имеющей 8 расстояний.

1.5. КОНФИГУРАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Каждая конфигурация данного числа электронных пар (табл. 1.3) может привести к нескольким молекулярным формам в зависимости от числа связывающих и неподеленных пар. Обозначим центральный атом буквой A, лиганд—X и неподеленную пару электронов—E. Тогда в молекуле AX_mE_n,

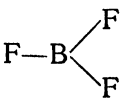
не содержащей кратных связей, будет $(m + n)$ электронных пар на валентной оболочке, из которых m — связывающие пары, а n — несвязывающие или неподеленные. При этом форма молекулы будет определяться наиболее вероятным расположением $(m + n)$ электронных пар. Рассмотрим несколько конкретных примеров.

Две электронные пары имеют линейную конфигурацию. Если обе пары связывающие, то молекула должна быть линейной, например хлорид бериллия в газовой фазе (1).

Cl—Be—Cl

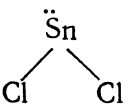
(1)

Три электронные пары направлены к вершинам правильного треугольника. Молекулы типа AX_3 с тремя связывающими электронными парами имеют плоскую форму правильного треугольника, например трехфтористый бор (2).



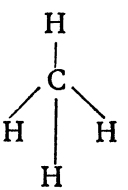
(2)

Молекулы типа AX_2E имеют изогнутую форму, например хлорид олова в газовой фазе (3).



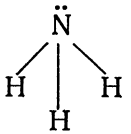
(3)

Четыре электронные пары имеют тетраэдрическую конфигурацию, поэтому молекулы типа AX_4 имеют форму тетраэдра, например метан (4).



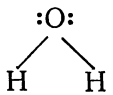
(4)

Пирамидальная форма характерна для молекул типа AX_3E, в которых неподеленная пара электронов направлена к одной из четырех вершин тетраэдра, как в молекуле аммиака (5).



(5)

Молекулы типа AX_2E_2 имеют изогнутую форму с двумя неподеленными парами электронов, направленными к вершинам тетраэдра, как в молекуле воды (6).



(6)

Пять электронных пар имеют тригонально-бипирамидальную конфигурацию, поэтому молекулы типа AX_5 имеют форму тригональной бипирамиды, например PCl_5 (рис. 1.3). Тригональная бипирамида представляет собой первый случай многогранника с неэквивалентными вершинами. Действительно, две аксиальные вершины *a* не эквивалентны трем экваториальным вершинам *e* (рис. 1.4, *a*). Это следует из того, что аксиальные вершины соседствуют с тремя экваториальными вершинами, расположенными под углом 90° к аксиальному направлению, а у каждой экваториальной вершины имеются две соседние вершины в направлениях под углом 90° и две вершины в направлениях под углом 120° к линии, соединяющей ее с центром. Такое геометрическое строение приводит к ряду важных последствий, подробно обсуждаемых в гл. 4. Здесь следует отметить, что в молекулах типа AX_4E для неподеленной пары возможны два неэквивалентных положения в тригональ-

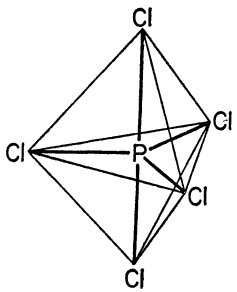


Рис. 1.3. Тригонально-бипирамидальная форма молекулы PCl_5.

ной бипирамиде—аксиальное или экваториальное. По причинам, которые изложены позже (гл. 3), неподеленные пары всегда занимают экваториальные положения. Следовательно, молекулы типа AX_4E имеют конфигурацию *в*, а не *б* (рис. 1.4). Эту геометрическую форму, которая реализуется,

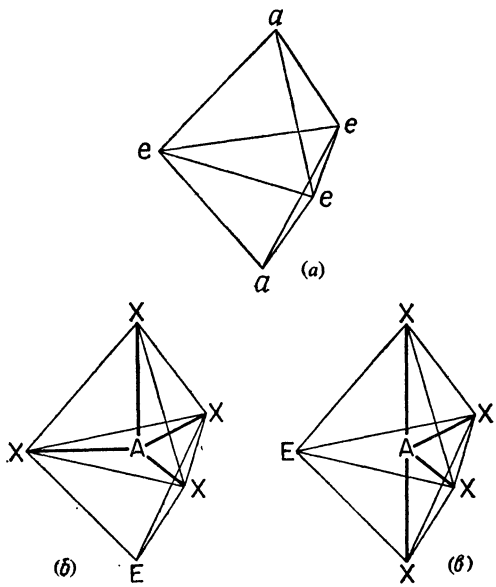


Рис. 1.4.

а — аксиальные *а* и экваториальные *е* положения в тригональной бипирамиде; *б*, *в* — альтернативные формы молекулы AX_4E.

например, в молекуле тетрафторида серы, можно назвать искаженным тетраэдром, или дисфеноидом. В молекулах типа AX_3E_2 обе неподеленные пары расположены в экваториальной плоскости и молекула имеет форму, показанную на рис. 1.5. В этом случае все три лиганда лежат в одной плоскости, но два валентных угла равны 90°, а один 180° вместо трех углов по 120°, как в молекуле AX_3. Примером может служить молекула ClF_3. Наконец, молекула типа AX_2E_3 (например, XeF_2) линейна. Такая геометрия является следствием расположения двух связывающих пар в аксиаль-

ных положениях и трех неподеленных пар в экваториальных положениях.

Молекулы типа AX_6 имеют октаэдрическую форму, например гексафторид серы (рис. 1.6). Молекулы типа AX_5E

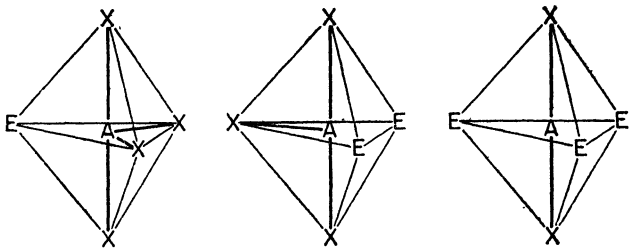


Рис. 1.5. Конфигурации молекул AX_4E, AX_3E_2 и AX_2E_3.

имеют конфигурацию квадратной пирамиды с неподеленной парой, занимающей шестую вершину октаэдра, как в молекуле IF_5 (рис. 1.7). В молекулах типа AX_4E_2 возможны две

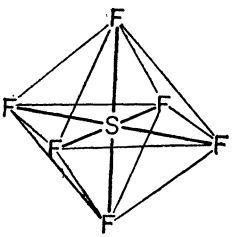


Рис. 1.6. Октаэдрическая форма молекулы SF_6.

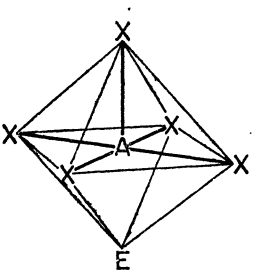


Рис. 1.7. Молекула типа AX_5E, имеющая форму квадратной пирамиды.

альтернативные конфигурации: неподеленные пары могут находиться либо в *цис*-, либо в *транс*-положении друг к другу. По причинам, которые будут обсуждены позже, неподеленные пары преимущественно имеют *транс*-конфигурацию, что приводит к плоской квадратной форме молекулы XeF_4 (рис. 1.8). Пока не известны молекулы типа AX_3E_3, но можно предсказать их структуру (рис. 1.9).

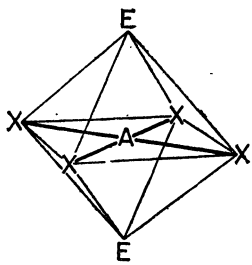


Рис. 1.8. Молекула типа AX_4E_2, имеющая плоскую квадратную форму.

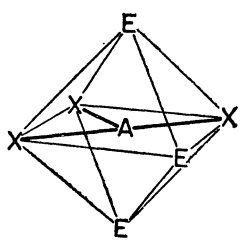


Рис. 1.9. Предсказываемая конфигурация молекул типа AX_3E_3

Сводка конфигураций молекул с одинарными связями, имеющих на валентной оболочке от 2 до 6 электронных пар и сферическую внутреннюю оболочку, приведена в табл. 1.4 и на рис. 1.10.

В этой главе были изложены основы теории, согласно которой геометрия молекулы, т. е. расположение лигандов вокруг центрального атома, полностью определяется преимущественной конфигурацией электронных пар на валентной оболочке центрального атома, причем взаимодействие

Таблица 1.4

Число электронных пар	Конфигурация	Число неподеленных пар	Тип молекулы	Геометрическая форма молекулы	Примеры
2	Линейная	0	AX_2	Линейная	$BeCl_2$
3	Правильный треугольник	0	AX_3	Правильный треугольник	BF_3
		1	AX_2E	V-образная	$SnCl_2$
4	Тетраэдрическая	0	AX_4	Тетраэдр	CCl_4
		1	AX_3E	Треугольная пирамида	NF_3
		2	AX_2E_2	V-образная	H_2O
5	Тригонально-бипирамидальная	0	AX_5	Тригональная бипирамида	PCl_5
		1	AX_4E	Типа SF_4[a]	SF_4
		2	AX_3E_2	Т-образная	ClF_3
		3	AX_2E_3	Линейная	XeF_2
6	Октаэдрическая	0	AX_6	Октаэдр	SF_6
		1	AX_5E	Квадратная пирамида	IF_5
		2	AX_4E_2	Квадрат	XeF_4

[a] Для этой асимметричной формы не существует определенного названия. Соответствующей идеальной фигурой является бисфеноид (симметрия C_{2v}), показанный на рис. 1.10, но формы реальных молекул отличаются от нее (гл. 4). Таким образом, в необходимых случаях удобнее всего говорить «молекула типа SF_4».

между лигандами не принимается во внимание и допускается, что такие взаимодействия имеют меньшее значение, чем отталкивание валентных электронных пар.

1.6. ПРАВИЛЬНЫЕ МНОГОГРАННИКИ

Как мы уже убедились, конфигурацию химических связей вокруг центрального атома можно наиболее просто описать, соединяя концы связей и тем самым образуя многогранник. Первый такой многогранник — тетраэдр, важное значение которого в химии было уже давно отмечено. Тетраэдр представляет собой правильный многогранник, гранями которого являются 4 правильных треугольника:

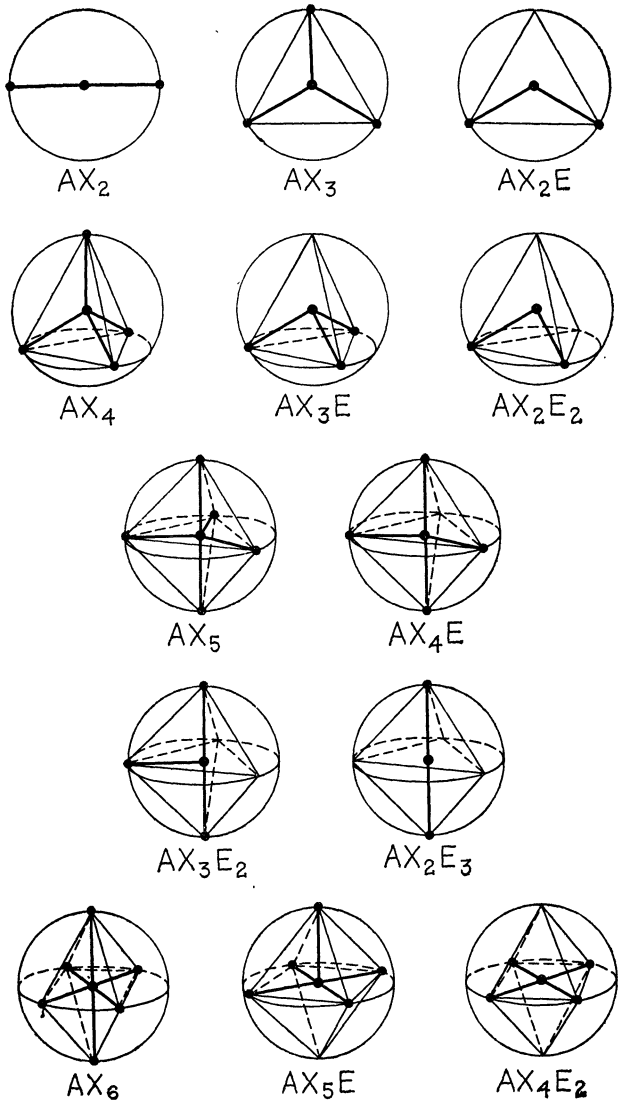


Рис. 1.10. Предсказываемые конфигурации молекул, имеющих на валентной оболочке до 6 электронных пар и сферическую внутреннюю оболочку.

он имеет 4 вершины и 6 ребер. Правильными многогранниками (или полиэдрами) называются такие многогранники, которые имеют равные многогранные углы и ребра, а их гранями являются одинаковые правильные многоугольники. Имеется пять таких правильных полиэдров. Они были полностью описаны древними греками, но, возможно, что были известны гораздо раньше, поскольку в одной из этрусских могил обнаружен пентагональный додекаэдр.

Можно легко доказать, что правильных многогранников должно быть только пять, и затем вывести их геометрическую форму. Действительно, для образования многогранного

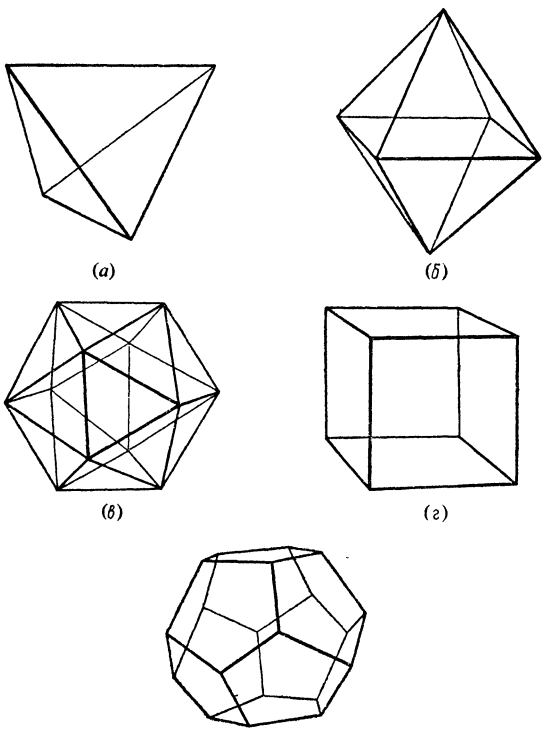


Рис. 1.11. Правильные многогранники.
а — тетраэдр; *б* — октаэдр; *в* — икосаэдр; *г* — куб; *д* — додекаэдр.

угла необходимо, чтобы в одной точке встретились по крайней мере три ребра. Если в каждой вершине встречаются по три ребра одинаковой длины, которые образуют треугольные грани, то результатом является тетраэдр — фигура с 4 гранями и 6 ребрами (рис. 1.11,*а*). Если четыре правильных треугольника встречаются в каждой вершине, то получается октаэдр — фигура с 6 вершинами, 8 гранями и 12 ребрами (рис. 1.11, *б*). Пять равных ребер, встречающихся в одной точке, приводят к икосаэдру — фигуре с 12 вершинами, 20 гранями и 30 ребрами (рис. 1.11,*в*). Если в одной точке встречаются шесть правильных треугольников, то получается бесконечная мозаика (рис. 1.12,*а*). Теперь продолжим рассмотрение, но с квадратными гранями. Три ребра, встречающиеся в одной вершине, приводят к кубу (рис. 1.11, *г*), а четыре ребра, сходящиеся в одной точке, снова ведут к бесконечной плоской решетке (рис. 1.12, *б*). При трех правильных пятиугольниках, встречающихся в одной точке, образуется додекаэдр (рис. 1.11, *д*). Поскольку внутренний угол в правильном пятиугольнике больше 90°, то очевидно, что в одной точке не могут встретиться больше чем три пятиугольника. Наконец, шестиугольники могут образовывать только бесконечную плоскую мозаику, если три ребра встречаются в одной точке (гексагональная мозаика на рис. 1.12, *в*).

Геометрические характеристики правильных многогранников суммированы в табл. 1.5 и могут быть еще проиллюстрированы формулой Декарта—Эйлера, которая гласит: «Число вершин + число граней — число ребер = 2».

Таблица 1.5

Характеристики правильных многогранников

Многогранник	Форма граней	Число ребер	Число граней	Число вершин
Тетраэдр	Треугольник	6	4	4
Октаэдр	»	12	8	6
Куб	Квадрат	12	6	8
Додекаэдр	Пятиугольник	30	12	20
Икосаэдр	Треугольник	30	20	12

Оказывается, что все многогранники, которые соответствуют максимальным расстояниям между точками на поверхности сферы, построены из треугольников. Поэтому при рассмотрении конфигурации электронных пар из всех правильных многогранников представляют интерес только тетраэдр, октаэдр и икосаэдр. Причем в стереохимии обычна тетраэдрическая конфигурация четырех и октаэдрическая конфигурация шести электронных пар. Валентные оболочки, содержащие более шести электронных пар, редко встречаются (гл. 5). Наличие более девяти электронных пар на валентной оболочке является очень необычным, поэтому, хотя икосаэдрическая конфигурация 12 электронных пар известна, она реализуется чрезвычайно редко. В настоящей книге обсужден ряд других многогранников, не являющихся правильными, но в подавляющем большинстве случаев с треугольными гранями. Один из таких многогранников нам уже встречался — это тригональная бипирамида (рис. 1.2), имеющая шесть треугольных граней.

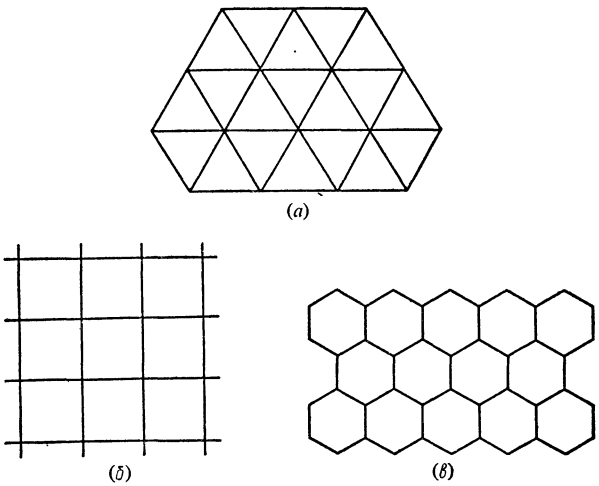


Рис. 1.12. Плоские решетки, или мозаики.
а — треугольная мозаика; *б* — квадратная мозаика; *в* — гексагональная мозаика.

1.7. ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

В последние годы с помощью спектральных и дифракционных методов получено большое число данных по межъядерным расстояниям (длинам связей) в молекулах и кристаллах. В частности, найдено, что длина одинарной связи между двумя определенными атомами часто незначительно отличается при переходе от одной молекулы к другой. Поэтому возникает возможность представить длину химической связи как сумму *ковалентных радиусов* тех атомов, которые ее образуют. С хорошей степенью приближения эти величины оказываются аддитивными. В табл. 1.6 приведены ковалентные радиусы некоторых элементов, по данным работ Полинга и Слейтера.

Таблица 1.6

Ковалентные радиусы некоторых элементов, Å

Li	1,45	Na	1,80	K	2,20
Be	1,05	Mg	1,50	Ca	1,80
B	0,81	Al	1,25	Ga	1,30
C—	0,77	Si	1,17	Ge	1,22
C=	0,67	P—	1,10	As—	1,21
C≡	0,60	P=	1,00	As=	1,11
N—	0,70	S—	1,04	Se—	1,17
N=	0,62	S=	0,94	Se=	1,07
N≡	0,55	Cl	0,99	Br	1,14
O—	0,66	Ar	0,95	Kr	1,11
O=	0,62			Sb	1,41
O≡	0,55			Te	1,37
F	0,64			I	1,33
Ne	0,62				

Примечание. Приведены радиусы элементов, образующих одинарные ковалентные связи, за исключением тех случаев, где указаны кратные связи. Данные взяты из: *Pauling L.*, Nature of the Chemical Bond, 3 rd ed., Cornell University Press (1960); *Slater J. C.*, J. Chem. Phys., 41, 3199 (1964). Значения радиусов инертных газов получены экстраполяцией.

Несколько отличающихся от этих величин ковалентных радиусов можно найти в работах других исследователей. Следует также помнить, что атомный ковалентный радиус в незначительной степени меняется с изменением степени окисления, числа и природы присоединенных лигандов. Учитывая эти ограничения, предлагаемые значения кова-

лентных радиусов можно использовать только для приближенной оценки длины одинарной химической связи. Двойные связи обычно короче, чем одинарные, а тройные — еще короче, поскольку положительно заряженные атомные остовы сильнее притягиваются друг к другу, если они связаны двумя электронными парами двойной связи или тремя электронными парами тройной связи. Ковалентные радиусы атомов, участвующих в образовании двойной и тройной связей, также приведены в табл. 1.6. Эти данные можно непосредственно сравнить с длинами одинарных, двойных и тройных связей, которые суммированы в табл. 1.7. На основании этого материала можно ввести понятие о химической связи с дробным порядком, если ее длина является промежуточной между длинами одинарной и двойной или двойной и тройной связей. Приближенные значения порядка таких связей можно найти из графика зависимости длины связи от ее порядка.

Таблица 1.7

Длина некоторых кратных связей, Å

C—C 1,54	C—N 1,47	N—N 1,47	C—O 1,43	N—O 1,36
C=C 1,33	C=N 1,22	N=N 1,25	C=O 1,23	N=O 1,22
C≡C 1,21	C≡N 1,15	N≡N 1,09	C≡O 1,13	N≡O 1,06

Энтальпия диссоциации (теплота диссоциации при постоянном давлении) двухатомных молекул служит полезной характеристикой прочности химической связи, например:

$$H_2 \rightarrow 2H, \qquad \Delta H^\circ = 104 \text{ ккал/моль};$$

$$Cl_2 \rightarrow 2Cl, \qquad \Delta H^\circ = 58 \text{ ккал/моль}.$$

Эту величину обычно называют *энергией химической связи* Для многоатомных молекул, содержащих более одной химической связи, теплота диссоциации определяет среднюю энергию связей, например:

$$H_2O \rightarrow 2H + O, \qquad \Delta H = 220 \text{ ккал/моль}.$$

Следовательно, средняя энергия связи O — H равна 110 ккал/моль. Это значение может быть использовано для приближенной оценки энергии связей O — H в других молекулах. В действительности найдено, что подобным образом полученные значения энергии связей оказываются достаточно близкими к полной энергии диссоциации молекулы. Некоторые средние энергии одинарных связей приведены в табл. 1.8, а кратных связей — в табл. 1.9.

Таблица 1.8

Средняя энергия некоторых одинарных связей (ккал/моль) при 298 К (в основном по данным Полинга)

	Si	H	C	I	Br	Cl	N	O	F
F	129	135	105		61	61	65	44	38
O	88	110	84		57	49	53	33	
N		93	70			48	38		
Cl	86	103	79	50	52	58			
Br	69	87	66	43	46				
I	51	71	57	63					
C	69	99	83						
H	70	104							
Si	42								

Таблица 1.9

Энергия некоторых кратных связей, ккал/моль

C—C 82	N—N 38	C—O 84	C—N 70
C=C 147	N=N 100	C=O 170	C=N 147
C≡C 194	N≡N 226	C≡O 262	C≡N 210

Еще одной полезной характеристикой прочности химических связей является *силовая постоянная валентного колебания*. Для двухатомной молекулы частота колебания

ν связана с силовой постоянной k и приведенной массой $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$, где m_1 и m_2 —массы атомов, следующим соотношением:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}.$$

Более прочные связи имеют бо́льшие силовые постоянные и частоты колебаний. Для многоатомных молекул силовые постоянные валентных колебаний, вообще говоря, невозможно определить строго и однозначно. Тем не менее полученные значения, несмотря на их приближенный характер, полезны для оценки прочности химических связей. Некоторые типичные значения приведены в табл. 1.10.

Таблица 1.10

Силовые постоянные $10^5 \cdot k$, дин/см[a]

HF	8,83	HC≡CH	15,72
HCl	4,81	HC≡N	17,7
HBr	3,84	C≡O	18,55
HI	2,93	N≡N	22,40
H—OH	7,7	OS=O	9,97
H—SH	4,1	F_2	4,45
$H_3C—CH_3$	4,50	Cl_2	3,19
$H_2C=CH_2$	9,57	Br_2	2,42
		I_2	1,70

[a] *Герцберг Г.*, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. Издатинлит, М., 1949; *Коттрел Т. С.*, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956.

Следующая важная характеристика химической связи— *дипольный момент*. Двухатомная молекула с полярной связью имеет положительный заряд на одном конце молекулы и равный ему по величине отрицательный заряд на другом конце. Произведение величины заряда на расстояние, разделяющее эти заряды, называется дипольным моментом молекулы. Если заряд измеряется в электростатических единицах заряда (ед. СГСЭ), а расстояние— в см, то дипольный момент измеряется в дебаях (D); $1D = 10^{-18}$ ед. СГСЭ·см. Дипольные моменты молекул галогеноводородов убывают в последовательности HF > HCl > HBr > HI, что указывает на снижение полярности связи с уменьшением электроотрицательности атомов галогенов (табл. 1.11).

Таблица 1.11

Дипольные моменты, длины связей и эффективные заряды молекул галогеноводородов

Молекула	Дипольный момент μ, D	Длина связи, Å	Эффективный заряд[a] $q_{эфф}$
HF	1,91	0,92	0,43
HCl	1,07	1,27	0,18
HBr	0,79	1,41	0,12
HI	0,38	1,61	0,05

[a] Эффективный заряд атома выражен в долях заряда одного электрона и вычислен из экспериментальных значений дипольного момента и длины связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Brand J. C. D., Speakman J., Molecular Structure, Arnold, London (1960).
Коттон Ф., Уилкинсон Дж., Современная неорганическая химия, «Мир», М., 1969.
Коттрелл Т. С., Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956.
Coxeter H. S. M., Regular Polytopes, 2nd Ed., Pitman Publishing Co. (1948).
Gillespie R. J., Nyholm R. S., Q. Rev. Chem. Soc., **11**, 339 (1957).
Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, Издатинлит, М., 1949.
Lewis G. N., J. Amer. Chem. Soc., **38**, 762 (1916).
Pauling L., Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, 1960.
Уитли П., Определение молекулярной структуры, «Мир», М., 1970.
Sidgwick N. V., Powell H. E., Proc. Roy. Soc., **A176**, 153 (1940).
Slater J. C., J. Chem. Phys., **41**, 3199 (1964).

ГЛАВА 2

Принцип Паули и заполненные орбитали

2.1. СПИН ЭЛЕКТРОНА И ПРИНЦИП ПАУЛИ

В гл. 1 сформулировано правило, согласно которому электронные пары стремятся расположиться так, чтобы они были максимально удалены друг от друга. Обоснованием этого правила служит принцип Паули — основной принцип, описывающий поведение электронов, которое зависит от важного свойства электрона, называемого спином. Кроме таких характеристик, как масса и заряд, электроны имеют еще магнитные свойства, а именно магнитный момент, который может приобретать только два значения, равных по величине, но противоположных по знаку. Возникновение магнитного момента можно себе представить как результат вращения электрона относительно собственной оси, причем вращение может быть как по часовой, так и против часовой стрелки. Следовательно, движущийся электрический заряд в форме электрона порождает магнитный момент с двумя противоположными ориентациями.

Обычно поведение электрона описывается волновой функцией ψ, а ее квадрат ψ^2 определяет вероятность нахождения электрона с данным спином в данной точке пространства. Полная волновая функция с хорошей степенью приближения может быть представлена в виде произведения двух ее составляющих: пространственной и спиновой волновых функций.

Выполнение принципа Паули — фундаментальное свойство электронов. Этот принцип нельзя вывести из более общих положений и его следует рассматривать как основополагающий факт, относящийся к поведению электронов. В первоначальной форме, данной Паули, он гласит: не может быть двух электронов с одинаковой пространственной волновой функцией, т. е. занимающих одну орбиталь, и одинаковыми спинами. Другим не менее важным свойством элект-

ронов является то, что они принципиально неразличимы. Как следствие их неразличимости обмен двух электронов не вызывает заметных изменений в рассматриваемой системе. Это означает, что квадрат волновой функции должен оставаться постоянным при обмене пространственными и спиновыми координатами для любых двух электронов. Такое требование накладывает ограничение на саму волновую функцию, поскольку она должна оставаться неизменной или изменять знак при обмене координат электронов. Другими словами, волновая функция должна быть или симметричной, или антисимметричной по отношению к обмену координатами для любых двух электронов. Однако установлено, что только антисимметричные функции правильно описывают поведение электронов, поэтому более общей формулировкой принципа Паули является требование антисимметричности для полной волновой функции при обмене электронами.

Принцип Паули можно записать в математической форме, если представить обмен между пространственными и спиновыми координатами для электронов 1 и 2 следующим образом:

$$\psi(x_1, x_2, x_3 \ldots) = -\psi(x_2, x_1, x_3 \ldots),$$

где x_1 — координаты электрона 1 и т. д. Если два электрона имеют одинаковые пространственные и спиновые координаты, т. е. $x_1 = x_2 = x$, то

$$\psi(x, x, x_3 \ldots) = -\psi(x, x, x_3 \ldots),$$

и, следовательно,

$$\psi(x, x, x_3 \ldots) = 0.$$

Таким образом, волновая функция обращается в нуль, если два электрона имеют одинаковый набор пространственных и спиновых координат, т. е. два электрона не могут иметь одинаковый спин и одновременно находиться в одной точке пространства. Однако для двух электронов с противоположными спинами с точки зрения принципа Паули такое

ограничение снимается. Это возможно, так как в данном случае пространственная составляющая волновой функции симметрична по отношению к обмену электронами, а ее спиновая составляющая антисимметрична.

Несколько расширив указанные представления, можно показать, что электроны с одинаковыми спинами стремятся находиться в разных точках пространства. В то же время электроны с противоположными спинами могут сближаться и стремятся занять одну и ту же область в пространстве. Следует подчеркнуть, что действие принципа Паули совершенно отлично и независимо от электростатического отталкивания между электронами как одинаково заряженными электрическими частицами. Для электронов с одинаковыми спинами электростатическое отталкивание усиливает их стремление к взаимному удалению, тогда как для электронов с противоположными спинами это отталкивание препятствует их сближению. Следовательно, принцип Паули приводит к возникновению определенной корреляции в расположении электронов для любой системы; это явление можно назвать спиновой корреляцией в отличие от корреляции зарядов, возникающей в результате электростатического отталкивания. В первом приближении разумно допустить, что для электронов с противоположным спином корреляция зарядов приблизительно нейтрализует спиновую корреляцию, оставляя лишь небольшую результирующую корреляцию расположения электронов. Для электронов с одинаковыми спинами оба вида корреляции усиливают друг друга, и они энергично стремятся удалиться в разные области пространства. Следовательно, если пара электронов с противоположными спинами находится в данной точке пространства, то вероятность того, что другие электроны будут находиться поблизости, очень мала. Другими словами, каждая электронная пара стремится вытолкнуть остальные электроны из той области пространства, где она находится. Область пространства, предпочтительно занимаемая только одной парой электронов, называется орбиталью; Додель называл ее ячейкой (loge).

Теперь перейдем к рассмотрению влияния принципа Паули на размещение электронов на внешней, или валентной, оболочке атома, имеющего сферические заполненные внутренние электронные оболочки.

2.2. РАСПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ НА ВАЛЕНТНЫХ ОБОЛОЧКАХ

Распределение электронов в любой системе определяется действием следующих факторов: кинетической энергией электронов, электростатическим притяжением к положительным ядрам, электростатическим отталкиванием от других электронов и принципом Паули. Влияние кинетической энергии сводится к движению электрона в некоторой части пространства, настолько большой, насколько это позволяют различные ограничения, обусловленные присутствием атомных ядер и других электронов. В настоящее время принято рассматривать электрон в виде заряженного облака, плотность которого в любой точке равна вероятности нахождения электрона в этой точке. Для системы, состоящей из одного ядра и единственного электрона, нет оснований считать, что вероятность нахождения электрона в каком-то одном направлении будет больше, чем в другом. Такое распределение электронной плотности является сферическим, т. е. не зависящим от угла. Поэтому для простой системы, состоящей из ядра с одним электроном, сам электрон может быть представлен в виде электронного облака, имеющего сферическую форму. Вероятность нахождения электрона на больших расстояниях от ядра очень мала, поэтому плотность электронного облака становится ничтожно малой. Тогда удается построить такую произвольную сферическую поверхность, которая включает практически весь электронный заряд. Это сферическое пространство, занимаемое электроном, можно считать графическим изображением орбитали; в данном случае речь идет о сферической, или *s*-орбитали. Если добавить второй электрон, то он будет испытывать притяжение со стороны положительного ядра и займет место в том же сферическом объеме пространства вокруг ядра при условии, что его спин противоположен спину первого электрона. Это произойдет в соответствии с принципом Паули, так как два электрона с противоположными спинами могут сближаться, т. е., в разумном приближении, занимать одну и ту же сферическую орбиталь, несмотря на электростатическое отталкивание между ними. Эти два электрона заполняют *K*-оболочку, которая, как видно из предыдущего, содержит только одну орбиталь. Следующий, третий, электрон

должен занять часть пространства вне K-оболочки — он занимает орбиталь второй, или L-оболочки. В отсутствие других электронов можно допустить, что и эта орбиталь имеет сферическую форму, окружая атомное ядро и пару 1s-электронов; перед нами 2s-орбиталь. Четвертый электрон займет ту же 2s-орбиталь, если его спин противоположен спину третьего электрона. Если же их спины параллельны, они уже не смогут находиться рядом друг с другом. Допустим теперь, что этот четвертый электрон займет ту же оболочку и, следовательно, будет находиться приблизительно на том же расстоянии от ядра; тогда указанные два электрона расположатся наиболее вероятным образом так, чтобы угол между направлениями к ним от ядра составлял 180°. Два электрона как бы делят между собой пространство вокруг центрального остова на две области, или орбитали, приблизительно имеющие форму полушарий (рис. 2.1)

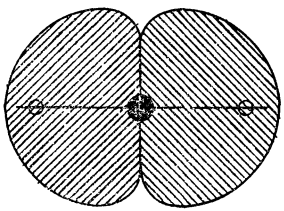


Рис. 2.1. Линейное расположение и приблизительная форма орбиталей двух электронов с одинаковыми спинами на одной валентной оболочке.

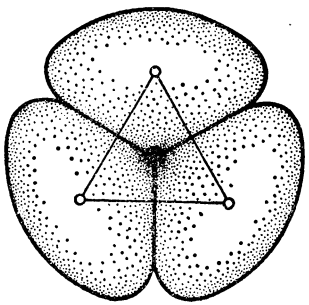


Рис. 2.2. Плоское треугольное расположение трех электронов с одинаковыми спинами на одной валентной оболочке.

Это не означает, что в свободном атоме общее распределение электронной плотности не имеет сферической формы, поскольку в отсутствие некоторого выделенного направления в пространстве возможна любая ориентация двух электронов по отношению к выбранным координатным осям. Речь идет

только о том, что взаимное расположение таких электронов фиксировано и угол составляет 180°.

Максимальное взаимное удаление трех электронов с одинаковыми спинами, очевидно, достигается в том случае, если их расположить по углам правильного треугольника, окружающего центральный остов. Такое расположение характеризуется углами в 120° (рис. 2.2). Тетраэдр с атомным остовом в центре представляет необходимую координацию четырех электронов с одинаковыми спинами, при которой осуществляется максимальное взаимное удаление электронов (рис. 2.3). На рис. 2.4 показан другой способ изображения того, как два, три и четыре электрона с параллельными спинами делят пространство вокруг центрального атомного остова, занимая определенные сегменты сферы, которые символизируют орбитали каждого электрона. Нет необходимости продолжать это гипотетическое обсуждение свободных атомов с валентными оболочками, состоящими из электронов с параллельными спинами. Целесообразнее рассмотреть более типичный случай, который осуществляется для подавляющего большинства стабильных молекул и имеет

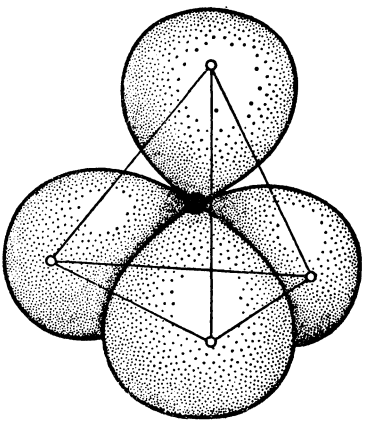


Рис. 2.3. Тетраэдрическое расположение и приблизительная форма орбиталей четырех электронов с параллельными спинами на одной валентной оболочке.

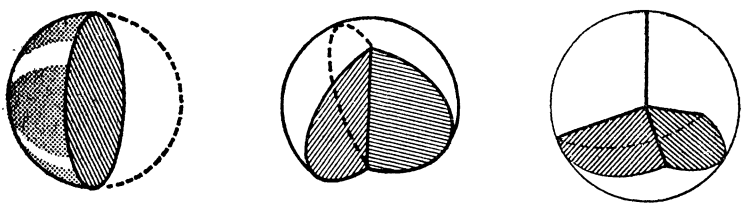


Рис. 2.4. Сегменты сферы, моделирующие орбитали двух, трех и четырех электронов с параллельными спинами.

непосредственное отношение к геометрии молекул. Это случай равного числа электронов с противоположными спинами.

Пусть валентная оболочка состоит из шести электронов, три из которых имеют один спин, а три других противоположный. В каждом наборе электронов с одинаковыми спинами наиболее вероятным будет треугольное расположение электронов вследствие спиновой корреляции (рис. 2.5). В каж-

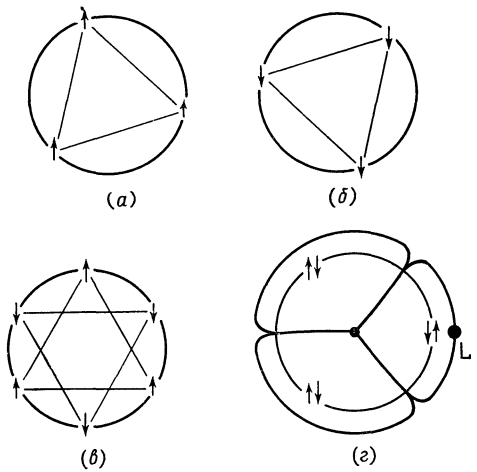


Рис. 2.5.

а — треугольник, вписанный в окружность, моделирует набор из трех электронов с одинаковыми спинами; *б* — другой набор из трех электронов со спинами, противоположными случаю *а*; *в* — оба набора вписаны в одну окружность. Спиновая корреляция сохраняет наиболее вероятное треугольное расположение в каждом наборе, но оба набора стремятся держаться порознь из-за электростатического отталкивания; *г* — появление лиганда L заставляет объединиться два электрона и занять общую орбиталь, в результате остальные электроны с противоположными спинами начинают группироваться в пары.

дом отдельном наборе электростатическое отталкивание только способствует этому расположению. Для электронов с противоположными спинами спиновая корреляция способствует их сближению, но корреляция зарядов этому препятствует, создавая, таким образом, только небольшую результирующую корреляцию между электронами с противоположными спинами. Следовательно, в первом приближении можно считать, что два набора электронов с треугольным расположением независимы друг от друга. Одна-

ко в молекулах валентные электроны атомов всегда находятся под влиянием по крайней мере еще одного атомного ядра; это обстоятельство приводит к дополнительной корреляции между двумя наборами электронов с противоположными спинами. В рассматриваемом случае два электрона с противоположными спинами попадают в одну часть пространства, чтобы образовать химическую связь со вторым атомом; это автоматически способствует объединению в пары остальных электронов. Поэтому если валентная оболочка атома состоит из трех электронов с одним спином и трех электронов с противоположным спином и если образуется хотя бы одна химическая связь, то три электронные пары располагаются в одной плоскости с направляющими углами в 120°.

Очень важным является случай восьми валентных электронов в атоме. Здесь можно выделить две независимые тетраэдрические группы из четырех электронов, которые отличаются ориентацией спинов. Образование одной химической связи приводит только к частичному совпадению этих тетраэдров*, поскольку существует еще возможность вращения этих двух групп относительно направления образовавшейся связи. Наконец, образование второй химической связи фиксирует оба тетраэдра, и возникает единое тетраэдрическое окружение четырех электронных пар вокруг центрального остова (рис. 2.6).

Таким образом, мы видим, что принцип Паули действительно служит обоснованием для допущения того, что валентная оболочка атома в молекуле содержит электронные пары, которые располагаются на возможно более далеком расстоянии друг от друга. Следует отметить, что для двухатомных молекул с цилиндрической симметрией относительно оси химической связи нет необходимости, чтобы электроны располагались парами вокруг этой оси.

Вследствие своего движения каждый электрон стремится занять максимальный объем в пространстве в присутствии атомных ядер и двух электронов. Поэтому можно считать, что электронные пары делят все доступное пространство во-

* Совпадение с одной вершиной, при котором вершины противолежащих граней этих тетраэдров могут относиться как наборы из трех электронов с противоположными спинами (см. рис. 2.5,*в*). — *Прим. ред.*

круг атомного остова так, что каждая пара занимает некоторую часть пространства, или орбиталь, с центром, находящимся в вершине одного из многогранников, перечисленных в табл. 1.3. Принцип Паули позволяет двум электронам с противоположными спинами занимать одну орбиталь, но не позволяет другим электронам находиться в объеме пространства, уже занятого парой электронов, так как электроны

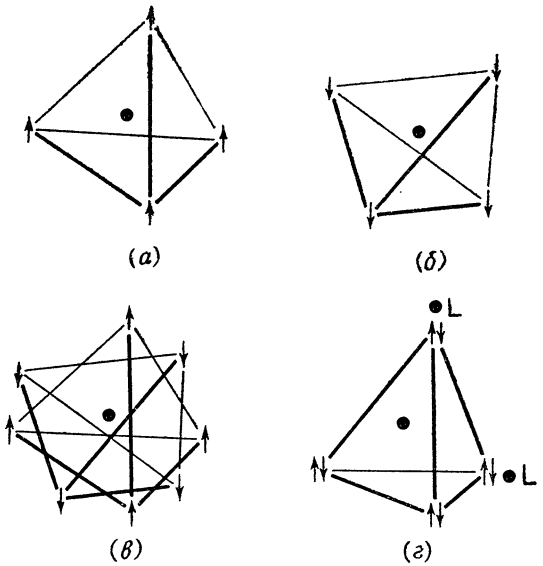


Рис. 2.6.

а, б — наборы из четырех электронов с одинаковыми спинами; *в* — два набора с противоположными спинами, занимающими одну валентную оболочку; *г* — четыре пары электронов, образованные в результате присутствия двух лигандов L.

с параллельными спинами стремятся избегать друг друга. Отсюда возникает представление о паре электронов как о более или менее непроницаемом облаке заряда, которое занимает определенный объем и не допускает другие электроны в эту часть пространства. Для простоты можно говорить, что данное электронное облако отталкивает другие электронные облака.

Возможные расположения различного количества электронных пар можно показать на довольно простой модели.

Представим электронное облако каждой пары электронов в виде шаров из пенопласта. Пары шаров соединяются друг с другом пружинкой, которая крепится штырьками внутри шаров, как показано на рис. 2.7. Связки из четырех и шести

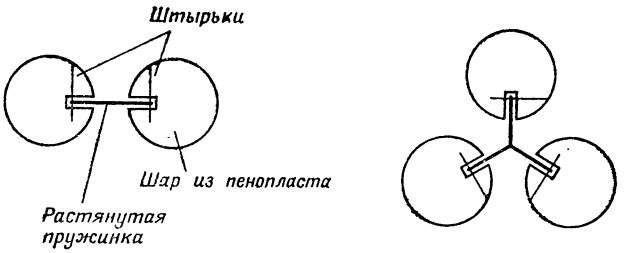


Рис. 2.7. Схема построения моделей, иллюстрирующих расположение электронных пар согласно концепции жестких сфер.

шаров получаются, если соединить вместе две или три пары. Эти связки будут иметь форму тетраэдра и октаэдра соответственно (рис. 2.8). Пружинка моделирует притяжение электронных облаков положительно заряженным атомным остовом в центре. Можно изготовить также связку из трех шаров, как показано на рис. 2.7, и если соединить ее с парой

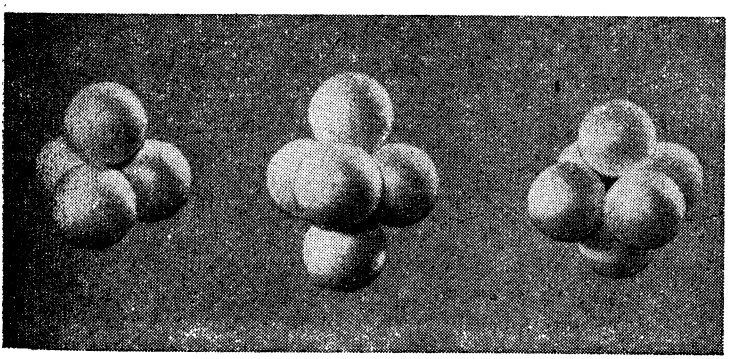


Рис. 2.8. Модель упругих шаров для тетраэдрического, тригонально-бипирамидального и октаэдрического расположения 4, 5 и 6 электронных пар соответственно.

шаров, то связка из пяти шаров примет форму тригональной бипирамиды (рис. 2.8).

Те же модели можно использовать для иллюстрации того, что другие расположения, например квадратная координация для четырех шаров или тетрагонально-пирамидальная для пяти, обладают меньшей устойчивостью. Для этого необходимо сначала, приложив усилие, построить необходимую фигуру. Затем после легкого встряхивания видно, как шары приобретают более стабильное расположение.

Предположение о том, что электронные облака могут быть представлены в виде жестких шаров, является удобной и в то же время достаточно хорошей моделью, которая широко используется в данной книге. Впервые эта модель была предложена Кимболлом, а затем развита в работах Бента, который назвал ее моделью касающихся сфер; с равным правом она может быть названа моделью жестких сфер, или шаров.

2.3. ПЕРЕКРЫВАНИЕ И ВЗАИМНОЕ ПРОНИКНОВЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБЛАКОВ

Выше мы рассмотрели простую модель, в которой электронные облака представляются в виде жестких, непроницаемых сфер. Между этими сферами нет никакого взаимодействия, когда они не касаются друг друга,но они отталкиваются с бесконечно большой силой, когда приходят в соприкосновение. Силу такого взаимодействия можно представить уравнением вида $F = 1/r^n$, где r — расстояние между поверхностями двух электронных облаков и n стремится к бесконечности. Было бы правильнее не моделировать электронное облако в виде определенной геометрической фигуры с хорошо обозначенной поверхностью, а считать, что электронные облака способны к частичному взаимному проникновению и взаимной деформации, хотя это и противоречит принципу Паули. Отталкивание между электронными облаками в этом приближении описывается уравнением $F = 1/r^n$, где n — достаточно большое число (~ 10) и r— расстояние между «центрами» электронных облаков, т. е. точками с максимальной электронной плотностью. Если бы взаимодействие между электронными облаками было чисто электростатическим, для него был бы справедлив закон Кулона $F = 1/r^2$. Теперь,

возвращаясь к модели, где ищется расположение точек на поверхности сферы, предположим, что эти точки взаимодействуют друг с другом по закону Кулона. Тогда можно показать, что для числа точек от двух до шести конфигурация с минимальной суммарной энергией системы в то же время является конфигурацией, в которой кратчайшие расстояния между точками являются максимальными. Требование максимального кратчайшего расстояния между любыми двумя частицами эквивалентно взаимодействию типа $F = 1/r^n$ с n, стремящимся к бесконечности. Таким образом, хотя мы и не знаем точной величины показателя n, вполне разумно допустить, что конфигурация любого числа частиц вплоть до 6, обладающая минимальной энергией, не зависит от n, поскольку одинаковые конфигурации осуществляются и при $n = 2$, и при $n = \infty$. Отсюда можно сделать вывод, что наиболее вероятные конфигурации электронных пар, выведенные при помощи модели жестких сфер, на самом деле справедливы и для тех случаев, когда электронные облака взаимно деформируют друг друга и даже перекрываются в какой-то степени. Между такими облаками все равно возникает отталкивание, поскольку перекрывание противоречит принципу Паули, и сила отталкивания быстро возрастает с увеличением степени перекрывания.

2.4. РАЗМЕРЫ ОБЛАКОВ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР

Вследствие того что геометрическое строение молекул зависит от расположения электронных пар на валентной оболочке, очень важно иметь сведения об их объеме и числе на данной электронной оболочке. Приблизительная оценка объемов электронных пар может быть получена при помощи модели жестких сфер. Согласно этой модели, длина ковалентной связи d равна сумме радиусов двух атомных остовов и диаметра совместно используемой электронной пары:

$$d = r^{A}_{\text{остов}} + r^{B}_{\text{остов}} + 2r_e,$$

где r_e — радиус связывающей электронной пары (рис. 2.9). Для гомоядерной двухатомной молекулы ковалентный радиус атома $r_{\text{ков}} = {}^1/_2 d$, поэтому справедливо следующее соотношение:

$$r_{ков} = r_{остов} + r_e$$

или

$$r_e = r_{ков} - r_{остов}.$$

Из этого соотношения можно рассчитать радиусы электронных пар для большинства элементов главных групп периодической системы элементов (табл. 2.1), используя значения ковалентных радиусов (табл. 1.6) и ионных радиусов по Полингу, которые соответствуют размерам атомных остовов (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Размер облаков связывающих электронных пар, Å

Элемент	$r_{ков}$	$r_{остов}$	r_e	$r_{остов} / r_e$	Координационное число
Li	1,45	0,60	0,86	0,71	8
Be	1,05	0,31	0,74	0,42	4—6
B	0,81	0,20	0,61	0,33	4
C	0,77	0,15	0,62	0,24	4
N	0,70	0,11	0,59	0,19	3
O	0,66	0,09	0,57	0,16	3
F	0,64	0,07	0,57	0,12	2
Ne	0,62	0,06	0,56	0,11	2
Na	1,80	0,95	0,85	1,12	>9
Mg	1,50	0,65	0,85	0,77	9
Al	1,25	0,50	0,75	0,67	8
Si	1,17	0,41	0,76	0,54	6
P	1,10	0,34	0,76	0,45	6
S	1,04	0,29	0,75	0,39	4—6
Cl	0,99	0,26	0,73	0,36	4
Ar	0,95	0,23	0,72	0,32	4
K	2,20	1,33	0,87	1,53	>9
Ca	1,80	0,49	0,81	1,22	>9
Ga	1,30	0,62	0,68	0,91	9
Ge	1,22	0,53	0,69	0,77	9
As	1,21	0,47	0,74	0,64	7—8
Se	1,17	0,42	0,75	0,56	6
Br	1,14	0,39	0,75	0,52	6
Kr	1,11	0,36	0,75	0,48	6
Sb	1,41	0,62	0,79	0,78	9
Te	1,37	0,56	0,81	0,69	8
I	1,33	0,50	0,83	0,60	6—7

Для элементов каждого периода существует некоторый средний радиус электронной пары (Å): 0,6 для элементов вплоть до неона; 0,75 для элементов вплоть до аргона;

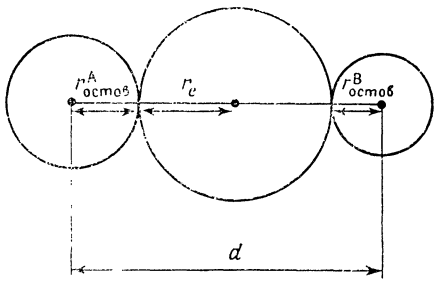


Рис. 2.9. Соотношение между радиусом орбитали электронной пары r_e и длиной ковалентной химической связи d.

0,75 для элементов вплоть до криптона и 0,8 для элементов вплоть до ксенона. Отсюда видно, что все поделенные пары имеют практически одинаковые объемы, за исключением сравнительно меньших по объему электронных пар элементов от бора до неона, атомные остовы которых невелики, но имеют большие положительные заряды. Знание размеров атомного остова и объемов поделенных электронных пар, находящихся на валентной оболочке, позволяет рассчитать число электронных пар, которые могут быть размещены вокруг атомного остова. Этот расчет дает максимальный объем валентной оболочки атома, или, другими словами, координационное число внутреннего остова по отношению к электронным парам. Его легко сделать, используя отношение радиусов, которое обычно применяют для вычисления координационного числа в кристалле при упаковке анионов вокруг катиона. Предельные отношения $r_{остов}/r_e$ для всех возможных координационных чисел приведены в табл. 2.2. Данное координационное число становится возможным, если превышено соответствующее отношение радиусов и при том условии, что электронные облака не находятся в сжатом состоянии и контактируют с атомным остовом. Полученные таким образом координационные числа элементов представлены в табл. 2.1. Максимальное координационное число уменьшается от 8 у Li до 4 у B и C, затем до 3 у N и O и, на-

Таблица 2.2

Минимальное отношение радиусов

Многогранник	Координационное число	Минимальное отношение радиусов
Треугольник	3	
Тетраэдр	4	0,225
Октаэдр	6	0,414
Одношапочный октаэдр	7	0,592
Квадратная антипризма	8	0,645
Трехшапочная тригональная призма	9	0,732

конец, до 2 у F. На первый взгляд эти результаты могут показаться неудовлетворительными, поскольку известно, что азот, кислород и фтор имеют практически без исключений по четыре электронные пары на валентной оболочке. Отсюда мы можем заключить только, что облака электронных пар этих элементов находятся в очень сжатом состоянии, и электронные пары из-за сильного взаимного отталкивания могут быть оттеснены от центрального остова, т. е. в рамках модели жестких сфер они уже не касаются остова. Это явление аналогично тому, что имеет место в случае небольшого катиона, например Li^+, который не может заполнить ни тетраэдрическую, ни октаэдрическую пустоты при плотной упаковке анионов в кристалле. Позже мы увидим, как эти особенности приводят к очень важным следствиям и являются одной из причин того, что элементы от углерода до фтора сильно отличаются по химическим свойствам от более тяжелых аналогов в периодической системе.

Максимальные координационные числа, рассчитанные для элементов третьего периода (от Na до Ar), свидетельствуют о том, что их валентные оболочки больше, чем для элементов предыдущего периода. Вслед за большими координационными числами для металлов мы приходим к координационному числу 6 для кремния, фосфора и серы. Следует отметить, что размер атомного остова серы несколько меньше, чем необходимо для шестерной координации, но, учитывая возможность небольшого сжатия облаков электронных пар и приближенный расчет размеров их облаков,

можно сделать вывод, что у серы возможно координационное число 6. Для хлора и аргона можно предсказать только координационное число 4. Для хлора известны также большие координационные числа, когда он связан с сильно электроотрицательными лигандами (это будет рассмотрено в следующей главе). В четвертом периоде координационные числа уменьшаются от больших значений для металлических элементов до 6 для селена, брома и криптона. В следующем периоде координационные числа еще больше, уменьшаясь до 8 для теллура, 7 для иода и 6 для ксенона. Эти координационные числа следует рассматривать только как приближенные; они могут быть несколько изменены, если принять во внимание изменение размера облаков электронных пар, о чем будет сказано в следующей главе. Тем не менее эти координационные числа достаточно хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными для неметаллических элементов главных групп периодической системы и подтверждают экспериментально установленную тенденцию увеличения координационного числа при возрастании порядкового номера элемента в группе и уменьшения координационного числа при возрастании порядкового номера вдоль периода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Bent H. A., J. Chem. Ed., **40**, 446, 523 (1963); **42**, 302, 348 (1965); **44**, 512 (1967); **45**, 768 (1968).

Daudel R., The Fundamentals of Theoretical Chemistry, Pergamon, 1968.

Kimball G. E., ссылки на неопубликованные работы Кимболла и его сотрудников даны в работах Бента.

Linnett J. W., Wave Mechanics and Valency, Methuen, 1960; The Electronic Structure of Molecules, Methuen, 1964.

Lennard-Jones J. E., Adv. Sci., **51**, 136 (1954).

Pauling L., Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell University Press, 1960.

ГЛАВА 3

Влияние неэквивалентности электронных пар

В гл. 1 предполагалось, что все электронные пары, находящиеся на данной валентной оболочке, эквивалентны друг другу независимо от того, являются ли они связывающими или несвязывающими. Предполагалось также, что если электронные пары связывающие, то этот факт никак не зависит от природы лиганда. На самом деле это не так, поэтому формы молекул, описанные в гл. 1, правильны лишь в первом приближении. Обычно имеются небольшие отклонения от предсказываемых величин, например валентные углы в молекулах NH_3 и H_2O равны 107,3 и 104,5° соответственно вместо предсказанного угла 109,5° в правильном тетраэдре. Валентный угол в молекуле ClF_3 равен 87,5°, т. е. опять меньше, чем предсказываемое значение 90°. Эти отклонения от идеальных валентных углов являются следствием неэквивалентности связывающих и неподеленных электронных пар. Предсказания гл. 1 можно считать полностью справедливыми, только если все электронные пары связывающие и связь осуществляется с одинаковыми лигандами, как, например, в молекулах CH_4 и SF_6. Во всех остальных случаях, т. е. когда имеются кроме связывающих еще неподеленные пары или когда не все лиганды идентичны, наблюдаются отклонения от таких идеальных форм. Причиной указанных отклонений служат разная форма и размер облаков электронных пар на валентной оболочке и, следовательно, различный характер их взаимодействия.

3.1. НЕСВЯЗЫВАЮЩИЕ ИЛИ НЕПОДЕЛЕННЫЕ ПАРЫ ЭЛЕКТРОНОВ И ВАЛЕНТНЫЕ УГЛЫ

Неподеленная пара находится под влиянием только одного положительно заряженного атомного остова, поэтому можно ожидать, что ее облако несколько больше, чем у

связывающей пары, находящейся на той же валентной оболочке, но в поле двух положительных атомных остовов. Приблизительную оценку размеров облаков неподеленных пар можно получить исходя из ионных радиусов P^{-3}, S^{-2} и Cl^{-}, так как все их валентные оболочки состоят из четырех неподеленных пар электронов. При помощи модели жестких сфер радиус неподеленной электронной пары можно выразить формулой $r_e = \frac{1}{2}(r_{ион} - r_{остов})$ (рис. 3.1). По-

Таблица 3.1

Размер облаков неподеленных электронных пар, Å

Элемент	$r_{ион}$	$r_{остов}$	r_e	$r_{остов}/r_e$	Координационное число
C	2,60	0,15	1,17	0,13	3
N	1,71	0,11	0,80	0,14	3
O	1,40	0,09	0,66	0,14	3
F	1,36	0,07	0,65	0,11	2
Ne	1,32	0,06	0,63	0,10	2
Si	2,71	0,41	1,15	0,36	4
P	2,12	0,34	0,89	0,38	4
S	1,84	0,29	0,77	0,38	4
Cl	1,81	0,26	0,77	0,34	4
Ar	1,78	0,23	0,77	0,30	4
Ge	2,72	0,53	1,15	0,46	6
As	2,22	0,47	0,87	0,54	6
Se	1,98	0,42	0,78	0,54	6
Br	1,93	0,39	0,78	0,50	6
Kr	1,88	0,36	0,76	0,47	6

лученные таким образом значения приведены в табл. 3.1, откуда можно видеть, что радиусы несвязывающих электронных пар действительно больше, чем радиусы связывающих электронных пар, указанные, в табл. 2.1. Как следствие такого соотношения размеров происходит уменьшение координационных чисел по сравнению с приведенными ранее. Они все оказываются меньше 4 для элементов от углерода до неона, равны 4 для элементов от крем-

ния до аргона и 6 для элементов от германия до криптона.

Поскольку неподеленная электронная пара находится под влиянием только одного атомного остова, она в максимальной степени стремится заполнить пространство вокруг этого атомного остова. Поэтому в отсутствие других электронных пар она занимала бы сферическую орбиталь, симметрично расположенную вокруг атомного остова. Однако если присутствуют другие электронные пары, степень заполнения пространства вокруг остова будет ограничена. Это положение иллюстрируется на рис. 3.2 для плоского расположения трех электронных пар. Легко убедиться, что бóльший размер облака неподеленной пары и ее более симметричное расположение по отношению к центральному остову приводят к уменьшению валентных углов между связывающими электронными парами. Более симметричное расположение несвязывающей электронной пары по отношению к остову означает, что она занимает больше места, чем связывающие пары, на поверхности, ограничивающей атомный остов. Этот эффект усиливается, поскольку неподеленная электронная пара больше по объему, чем связывающая. Наконец, если мы модифицируем модель жестких сфер, вводя некоторые искажения облаков электронных пар, в частности позволяя им занимать бóльший объем, то мы придем к такому соотношению несвязывающей и связывающей пар на валентной оболочке атома, которое показано на рис. 3.3.

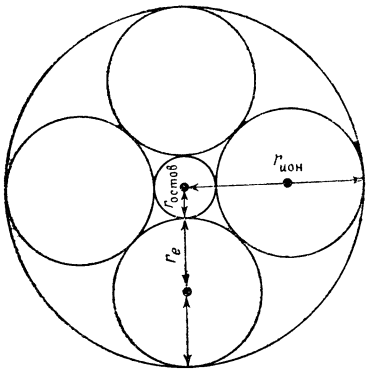


Рис. 3.1. Оценка размера облака неподеленных электронных пар на основе ионных радиусов в рамках модели жестких сфер.

Неподеленные электронные пары стремятся занимать больше места на поверхности, окружающей атом, поэтому, если они больше по объему и расположены более симметрично по отношению к внутреннему остову, валентные углы

связывающих пар будут меньше, чем в случае только эквивалентных электронных пар на валентной оболочке, как это показано на рис. 3.2. Следовательно, валентные углы будут

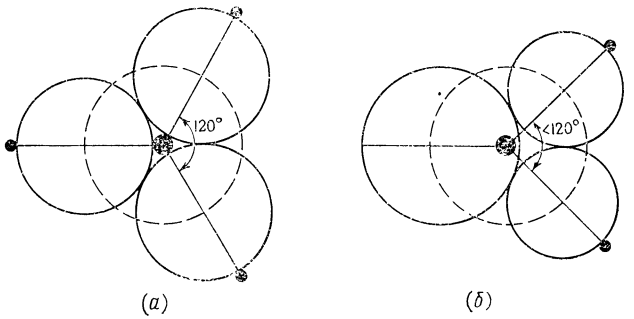


Рис. 3.2. Влияние объемистой неподеленной пары на валентные углы в молекулах.

а — симметричное плоское расположение трех эквивалентных связывающих электронных пар с валентным углом между ними 120°; *б* — несимметричное расположение двух связывающих и одной неподеленной пары, приводящее к валентному углу < 120°.

меньше, чем их идеальные значения, связанные с данным числом эквивалентных электронных пар, т. е. 109,5° для тетраэдрического расположения четырех пар и 90° для октаэдрического расположения шести электронных пар. Действительно, в ряду CH_4, NH_3 и H_2O валентные углы уменьша-

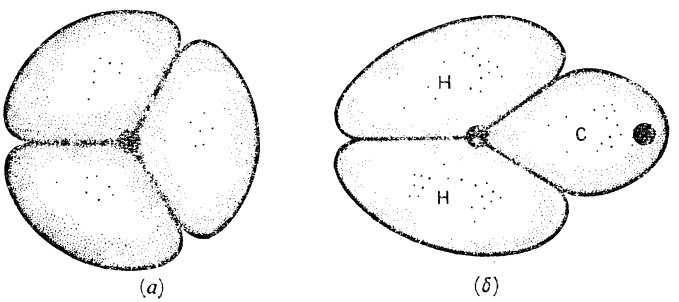


Рис. 3.3. Схематическое изображение различий размера и формы облаков связывающих и неподеленных электронных пар.

а — три эквивалентные связывающие пары; *б* — две неподеленные (н) и одна связывающая пары (с).

ются по мере возрастания числа неподеленных пар: 109,5, 107,3 и 104,5° соответственно (рис. 3.4). Если неподеленная пара стремится расшириться и занять в пространстве возможно больше места вокруг центрального остова по сравнению со связывающей парой, то разумно предположить, что она взаимодействует, т. е. отталкивает другие электронные пары, более энергично, чем связывающая электронная пара. В результате мы приходим к общему выводу о том, что на одной валентной оболочке неподеленные электронные пары больше по объему, чем связывающие, и что они взаимодействуют с другими элекронными парами сильнее, чем связывающие пары. Здесь термин «взаимодействие» означает отталкивание. Наибольшего взаимодействия следует ожидать между двумя неподеленными парами; далее отталкивание будет уменьшаться в следующем порядке; неподеленная пара (н—н)> связывающая пара — неподеленная пара (с—н) > связывающая пара — неподеленная пара связывающая пара (с — с).

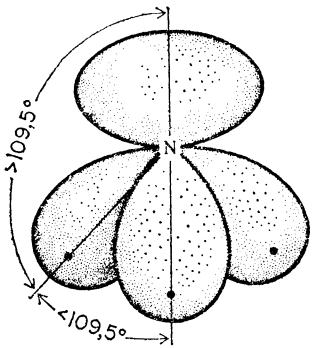


Рис. 3.4. Орбитали связывающих и неподеленных электронных пар в молекуле аммиака.

Бо́льший размер неподеленной пары вызывает уменьшение валентного угла по сравнению со значением 109,5° для идеальной тетраэдрической молекулы.

3.2. НЕПОДЕЛЕННЫЕ ПАРЫ ВАЛЕНТНЫХ ОБОЛОЧЕК, ОБРАЗУЮЩИЕ ОКТАЭДРИЧЕСКУЮ И ТРИГОНАЛЬНО-БИПИРАМИДАЛЬНУЮ КОНФИГУРАЦИИ

Если на валентной оболочке атома возможны альтернативные положения одной или нескольких неподеленных пар, они стремятся занимать такие положения, где их взаимодействия с другими электронными парами минимальны. Поскольку взаимодействие между неподеленными парами наиболее сильное, логично допустить, что неподеленные пары будут всегда стремиться к максимальному удалению

друг от друга. Следовательно, в молекулах типа AX_4E_2, например XeF_4, неподеленные пары займут *транс*-положение относительно друг друга (рис. 1.8).

Этот важный вывод является настолько общим, что заслуживает дальнейшего рассмотрения. Если в молекуле AX_4E_2 выбрать плоскость, содержащую две неподеленные пары, то возможны два варианта взаимного расположения электронных пар (рис. 3.5). Легко видеть, что *транс*-рас-

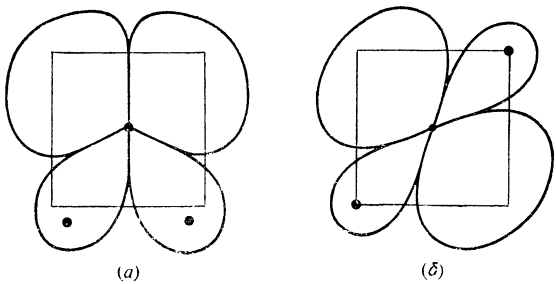


Рис. 3.5. Альтернативное расположение двух связывающих и двух неподеленных электронных пар, находящихся в одной плоскости октаэдрической молекулы AX_4E_2.
а — *цис*-конфигурация; *б* — *транс*-конфигурация.

положение включает четыре взаимодействия типа с—н, в то время как *цис*-расположение включает одно взаимодействие типа с—с, два взаимодействия типа с—н и одно взаимодействие н—н. Условием большей стабильности *транс*-расположения будет неравенство:

$$1 \text{ отталкивание с — с} + 1 \text{ отталкивание н — н} > \\ > 2 \text{ отталкивания с — н.}$$

Сила отталкивания между двумя электронными парами изменяется обратно пропорционально расстоянию между ними в некоторой достаточно высокой степени, поэтому энергия такого взаимодействия как функция расстояния между двумя электронными парами может быть приближенно представлена так, как это показано на рис. 3.6. Здесь видно, что благодаря большему объему неподеленных пар энергия их взаимодействия начинает быстро расти при расстоя-

ниях больших, чем для взаимодействий типов с—н и н—н. Таким образом, для многих расстояний, ограниченных на рис. 3.6, указанное условие выполняется.

Расположение пяти электронных пар в форме тригональной бипирамиды существенно отличается от предсказы-

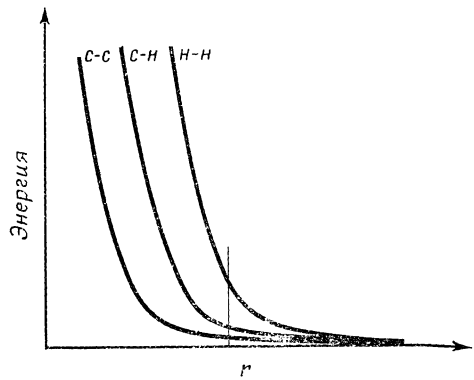


Рис. 3.6. Приближенная форма зависимости энергии взаимодействия между различными электронными парами от расстояния r.

ваемого по сравнению со случаями трех, четырех и шести электронных пар тем, что эти пять электронных пар неэквивалентны друг другу. Действительно, за исключением правильного пятиугольника, который, очевидно, не описывает координацию с максимальным взаимным удалением всех пяти точек, нет другого способа расположения пяти точек на поверхности сферы с соблюдением условия их эквивалентности. Например, в тригональной бипирамиде два аксиальных положения геометрически неравноценны трем экваториальным положениям. Аксиальные заместители имеют три ближайших экваториальных соседа, расположенных под углами 90°, в то время как каждый экваториальный заместитель имеет только два ближайших соседа, расположенных в аксиальных положениях под углами 90°, и два других более удаленных экваториальных соседа, расположенных под углами 120°. Это обстоятельство имеет ряд важных и интересных последствий, которые будут обсуждены в гл. 4. Здесь следует отметить лишь то, что непо-

деленные пары должны занимать те положения, в которых имеется больше свободного пространства и где, следовательно, их взаимодействие с другими электронными парами сведено к минимуму. Очевидно, что в тригональной бипирамиде такие положения — экваториальные. Взаимодействия электронной пары, находящейся в одном из этих положений, со своими соседями не одинаковы; если принять быстрое уменьшение отталкивания между электронными парами с увеличением расстояния между ними, станет ясно, что необходимо рассматривать взаимодействия только тех электронных пар, которые находятся на кратчайших расстояниях друг от друга. Поэтому-то неподеленные пары и занимают экваториальные положения, где имеют только двух ближайших соседей под углами 90°, а не аксиальные положения, где они имели бы три таких соседа. На самом деле, во всех известных случаях неподеленные пары занимают экваториальные положения в тригональной бипирамиде, причем образуются структуры молекул, например SF_4, ClF_3 и XeF_2, с одной, двумя и тремя неподеленными парами соответственно, показанные на рис. 3.7.

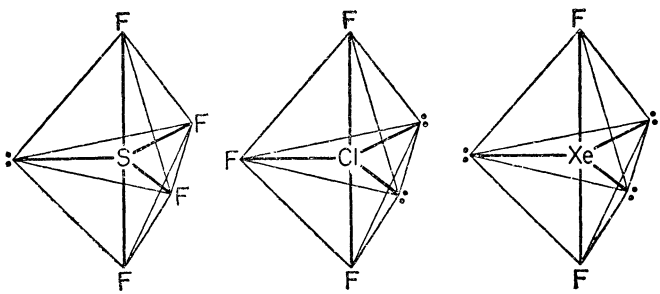


Рис. 3.7. Структуры молекул SF_4, ClF_3 и XeF_2, иллюстрирующие тот факт, что неподеленные пары всегда занимают экваториальные положения в конфигурации тригональной бипирамиды, характерной для пяти электронных пар.

Присутствие объемистых облаков неподеленных пар в октаэдрической и тригонально-бипирамидальной валентных оболочках приводит к аналогичным отклонениям от идеальных значений углов правильных структур, которые уже рассматривались для тетраэдрической валентной оболочки.

ниях больших, чем для взаимодействий типов с—н и н—н. Таким образом, для многих расстояний, ограниченных на рис. 3.6, указанное условие выполняется.

Расположение пяти электронных пар в форме тригональной бипирамиды существенно отличается от предсказы-

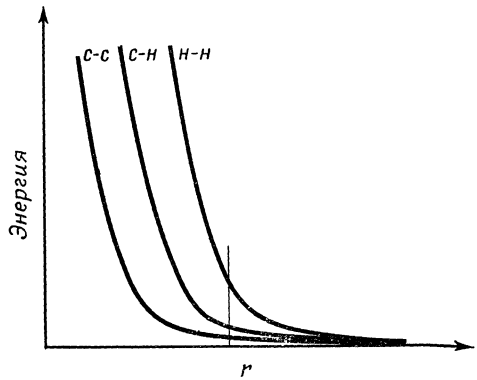


Рис. 3.6. Приближенная форма зависимости энергии взаимодействия между различными электронными парами от расстояния r.

ваемого по сравнению со случаями трех, четырех и шести электронных пар тем, что эти пять электронных пар неэквивалентны друг другу. Действительно, за исключением правильного пятиугольника, который, очевидно, не описывает координацию с максимальным взаимным удалением всех пяти точек, нет другого способа расположения пяти точек на поверхности сферы с соблюдением условия их эквивалентности. Например, в тригональной бипирамиде два аксиальных положения геометрически неравноценны трем экваториальным положениям. Аксиальные заместители имеют три ближайших экваториальных соседа, расположенных под углами 90°, в то время как каждый экваториальный заместитель имеет только два ближайших соседа, расположенных в аксиальных положениях под углами 90°, и два других более удаленных экваториальных соседа, расположенных под углами 120°. Это обстоятельство имеет ряд важных и интересных последствий, которые будут обсуждены в гл. 4. Здесь следует отметить лишь то, что непо-

деленные пары должны занимать те положения, в которых имеется больше свободного пространства и где, следовательно, их взаимодействие с другими электронными парами сведено к минимуму. Очевидно, что в тригональной бипирамиде такие положения — экваториальные. Взаимодействия электронной пары, находящейся в одном из этих положений, со своими соседями не одинаковы; если принять быстрое уменьшение отталкивания между электронными парами с увеличением расстояния между ними, станет ясно, что необходимо рассматривать взаимодействия только тех электронных пар, которые находятся на кратчайших расстояниях друг от друга. Поэтому-то неподеленные пары и занимают экваториальные положения, где имеют только двух ближайших соседей под углами 90°, а не аксиальные положения, где они имели бы три таких соседа. На самом деле, во всех известных случаях неподеленные пары занимают экваториальные положения в тригональной бипирамиде, причем образуются структуры молекул, например SF_4, ClF_3 и XeF_2, с одной, двумя и тремя неподеленными парами соответственно, показанные на рис. 3.7.

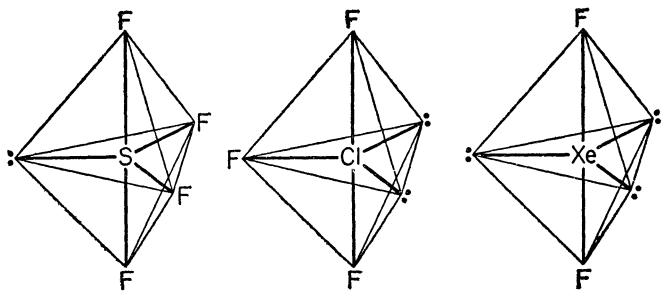


Рис. 3.7. Структуры молекул SF_4, ClF_3 и XeF_2, иллюстрирующие тот факт, что неподеленные пары всегда занимают экваториальные положения в конфигурации тригональной бипирамиды, характерной для пяти электронных пар.

Присутствие объемистых облаков неподеленных пар в октаэдрической и тригонально-бипирамидальной валентных оболочках приводит к аналогичным отклонениям от идеальных значений углов правильных структур, которые уже рассматривались для тетраэдрической валентной оболочки.

Например, в молекулах BrF_5, SF_4 и ClF_3 реальные валентные углы меньше, чем соответствующие им идеальные значения 90, 120 и 180° (рис. 3.8).

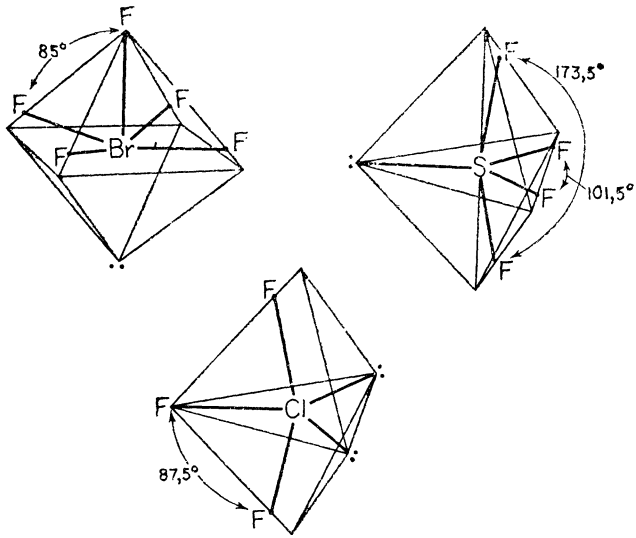


Рис. 3.8. Структуры молекул BrF_5, SF_4 и ClF_3, иллюстрирующие небольшие отклонения от идеальных форм молекул типа AX_5E, AX_4E и AX_3E_2 из-за наличия неподеленных пар.

Для октаэдрической конфигурации имеется еще одна интересная особенность, которая отсутствует в случаях треугольной и тетраэдрической конфигураций. Речь идет о том, что входящая в октаэдр неподеленная пара различным образом взаимодействует с остающимися связывающими электронными парами и поэтому влияет на них неодинаково. В октаэдрической конфигурации шести электронных пар замена одной связывающей пары на объемистую неподеленную пару приводит к искажению не только валентных углов, но и длин связей. Искажение длин связей не очевидно при тригональной и тетраэдрической конфигурациях, так как все связи одновременно подвергаются одинаковому воздействию, однако для октаэдрической конфигурации это не так. На рис. 3.9 показано, какие изменения в

геометрии молекул вызывает появление неподеленной пары вместо связывающей пары в октаэдрической конфигурации шести электронных пар. Такая замена приводит не только к уменьшению углов между связывающими парами, но и вызывает увеличение длины связей, соседних с неподеленной парой, так как отталкивание соседних *цис*-электронных пар сильнее, чем пары, находящейся в *транс*-положении. Примером этого явления служит молекула BrF_5, в которой связи, лежащие в основании квадратной пирамиды, равны 1,79 Å, а связь, направленная к вершине, имеет длину 1,68 Å. Позже будут рассмотрены и другие примеры.

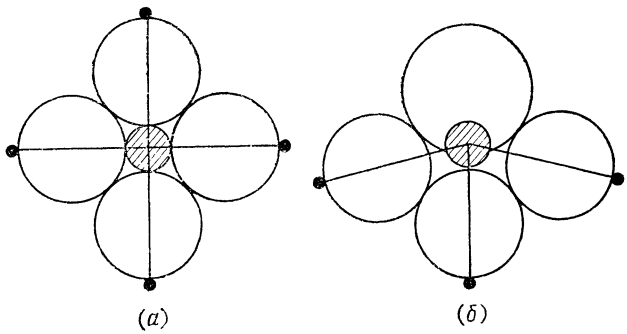


Рис. 3.9. Центральное сечение октаэдрического расположения шести электронных пар, иллюстрирующее влияние неподеленных пар на длины связей и валентные углы.

а — шесть эквивалентных связывающих пар; *б* — пять связывающих и одна неподеленная электронные пары. Четыре связывающие пары, соседние с неподеленной парой, сильнее отталкиваются от центрального остова, чем единственная связывающая пара, находящаяся в *транс*-положении.

3.3. ИЗМЕНЕНИЕ ВАЛЕНТНЫХ УГЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЛИГАНДОВ

Нам уже известно, что связывающие пары меньше по объему, чем неподеленные; они занимают меньше места на валентной оболочке атома и слабее отталкивают другие пары. Можно также ожидать, что размер их облаков будет изменяться в зависимости от электроотрицательности лиганда, участвующего в химической связи. Чем больше электроотрицательность лиганда, тем сильнее он сжимает электронное облако связывающей пары и притягивает его к себе.

Наиболее электроотрицательный лиганд — фтор, поэтому именно его влияние на размер облаков электронных пар удобно продемонстрировать, исходя из соответствующих длин связей и используя уравнение

$$r_e = (d_{X-F} - r_{остов\ X} - r_{остов\ F}).$$

Рассчитанные таким образом радиусы связывающих электронных пар атомов некоторых неметаллов во фторидах приведены в табл. 3.2. Полученные значения систематически

Таблица 3.2

Размер облаков связывающих электронных пар фторидов, Å

Элемент	r_{X-F}	$\sum r_{остов}$	r_e	$r_{остов}/r_e$	Координационное число
C	1,32	0,22	0,55	0,27	4
N	1,37	0,18	0,60	0,19	3—4
O	1,42	0,16	0,63	0,14	3
F	1,44	0,14	0,65	0,11	2
P	1,58	0,41	0,59	0,58	6
S	1,58	0,36	0,61	0,48	6
Cl	1,60	0,33	0,63	0,41	6
Ar	1,60[a]	0,20	0,65	0,35	4
Se	1,68	0,49	0,59	0,71	8
Br	1,68	0,46	0,61	0,64	7—8
Kr	1,68[a]	0,43	0,63	0,57	8

[a] Значение получено экстраполяцией.

меньше, чем рассчитанные ранее из ковалентных радиусов средние радиусы связывающих пар для всех элементов (табл. 2.1), за исключением опять-таки аномальных азота, кислорода и фтора. Видно также, что фосфор, сера и хлор в молекулах фторидов могут иметь валентные оболочки из шести электронных пар, образуя известные молекулы PF_6^-, SF_6 и ClF_5. Однако максимальное координационное число аргона

остается равным 4 даже в соединении со фтором, несмотря на уменьшившийся объем связывающих электронных пар.

Эффекты увеличения электроотрицательности лиганда показаны на рис. 3.10. Данная электронная пара, связанная

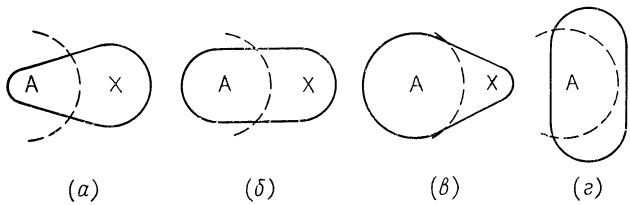


Рис. 3.10. Влияние электроотрицательности лиганда X на объем, занимаемый связывающей электронной парой на валентной оболочке центрального атома A.

а — электроотрицательность X больше, чем A; *б* — электроотрицательности X и A равны; *в* — электроотрицательность X меньше, чем A; *г* — гипотетический случай лиганда X с нулевой электроотрицательностью, т. е. электронная пара является неподеленной парой атома A.

с определенным ядром, сначала является неподеленной и занимает максимальный объем в пространстве. Затем ее объем становится меньше, если она принимает участие в образовании химической связи, и продолжает уменьшаться, если ядро лиганда все сильнее притягивает пару к себе. Таким образом, с увеличением электроотрицательности лиганда для связывающей электронной пары необходим все меньший объем на валентной оболочке центрального атома и она все слабее взаимодействует с соседними парами. Непосредственным следствием этого служит уменьшение валентных углов при увеличении электроотрицательности лигандов, например:

H_2O	104,5°;	F_2O	103,2°;	NH_3	107,3°;	NF_3	102°;
PI_3	102°;	PBr_3	101,5°;	PCl_3	100,3°;	PF_3	97,8°;
AsI_3	100,2°;	$AsBr_3$	99,7°;	$AsCl_3$	98,7°;	AsF_3	96,0°.

3.4. КРАТНЫЕ СВЯЗИ

Конфигурации молекул с двойными и тройными связями можно легко предсказать на основании уже известных принципов, если только принять во внимание специфическое

строение орбиталей кратных связей. Двойная связь образована двумя поделенными парами электронов, и поэтому представляется в виде двух сфер, слегка сплющенных под влиянием притяжения к двум атомным остовам. В первом приближении облако может иметь цилиндрическую или эллипсоидальную, но уже не сферическую форму (рис. 3.11). Аналогично

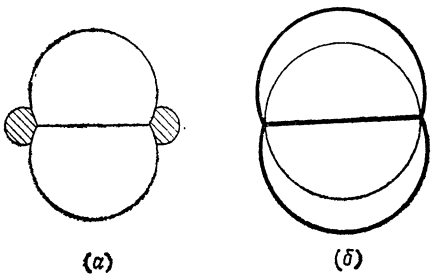


Рис. 3.11.

а — приближенная эллипсоидальная форма орбитали двойной связи; *б* — сравнение размера и формы орбитали двойной связи (жирная линия) с приблизительно сферической по форме орбиталью одинарной связи (тонкая линия).

три электронные пары тройной связи представляются в виде трех сплющенных сфер, дающих форму диска или сплющенного эллипсоида (рис. 3.12). Отсюда приближенные конфигурации молекул с кратными связями могут быть предсказаны просто с учетом общего числа орбиталей, представляющего сумму орбиталей неподеленных пар одинарных и

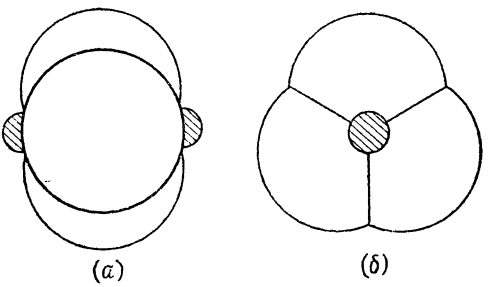


Рис. 3.12. Орбиталь тройной связи.

а — вид сбоку; *б* — вид вдоль оси.

кратных связей, окружающих центральный атом. При этом орбиталь кратной связи считается единичной независимо от того, содержит ли она две или даже три электронные пары. Обоснованием этого служит то, что электронные пары кратных связей вынуждены держаться вместе в пространстве и не способны разойтись на максимально возможное расстояние, как в случае электронных пар одинарных связей. Далее применяется общее правило, согласно которому две орбитали располагаются линейно, три — в форме правильного треугольника, четыре — тетраэдрически и т. д.

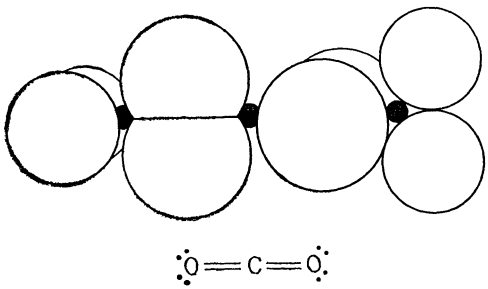


Рис. 3.13. Структура двуокиси углерода, основанная на коллинеарном расположении двух орбиталей двойных связей вокруг центрального атома углерода.

Так, можно ожидать, что две орбитали двойных связей около атома углерода в молекуле CO_2 образуют линейную систему и молекула будет линейной (рис. 3.13). Кроме того, уменьшение взаимного отталкивания орбиталей двойных связей достигается их расположением в перпендикулярных плоскостях. При этом возникает приблизительно тетраэдрическая конфигурация четырех электронных пар вокруг центрального атома углерода. Сочетание одинарной и тройной связей также приводит к общей линейной конфигурации в таких молекулах, как $H-C\equiv N$ и $H-C\equiv C-H$ (рис. 3.14). Поскольку три орбитали дают треугольную конфигурацию, две одинарные и двойная связи одного атома углерода расположены в плоскости с валентными углами 120°. Таково строение молекул этилена и ацетона (рис. 3.15). Структуры таких молекул, как SO_2F_2, $SOCl_2$ и SNF_3, основаны на тетраэдрической конфигурации

четырех орбиталей вокруг центрального атома серы. В молекуле SO_2F_2 имеется две пары орбиталей для одинарных и двойных связей соответственно; в молекуле $SOCl_2$ — две орбитали одинарных связей, одна орбиталь двойной связи

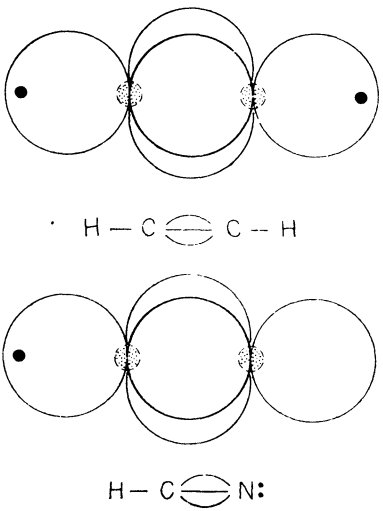


Рис. 3.14. Структуры линейных молекул ацетилена и синильной кислоты.

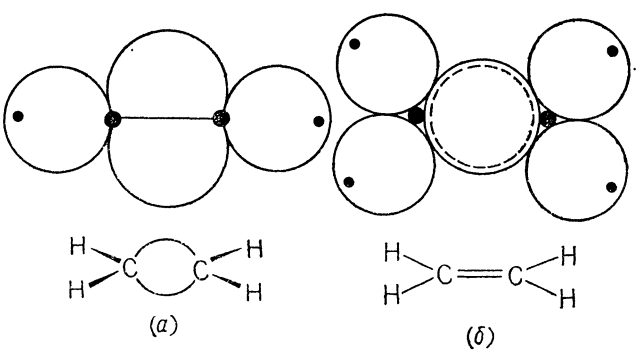


Рис. 3.15. Расположение орбиталей в плоской молекуле этилена
а — вид сбоку; *б* — вид сверху.

и одна неподеленная пара; наконец, в молекуле SNF_3 — три орбитали одинарных связей и одна орбиталь тройной связи (рис.3.16). Данные о конфигурациях молекул с крат-

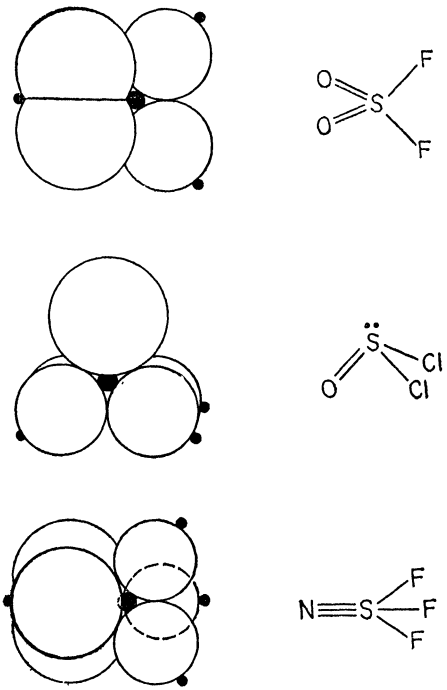


Рис. 3.16. Расположение орбиталей в молекулах SO_2F_2, $SOCl_2$ и NSF_3.

ными связями, характеризуемых координационными числами вплоть до 6, приведены в табл. 3.3.

Из изложенного видно, что конфигурация молекулы с кратными связями может быть правильно предсказана, если даже отвлечься от различий в размере и форме, которые существуют между орбиталями двойных и тройных связей и орбиталью одинарной связи. Однако при рассмотрении отклонений валентных углов от их идеальных значений необходимо принимать во внимание бо́льший размер и раз-

Таблица 3.5

Общее число связывающих и неподеленных пар	Конфигурация	Число связей	Число неподеленных пар	Геометрическая форма молекулы	Пример
2	Линейная	2	0	Линейная	$O=C=O$ $H-C\equiv N$
3	Правильный треугольник	3	0	Треугольная	$Cl_2C=O$ $(O^-)_2N^+=O$ $(O)_2S=O$
		2	1	V-образная	$O=\ddot{S}=O$ $O^-\ddot{O}^+=O$ $Cl-\ddot{N}=O$
4	Тетраэдрическая	4	0	Тетраэдр	$SOCl_3$ $POCl_3$ SNF_3
		3	1	Тригональная пирамида	$SOCl_3$ IO_3^-
		2	2	V-образная	$O=\ddot{Cl}-O^-$ $O=\ddot{Xe}=O$
5	Тригонально-бипирамидальная	5	0	Тригональная бипирамида	SF_4O
		4	1	Искаженный тетраэдр	XeO_2F_2 IO_2F
6	Октаэдрическая	6	0	Октаэдр	IOF_5 $IO(OH)_5$

личие в форме орбиталей кратных связей. Из общих соображений можно ожидать, что орбиталь двойной связи в направлении ее наименьшего диаметра будет лишь немного больше, чем орбиталь одинарной связи, но по объему она будет намного превосходить орбиталь одинарной связи. В направлении же наибольшего диаметра орбиталь двойной связи немного меньше суммы двух орбиталей одинарных связей.

В молекуле этилена или любой другой молекуле, содержащей фрагмент $>C=$, должны быть валентные углы $\sim 120°$. Длинная ось орбитали двойной связи в молекуле этилена расположена перпендикулярно плоскости молекулы, поэтому вокруг каждого атома углерода имеется приблизительно тетраэдрическая координация четырех электронных пар, две из которых относятся к двойной связи, а другие две — к связям C—H. Если рассматривать взаимодействия в плоскости молекулы, видно, что больший объем орбитали двойной связи служит причиной некоторого уменьшения валентного угла между одинарными связями по сравнению с углом 120°. Экспериментальные данные, подтверждающие этот факт, приведены в табл. 3.4. Аналогично можно рассматривать структуры кетонов или любых других молекул, содержащих плоский фрагмент $>M=$.

Таблица 3.4

Валентные углы $>C=$

Молекула	Валентный угол XCX, град
$H_2C=CH_2$	117,7
$F_2C=CH_2$	109,3
$Cl_2C=O$	111,3
$H_2C=O$	115,8
$F_2C=O$	108,0
$(CH_3)_2C=CH_2$	115,3
$Cl_2C=CH_2$	114,0

При тетраэдрической конфигурации четырех орбиталей, одна из которых является орбиталью двойной связи, ва-

лентный угол, образованный с участием двойной связи, всегда бывает больше 109,5°. Соответственно, углы между одинарными связями будут меньше этого значения, как это и было найдено для соединений, включающих фрагмент $=P\angle$ (табл. 3.5). Если из четырех орбиталей, окружающих атом, две соответствуют двойным связям, то именно между ними ожидается максимальный валентный угол. Подтверждением служат экспериментальные данные для некоторых сульфурильных соединений (табл. 3.5). Следует отметить также, что из данных этой таблицы видно уменьшение валентного угла XPX с увеличением электроотрицательности заместителей. Если один из лигандов в пирамидальной молекуле AX_3E связан двойной связью, то валентные углы, образованные с ее участием, будут наибольшими, что подтверждают данные табл. 3.6.

Таблица 3.5

Валентные углы в молекулах типа AX_4, содержащих двойные связи

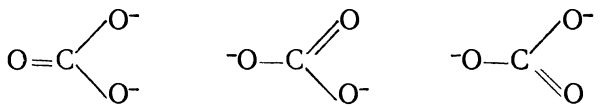
Молекула	∠XPX, град	Молекула	∠XSX, град	∠OSO, град
POF_3	102,5	F_2SO_2	96,1	124,0
$POCl_3$	103,6	Cl_2SO_2	112,2	119,8
$POBr_3$	108,0	$(NH_2)_2SO_2$	112,1	119,4
PSF_3	100,3	$(CH_3)_2SO_2$	115,0	125,0
$PSCl_3$	100,5			
$PSBr_3$	106,0			

Таблица 3.6

Валентные углы в молекулах типа AX_3E, содержащих двойную связь

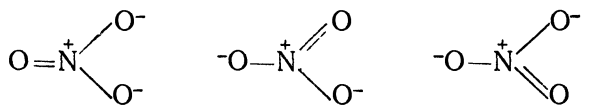
Молекула	∠XSX, град	∠XSO, град
F_2SO	92,8	106,8
Br_2SO	96	108
$(CH_3)_2SO$	100	107
$(C_6H_5)_2SO$	97,3	106,2
$SeOCl_2$	106	114

Во многих молекулах некоторым связям приходится приписывать частично двойной характер, т. е. некоторый промежуточный порядок связи между значениями 1 и 2. Рассмотрим, например, структуру карбонат-иона (1) с локализованными связями.



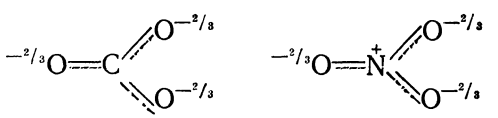
(1) (2) (3)

Экспериментально установлено, что все связи имеют одинаковую длину. В теории валентных связей это явление описывается с помощью предположения о наличии резонанса между структурами (1), (2) и (3). Сходная ситуация возникает для нитрат-иона, описываемая резонансом структур



(4) (5) (6)

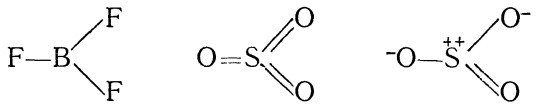
(4), (5) и (6). Можно считать, что каждая связь в этих молекулах имеет частичную двоесвязность и характеризуется порядком связи $1\frac{1}{3}$. Поскольку в этих молекулах имеются три эквивалентные связи и отсутствуют неподеленные пары электронов у центрального атома, то следует ожидать плоскую треугольную конфигурацию, что и найдено экспериментально. Удобно описывать подобные молекулы также с помощью одной из формул (7) или (8)



(7) (8)

в которой пунктир означает частичную двоесвязность. Степень такой двоесвязности, или порядок связи, не является существенным с точки зрения геометрии молекул, имеющих

несколько эквивалентных связей и не имеющих неподеленных пар на центральном атоме. Например, молекулы и ионы BF_3, CO_3^{-2}, NO_3^- и SO_3 имеют плоскую треугольную конфигурацию связей вокруг центрального атома вне зависимости от того, что формальный порядок связи равен 1 для



(9) (10) (11)

BF_3(9), $1\frac{1}{3}$ для CO_3^{-2} (7) и NO_3^- (8) и 2 для SO_3 (10). В последнем случае порядок связи может стать меньше, чем 2, если учесть другие возможные структуры (11), основанные на правиле октета электронов вокруг атома серы. Однако это никак не влияет на геометрию, так как она определяется плоской треугольной координацией трех связывающих орбиталей вокруг атома серы.

Согласно модели локализованных электронных пар, каждую связь в CO_3^{-2}, NO_3^- и SO_3 можно считать двойной, но поляризованной в результате оттягивания электронов от центрального атома и из области связи в несвязывающую орбиталь валентной оболочки более электроотрицательного атома кислорода. Центральный атом окружен, таким образом, тремя орбиталями, имеющими приблизительно эллипсоидальную форму вследствие того, что часть электронной плотности сместилась в область несвязывающей орбитали валентной оболочки атомов кислорода. Степень такого смещения зависит от двух факторов: разности электроотрицательности центрального атома и атома кислорода, а также от наличия свободного пространства на валентной оболочке центрального атома. Атом серы может образовывать связи с шестью электроотрицательными лигандами, поэтому связи в трехокиси серы следует считать действительно двойными с достаточно симметричными орбиталями. В отличие от этого связи в нитрат- и карбонат-ионах асимметричны, с гораздо меньшей электронной плотностью в области связывания (рис. 3.17). Кратные связи с участием углерода, кислорода и азота рассматриваются также в гл. 6. В молекуле бензола имеются три пары электронов, которые невозможно

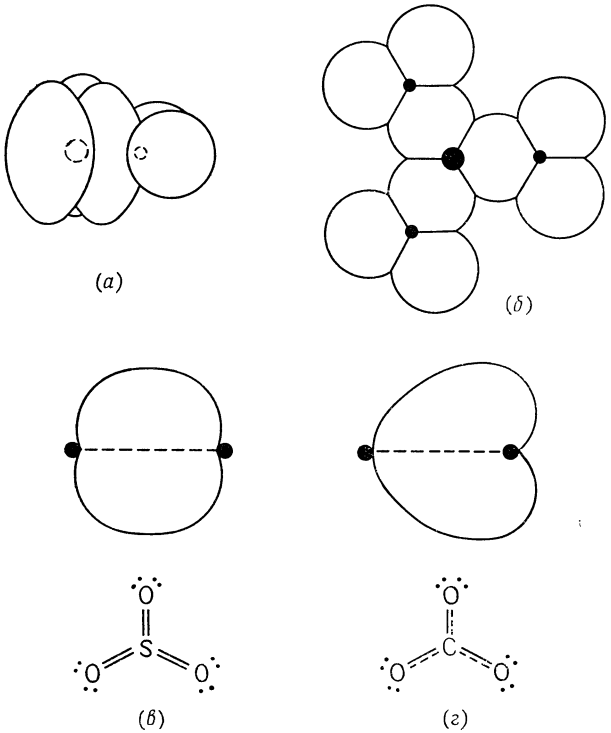
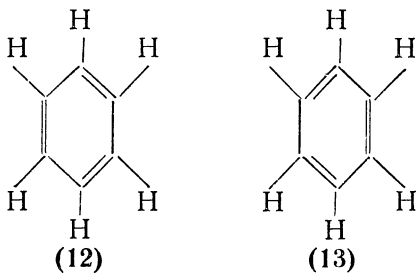
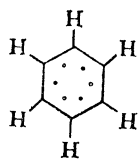


Рис. 3.17. Расположение орбиталей в молекулах SO_3 и CO_3^{-2}.
а — вид сбоку орбиталей двойных связей и двух орбиталей неподеленных пар; *б* — вид сверху орбиталей двойных связей и неподеленных пар; *в* — приблизительно симметричная двойная связь в SO_3; *г* — несимметричная двойная связь в ионе CO_3^{-2}.



локализовать, как это показано с помощью двух валентных схем (12) и (13).

Тригонального расположения трех фиксированных одинарных связей вокруг каждого атома углерода достаточно для того, чтобы постулировать для молекулы бензола форму правильного шестиугольника. Остальные шесть электронов обычно считают делокализованными, поскольку они находятся на молекулярных орбиталях, охватывающих всю молекулу; эти электроны непосредственно не влияют на геометрию молекулы. Нет необходимости считать эти электроны полностью делокализованными. Согласно принципу Паули, они должны располагаться друг от друга на максимальных расстояниях. Это означает, что три пары электронов должны располагаться под углами 120°, а весь набор из трех электронных пар может свободно совершать круговое движение по бензольному кольцу. Но электроны не обязательно должны спариваться, так как между тремя электронами с одинаковым спином и тремя электронами с противоположным спином нет никакой корреляции, поэтому не возникает необходимости спаривания электронов в результате притяжения к какому-нибудь определенному ядру. Вероятнее всего, оба набора электронов достаточно независимы друг от друга. Если же допустить наличие электростатического взаимодействия между ними, которое определяет относительное расположение обоих наборов, то результирующая заторможенная конформация требует наличия по одному электрону в пространстве между атомами углерода, т. е. возникает эффективная трехэлектронная связь (14). Такое описание молекулы бензола предложил Линнетт.



(14)

И в данном случае знание точного расположения делокализованных электронов не является необходимым, поскольку они, как правило, не влияют на геометрию молекул.

3.5. ВАЛЕНТНЫЕ УГЛЫ ПРИ ЦЕНТРАЛЬНОМ АТОМЕ, ИМЕЮЩЕМ НЕЗАПОЛНЕННУЮ ВАЛЕНТНУЮ ОБОЛОЧКУ

В заполненной валентной оболочке электроны занимают все доступное пространство вокруг центрального остова. В рамках простой модели жестких сфер это означает, что вокруг центрального остова образуется плотная упаковка сфер, моделирующих электронные облака, и координация дополнительных сфер невозможна. Для незаполненных валентных оболочек в рамках той же модели возникает следующая картина: после расположения всех сфер на валентной оболочке еще остается свободное пространство, достаточное для одной или более дополнительных электронных пар. Поскольку сферы не касаются друг друга, не существует силы, противодействующей уменьшению валентных углов между электронными парами, до тех пор, пока сферические орбитали не коснутся друг друга. На самом деле центральный остов полностью окружен электронным облаком, даже если валентная оболочка полностью незаполнена, т. е. если она может содержать дополнительные электроны. В этом случае электронная плотность, особенно в пространстве между электронными парами, будет ничтожно малой, так что взаимодействие электронных пар окажется очень слабым. Поэтому такие электронные пары могут сравнительно легко сближаться до достижения некоторого критического положения, после чего начинается резкое увеличение отталкивания между электронными облаками, которое препятствует их дальнейшему сближению. В большинстве соединений углерода, азота, кислорода и фтора их валентная оболочка полностью заполнена четырьмя электронными парами. Эти четыре электронные пары расположены тетраэдрически и занимают все доступное пространство вокруг центрального остова, поэтому искажение такой структуры затруднено. Все наблюдавшиеся отклонения валентных углов от тетраэдрического составляют всего лишь несколько градусов (табл. 3.7).

Атомы элементов четвертого и последующих периодов таблицы Менделеева имеют больший объем, а следовательно, и больше свободного пространства на валентных оболочках. В частности, согласно данным табл. 2.1, координационное число таких элементов, как кремний, фосфор и

Таблица 3.7

Валентные углы при атомах, имеющих заполненную валентную оболочку, состоящую из четырех электронных пар, град

H_2O	104,5±0,1
NH_3	107,3±0,2
OF_2	103,2±1
Cl_2O	110,8±1
$(CH_3)_2O$	111 ±3
$(CH_3)_3N$	108 ±4
CH_3Cl	110 ±0,5(∠HCH)
CH_2Cl_2	112,0±0,3(∠HCH)
	111,8±0,3(∠ClCCl)
$CHCl_3$	110,4±1 (∠ClCCl)
CH_2F_2	108,3±1(∠FCF)
	111,9±4(∠HCH)
CH_3NH_2	109,5±1(∠HCH)

сера, равно 6, а соответствующие молекулы имеют октаэдрическую конфигурацию. Отсюда можно сделать вывод, что взаимодействие электронных пар в таких молекулах является небольшим до тех пор, пока валентный угол не достигнет значения приблизительно 90°. Если же на валентной оболочке находятся только четыре электронные пары, то, хотя они и расположены в результате взаимного отталкивания тетраэдрически, они не занимают всего доступного пространства, поэтому валентные углы между электронными парами могут легко изменяться. Приведем несколько примеров. В молекуле SiH_4 валентный угол является тетраэдрическим в результате симметричного строения молекулы. При переходе к молекуле PH_3 одна из электронных пар становится неподеленной и стремится занять возможно больший объем в пространстве вокруг центрального остова, поэтому валентный угол между тремя связывающими парами значительно уменьшается и достигает практически предельного значения 90°. Валентный угол в PH_3 равен поэтому 93,3°. Молекула H_2S имеет две неподеленные пары электронов, и, казалось бы, должно произойти дальнейшее уменьшение угла. Однако из-за близости к пороговому значению наблюдается лишь небольшое дальнейшее уменьшение ва-

лентного угла до 92,2°. Рассмотренный эффект легко проиллюстрировать при помощи гипотетической двумерной валентной оболочки, которая достаточно велика, чтобы вместить четыре электронные пары (рис. 3.18). Естественно, что четыре пары расположатся под углами 90° случай (*а*)

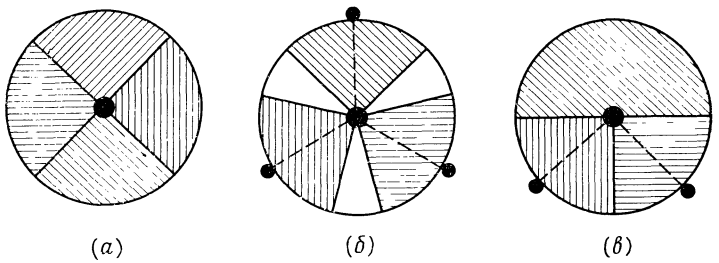


Рис. 3.18. Электронные пары на двумерной валентной оболочке.
а — четыре эквивалентные электронные пары; *б* — три эквивалентные связывающие пары; *в* — две связывающие и одна неподеленная пары.

(рис. 3.18, *а*). Если на валентной оболочке оставить только три пары, то они расположатся под углами 120°, и между ними возникнет свободное пространство (рис. 3.18,*б*). Теперь если одна из этих пар окажется неподеленной, то она, расширяясь в пространстве, будет сдавливать связывающие пары до тех пор, пока угол между ними не станет равным 90°. Таким образом объясняется легкость, с которой происходит уменьшение валентного угла от 120° до предельного значения 90°.

3.6. ВАЛЕНТНЫЕ УГЛЫ В ГИДРИДАХ

Валентные углы в гидридах различных элементов оказываются меньше, чем можно было бы ожидать, исходя из электроотрицательности атома водорода. Так, валентные углы в PCl_3 и PF_3 равны 100,3 и 97,8° соответственно, а в PH_3 валентный угол равен 93,3°. Аналогично валентные углы в $AsCl_3$ (98,7°) и AsF_3 (96,0°) больше, чем в AsH_3 (91,8°). Таким образом, валентные углы в этом случае обычно аномально малы. Это обстоятельство можно связать с уникальными свойствами водорода как лиганда, который

не имеет на своей валентной оболочке других электронов, кроме единственной связывающей пары. Это означает, что электронная пара атома водорода, кроме нахождения в области химической связи, стремится охватить ядро атома водорода со всех сторон. В этом состоит отличие атома водорода от других атомов, содержащих, например, четыре электронные пары. Их связывающая электронная пара находится преимущественно только в области химической связи, так как другие пары занимают бóльшую часть валентной оболочки. Отсюда можно сделать вывод о том, что электронная плотность в области химической связи А—Н на самом деле меньше, чем можно было бы ожидать из рассмотрения только электроотрицательности атома водорода. Непосредственным следствием этого служит уменьшение углов между связями А—Н по сравнению с ожидаемыми значениями.

3.7. МНОГОЦЕНТРОВЫЕ СВЯЗИ

Нет никаких оснований считать, что электронная пара обязательно должна находиться только в пространстве между двумя ядрами, образуя обычную двухцентровую химическую связь. И, действительно, одна электронная пара может связывать вместе три и даже более атомов. Если три атомных остова объединены единственной электронной парой, они располагаются в вершинах треугольника, а электронная пара образует так называемую трехцентровую

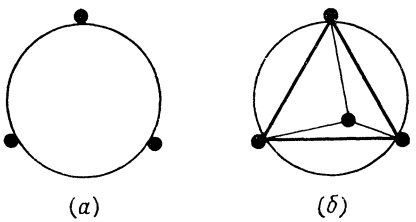


Рис. 3.19.

а — треугольное расположение трех ядер вокруг единственной орбитали, соответствующей паре электронов; *б* — тетраэдрическое расположение четырех ядер вокруг единственной орбитали электронной пары.

орбиталь. Аналогично четырехатомный кластер с орбиталью электронной пары будет иметь тетраэдрическое строение, и химическая связь будет называться четырехцентровой (рис. 3.19). Такие многоцентровые связи обычно встречаются в электронодефицитных соединениях, в которых не хватает электронов, чтобы занять двухцентровые орбитали между всеми атомами в молекуле. В таком случае возникают многоцентровые орбитали, связывающие сразу несколько ядер. Диборан — один из простейших примеров молекулы с двумя трехцентровыми связями (рис. 3.20). В трех-

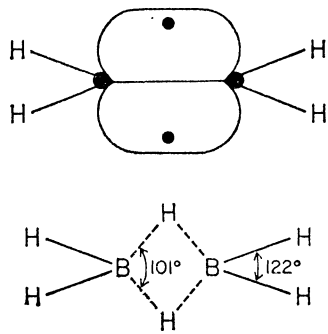


Рис. 3.20. Структура B_2H_6, показывающая образование трехцентровых орбиталей.

центровой связи электронная пара поделена между тремя атомными остовами, поэтому результирующая электронная плотность в валентных оболочках любого из трех связанных атомов оказывается меньше, чем в случае двухцентровой связи. Это обстоятельство обусловливает то, что в молекуле диборана внутренний угол при атоме бора между связями с мостиковыми атомами водорода меньше, чем внешний угол между связями с концевыми атомами водорода, которые осуществляются с помощью двухцентровых орбиталей. Электронная плотность на последних в два раза больше, чем на связях бора с мостиковыми атомами водорода.

Молекула B_4Cl_4 имеет структуру, показанную на рис. 3.21: связи B—Cl радиально расходятся из вершин тетра-

эдра, образованного атомами бора. По-видимому, каждая связь бор—хлор является обычной двухцентровой, поэтому только восемь электронов остаются для связывания в

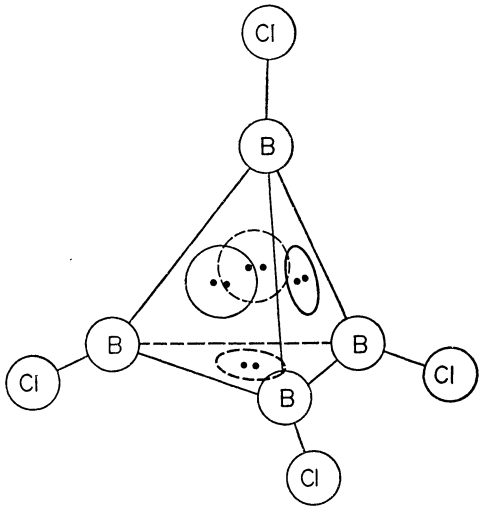


Рис. 3.21. Структура B_4Cl_4 с четырьмя трехцентровыми орбиталями.

тетраэдр четырех атомов бора. Вероятно, в этой молекуле образуются четыре трехцентровые связи между атомами бора, каждая из которых объединяет по три атома бора, расположенных на одной грани тетраэдра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Bent H. A., J. Chem. Ed., **45**, 768 (1968).
Gillespie R. J., J. Chem. Ed., **40**, 295 (1963); **47**, 18 (1970).
Gillespie R. J., Angew. Chem. Internat. Ed., **6**, 819 (1967).
Linnett J. W., The Electronic Structure of Molecules, Methuen, London (1964).
Pauling L., Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell University Press, 1960.
Sutton L. E. (Ed.), Interatomic Distances, Chemical Society Publications, No. 11 (1958); No. 18 (1965).

ГЛАВА 4

Валентные оболочки, содержащие пять электронных пар; молекулы типа AX_5, AX_4E, AX_3E_2 и AX_2E_3

4.1. РАСПОЛОЖЕНИЕ ПЯТИ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР

Молекулы, в которых центральный атом содержит пять электронных пар, проявляют настолько интересные особенности, что заслуживают специального рассмотрения. В гл. 1 уже было показано, что предпочтительной конфигурацией для 4, 5 и 6 взаимно отталкивающихся точек (электронных пар), расположенных на поверхности сферы, являются тетраэдр, тригональная бипирамида и октаэдр соответственно. В тетраэдре и октаэдре все вершины эквивалентны друг другу, а в тригональной бипирамиде нет. В тетраэдре и октаэдре каждая вершина имеет одинаковое количество ближайших соседей, расположенных под одинаковыми углами и на одинаковых расстояниях. В тригональной бипирамиде аксиальные вершины имеют по три соседа под углами 90°, а экваториальные вершины — только по два ближайших соседа под углами 90°. До сих пор мы предполагали взаимное отталкивание точек, т. е. электронных пар, расположенных на поверхности некоторой сферы. Теперь это допущение мы заменим другим, а именно: что расстояния электронных пар от центрального остова определяются балансом между взаимным отталкиванием и притяжением электронных пар к остову. В случае тетраэдра и октаэдра вследствие эквивалентности всех электронных пар даже и после снятия первоначального ограничения они продолжают оставаться на поверхности определенной сферы. Для тригональной бипирамиды имеются следующие отличия. Если рассматриваемые взаимодействия подчиняются уравнению вида $F = 1/r^n$, то электронные пары остаются на поверхности сферы только при $n = 3{,}4$. Если n больше 3,4, то электронные пары, первоначально находящиеся на поверхности сферы, в результате такого взаимодействия приобретают другую равновесную конфигурацию, в которой

аксиальные пары находятся дальше от ядра, чем экваториальные. Это происходит из-за того, что суммарные силы, действующие на аксиальные пары, больше, чем силы, действующие на их соседей. Наконец, если n меньше 3,4, то в равновесной конфигурации аксиальные пары оказываются ближе к центральному атому, чем экваториальные.

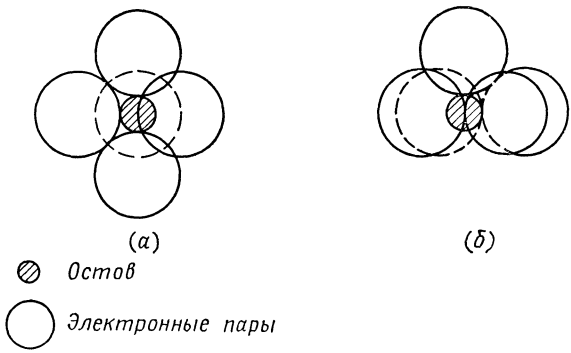


Рис. 4.1.

а — тригонально-бипирамидальное размещение 5 электронных пар вокруг центрального остова. Три экваториальные пары не касаются друг друга; *б* — размещение 5 электронных пар в форме квадратной пирамиды относительно центрального остова. Все пары в данном случае касаются друг друга. Возможны также все промежуточные координации пяти электронных пар между случаями *а* и *б*.

В гл. 2 были изложены соображения, согласно которым можно считать, что число n является достаточно большим, а именно — заведомо больше 3,4. Отсюда можно сделать вывод о том, что в тригонально-бипирамидальной конфигурации экваториальные электронные пары должны быть расположены ближе к центральному остову, чем аксиальные. Точно такой же результат можно получить, исходя из модели жестких сфер. В случае когда каждая сфера касается центрального остова, не возникает определенной равновесной конфигурации, а получается ряд промежуточных форм (рис. 4.1). В тригональной бипирамиде экваториальные сферы не касаются друг друга, и расстояние между этими сферами больше, чем расстояние до аксиальных

сфер*. Касание экваториальных сфер возможно только при уменьшении валентного угла до 90°, что приводит к новой конфигурации — квадратной пирамиде. Таким образом, в рамках модели жестких сфер оказывается возможной любая

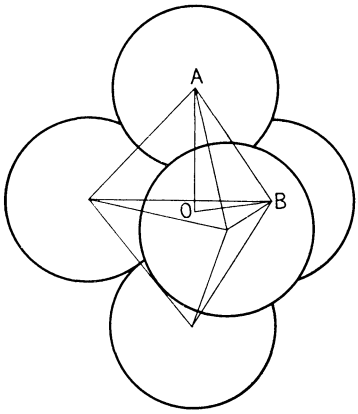


Рис. 4.2. Тригонально-бипирамидальное расположение 5 электронных пар вокруг центрального остова; все электронные пары находятся на одинаковых расстояниях друг от друга. Это достигается в результате того, что бипирамида состоит из двух тетраэдров с общей гранью. В таком случае аксиальные электронные пары находятся дальше от центрального остова, чем экваториальные пары: $OA = \sqrt{2}\ OB$.

структура, промежуточная между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой с валентными углами между экваториальными связями в интервале от 90 до 120°. Модель жестких сфер эквивалентна случаю $n = \infty$, но для любого n меньше бесконечности тригональная бипирамида оказывается энергетически немного более стабильной, чем квадратная пирамида. Размещение электронных пар в виде точек на поверхности некоторой сферы является ограничи-

* Справедливость этого утверждения зависит от размеров центрального атомного остова, а точнее — от соотношения радиусов сфер, моделирующих электронную пару и этот остов, так как при касании трех шаров между ними остается некоторое пространство.— *Прим. ред.*

вающим предположением, от которого можно отказаться. Если вместо этого допустить, что все соседние сферы, моделирующие электронные пары, касаются друг друга, а расстояния между ними одинаковы, то такая бипирамида должна состоять из двух тетраэдров с общей гранью, а расстояние от аксиальных пар до центрального остова должно быть в $\sqrt{2}$ раз больше, чем расстояние от экваториальных пар (рис. 4.2). В большинстве реальных молекул, по-видимому, возникают промежуточные конфигурации, в которых экваториальные пары расположены немного ближе к аксиальным, чем друг к другу. Другими словами, отношение расстояний аксиальных и экваториальных пар от центрального остова должно быть меньше, чем $\sqrt{2}$.

4.2. СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ, ИМЕЮЩИХ ПЯТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР НА ВАЛЕНТНОЙ ОБОЛОЧКЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА

На основании сказанного выше можно сделать ряд предположений о конфигурации молекул с центральным атомом, который содержит на валентной оболочке пять электронных пар.

1. Молекулы типа AX_5 со сферическим центральным остовом должны иметь конфигурацию тригональной бипирамиды, и структуры молекул типа AX_4E, AX_3E_2 и AX_2E_3 должны быть с ней связаны. Известен ряд структур молекул типа AX_5, в которых атом A обладает сферическим остовом; все они, за двумя исключениями, представляют тригональные бипирамиды. Исключениями являются пентафенилсурьма и $InCl_5^{-2}$, которые в кристаллах имеют структуру квадратной пирамиды. Уже отмечалось, что при $n = \infty$ равновероятны и конфигурация квадратной пирамиды, и конфигурация тригональной бипирамиды, а при $n < \infty$ последняя становится лишь ненамного предпочтительней. Поэтому неудивительно, что какие-то другие факторы могут в определенных случаях привести к тому, что квадратная пирамида будет в большей степени преобладать над тригональной бипирамидой. Можно даже ожидать, что для тяжелых элементов с объемистой валентной оболочкой, где взаимодействие между аксиальными и экваториальными электронными парами сравнительно невелико, разница в

Таблица 4.1

Экваториальные (r_e) и аксиальные (r_a) ковалентные радиусы в молекулах типов AX_5, AX_4E и AX_3E_2[a]

Молекула	r_e, Å	r_a, Å	r_a/r_e
	AX_5		
PCl_5	1,05	1,20	1,14
PF_5	0,89	0,94	1,06
$P(C_6H_5)_5$	1,08	1,22	1,13
CH_3PF_4	0,90	0,97	1,08
$(CH_3)_2PF_3$	0,91	1,00	1,10
Cl_2PF_3	0,95	1,06	1,12
$SbCl_5$	1,32	1,44	1,09
$(C_2H_2Cl)_3SbCl_2$	1,38	1,46	1,06
$(CH_3)_3SbCl_2$	1,3	1,50	1,15
$(CH_3)_3SbBr_2$	1,3	1,49	1,15
$(CH_3)_3SbI_2$	1,3	1,55	1,19
$(C_6H_5)_3BiCl_2$	1,47	1,61	1,10
$(CH_3)_2SnCl_3^-$	1,42; 1,36	1,55	1,11
	AX_4E		
SF_4	0,91	1,01	1,11
OSF_4	0,90	0,96	1,07
$(C_6H_5)_2SeBr_2$	1,14	1,36	1,19
$(C_6H_5)_2SeCl_2$	1,14	1,31	1,15
$(CH_3C_6H_4)_2SeCl_2$	1,17	1,40	1,20
$(CH_3C_6H_4)_2SeBr_2$	1,17	1,40	1,20
$(CH_3)_2TeCl_2$	1,33	1,52	1,14
$(C_6H_5)_2TeBr_2$	1,37	1,54	1,12
$O_2IF_2^-$	1,27	1,36	1,07
	AX_3E_2		
ClF_3	0,94	1,04	1,11
$C_6H_5ICl_2$	1,23	1,46	1,19
BrF_3	1,08	1,18	1,09
	AX_2E_3		
XeF_2	—	1,35	
ICl_2^-	—	1,58	
I_3^-	—	1,57	

[a] Когда необходимо отличить аксиальные лиганды от экваториальных, последние даны в химических формулах перед центральным атомом.

энергии между альтернативными структурами станет пренебрежимо малой. В этом отношении интересно, что структура квадратной пирамиды была найдена для сравнительно тяжелых элементов In и Sb. Более того, для легких анало-

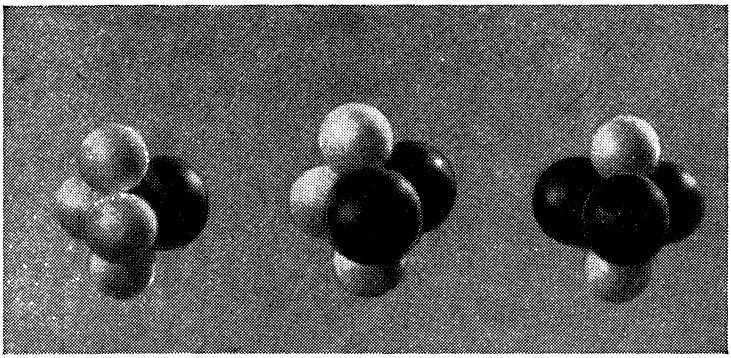


Рис. 4.3. Фотографии моделей, демонстрирующие предпочтительность экваториальных позиций в тригональной бипирамиде для объемистых неподеленных пар.

гов сурьмы — мышьяка и фосфора — найдено, что их пентафенилпроизводные являются тригональными бипирамидами. По-видимому, разность энергии между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой столь незначительна для пентафенилсурьмы, что эффекты кристаллической упаковки оказывают решающее влияние на выбор возможных структур; пока еще не получены данные о строении этого соединения в растворах. Тригонально-бипирамидальная координация пяти электронных пар служит основой строения молекул типов AX_4E, AX_3E_2 и AX_2E_3, показанных на рис. 1.5. Примеры соответствующих молекул, структуры которых известны, приведены в табл. 4.1.

2. Экваториальные положения в тригональной бипирамиде отличаются бо́льшим простором, чем аксиальные положения. Именно поэтому более объемистые неподеленные пары, сильнее взаимодействующие со своими соседями, будут скапливаться в экваториальной плоскости, где их взаимодействие с другими электронными парами минимально. Наг-

лядным примером этого положения служат модели из шаров, связанных между собой пружинками (см. гл. 2 и рис. 4.3.).

3. Из приведенных рассуждений следует, что аксиальные электронные пары расположены дальше от ядра, чем экваториальные. Поэтому ковалентный радиус центрального атома должен быть больше в аксиальном направлении, чем в экваториальном, если ковалентный радиус лигандов считать всегда постоянным. Этот вывод справедлив для всех изученных молекул, принадлежащих к данному типу (табл. 4.1). Отношения аксиального ковалентного радиуса к экваториальному r_a/r_e лежат в интервале 1,06—1,20, что, как и ожидалось, в среднем меньше, чем $\sqrt{2}$ — значения, соответствующего модели жестких сфер с обязательным касанием между всеми соседями.

4. Наличие более объемистых неподеленных пар в экваториальной плоскости вызывает уменьшение всех валентных углов, идеальные значения которых равны 90° (аксиально-экваториальный), 120° (экваториально-экваториальный) и 180° (аксиально-аксиальный) соответственно. Эксперимен-

Таблица 4.2

Валентные углы в молекулах типа AX_4E и AX_3E_2

AX_4E	Экваториально-экваториальный угол, град	Аксиально-аксиальный угол, град
SF_4	101	173
$(CH_3)_2TeCl_2$	98,2	172,3
$IO_2F_2^-$	100	180
$(C_6H_5)_2SeBr_2$	110	180
$(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2SeBr_2$	108	183
$(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2SeCl_2$	106,5	182
$(C_6H_5)_2TeBr_2$	94,2	182

AX_3E_2	Аксиально-экваториальный угол, град
ClF_3	87,5
BrF_3	86,2
$C_6H_5ICl_2$	86

тальные данные, подтверждающие эти выводы, приведены в табл. 4.2. Три возможных исключения рассмотрены в гл. 7.

5. Следует ожидать, что кратные связи вследствие большого объема орбиталей будут располагаться в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды. Таковы структу-

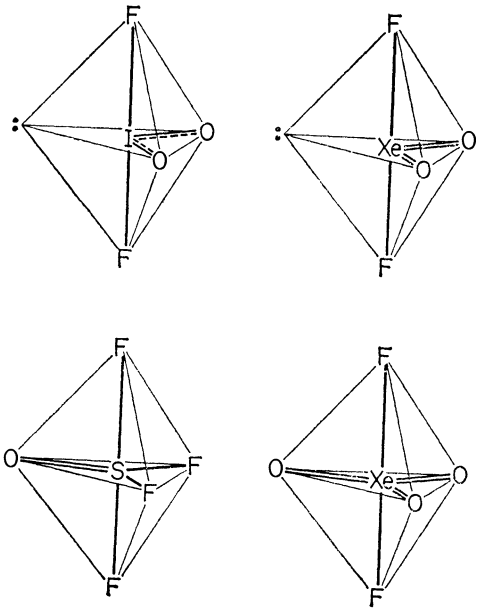


Рис. 4.4. Структуры молекул $IO_2F_2^-$, XeO_2F_2, SOF_4 и XeO_3F_2, основанные на тригонально-бипирамидальной конфигурации пяти орбиталей.

ры молекул $IO_2F_2^-$ и SOF_4 (рис. 4.4). Для молекулы XeO_2F_2 можно предсказать структуру, также показанную на рис. 4.4, с одной неподеленной парой и двумя двойными связями в экваториальных положениях. Синтезирована также молекула XeO_3F_2; она должна иметь конфигурацию тригональной бипирамиды с тремя атомами кислорода в экваториальной плоскости. В молекулах данного типа с одной или двумя двойными связями ожидаются искажения идеальных ва-

лентных углов, аналогичные молекулам, содержащим неподеленные пары. Единственным примером проверки этого предположения служит молекула SOF_4, для которой действительно было найдено, что все атомы фтора удалены от атома кислорода на большее расстояние, чем в идеальной конфигурации.

6. В молекулах с разными заместителями наименее электроотрицательные лиганды, т. е. имеющие наибольшие связывающие орбитали, должны располагаться в экваториальных положениях, а наиболее электроотрицательные — в аксиальных. Например, в молекулах PCl_3F_2 и PCl_2F_3 атомы хлора находятся в экваториальных положениях; это относится и к метильным группам в молекулах CH_3PF_4, $(CH_3)_2PF_3$ и $(CH_3)_3SbCl_2$. Для всех остальных изученных молекул, содержащих алкильные группы наряду с атомами галогена, было установлено, что электроотрицательные атомы галогенов всегда занимают аксиальные положения.

4.3. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОБМЕН ЛИГАНДАМИ (ПСЕВДОВРАЩЕНИЕ)

В молекулах тригонально-бипирамидальной формы довольно легко происходит внутримолекулярный обмен заместителями. На модели пяти жестких сферических орбиталей мы уже убедились, что наиболее энергетически выгодная конфигурация не имеет фиксированной геометрии. Это означает, что практически не требуется затрат энергии, чтобы тригональную бипирамиду превратить в квадратную пирамиду, которая в свою очередь может быть снова легко превращена в тригональную бипирамиду. Тригональная бипирамида может преобразовываться так, что происходит обмен между экваториальными и аксиальными положениями (рис. 4.5). Этот процесс был назван псевдовращением потому, что результат обмена в случае пяти идентичных лигандов равноценен повороту всей молекулы на 90° относительно оси, проходящей через центральный атом и лиганд 5 (рис. 4.5). При «нежестких» орбиталях квадратная пирамида имеет лишь несколько большую энергию, чем тригональная бипирамида, поэтому она может являться переходным состоянием между двумя тригонально-бипирамидальными формами. Иначе говоря, энергия активации это-

тальные данные, подтверждающие эти выводы, приведены в табл. 4.2. Три возможных исключения рассмотрены в гл. 7.

5. Следует ожидать, что кратные связи вследствие большого объема орбиталей будут располагаться в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды. Таковы структу-

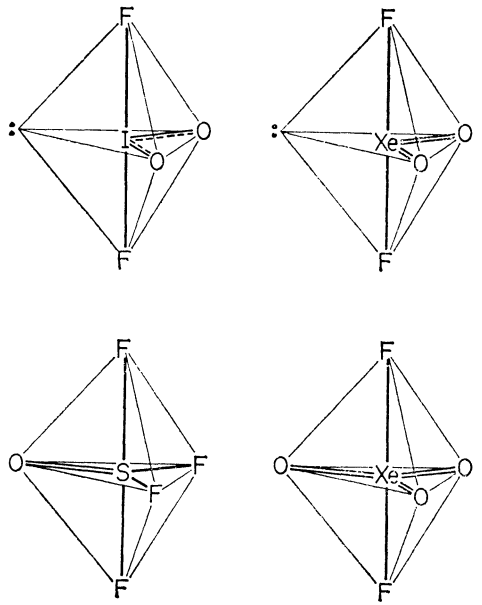


Рис. 4.4. Структуры молекул $IO_2F_2^-$, XeO_2F_2, SOF_4 и XeO_3F_2, основанные на тригонально-бипирамидальной конфигурации пяти орбиталей.

ры молекул $IO_2F_2^-$ и SOF_4 (рис. 4.4). Для молекулы XeO_2F_2 можно предсказать структуру, также показанную на рис. 4.4, с одной неподеленной парой и двумя двойными связями в экваториальных положениях. Синтезирована также молекула XeO_3F_2; она должна иметь конфигурацию тригональной бипирамиды с тремя атомами кислорода в экваториальной плоскости. В молекулах данного типа с одной или двумя двойными связями ожидаются искажения идеальных ва-

лентных углов, аналогичные молекулам, содержащим неподеленные пары. Единственным примером проверки этого предположения служит молекула SOF_4, для которой действительно было найдено, что все атомы фтора удалены от атома кислорода на большее расстояние, чем в идеальной конфигурации.

§ 6. В молекулах с разными заместителями наименее электроотрицательные лиганды, т. е. имеющие наибольшие связывающие орбитали, должны располагаться в экваториальных положениях, а наиболее электроотрицательные — в аксиальных. Например, в молекулах PCl_3F_2 и PCl_2F_3 атомы хлора находятся в экваториальных положениях; это относится и к метильным группам в молекулах CH_3PF_4, $(CH_3)_2PF_3$ и $(CH_3)_3SbCl_2$. Для всех остальных изученных молекул, содержащих алкильные группы наряду с атомами галогена, было установлено, что электроотрицательные атомы галогенов всегда занимают аксиальные положения.

4.3. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОБМЕН ЛИГАНДАМИ (ПСЕВДОВРАЩЕНИЕ)

В молекулах тригонально-бипирамидальной формы довольно легко происходит внутримолекулярный обмен заместителями. На модели пяти жестких сферических орбиталей мы уже убедились, что наиболее энергетически выгодная конфигурация не имеет фиксированной геометрии. Это означает, что практически не требуется затрат энергии, чтобы тригональную бипирамиду превратить в квадратную пирамиду, которая в свою очередь может быть снова легко превращена в тригональную бипирамиду. Тригональная бипирамида может преобразовываться так, что происходит обмен между экваториальными и аксиальными положениями (рис. 4.5). Этот процесс был назван псевдовращением потому, что результат обмена в случае пяти идентичных лигандов равноценен повороту всей молекулы на 90° относительно оси, проходящей через центральный атом и лиганд 5 (рис. 4.5). При «нежестких» орбиталях квадратная пирамида имеет лишь несколько большую энергию, чем тригональная бипирамида, поэтому она может являться переходным состоянием между двумя тригонально-бипирамидальными формами. Иначе говоря, энергия активации это-

го процесса невелика, и внутримолекулярный обмен заместителями происходит чрезвычайно быстро. Доказательством этого служит ЯМР-спектр молекулы PF_5 на ^{19}F, состоящий из одного дублета, обусловленного спин-спиновым взаимодействием между ядрами P и F. Из геометрических

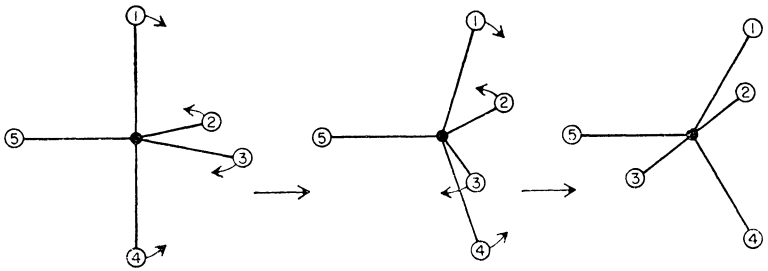


Рис. 4.5. Внутримолекулярный обмен лигандами (псевдовращение) в молекулах, имеющих форму тригональной бипирамиды.

соображений на основании стереохимической неэквивалентности аксиальных и экваториальных атомов фтора можно было бы ожидать, что ЯМР-спектр будет состоять из двух дублетов с отношением интегральных интенсивностей 2 : 3 и тонкой структуры, обусловленной взаимодействием между атомами фтора. Поскольку спин-спиновое взаимодействие P—F осуществляется, но отсутствует расщепление сигналов от аксиальных и экваториальных атомов фтора, считают, что происходит быстрый обмен атомов фтора, как показано на рис. 4.5.

Такой внутримолекулярный обмен облегчен именно тем, что тригональная бипирамида и квадратная пирамида имеют практически одинаковую стабильность и энергия активации их взаимного перехода мала. Это и понятно, так как в переходном состоянии электронные пары никогда не сближаются до валентного угла, меньшего 90°, который является критическим в случае атома фосфора. В противоположность этому подобный внутримолекулярный обмен в октаэдрической молекуле (например, превращение изомера *цис* в *транс*) обязательно включал бы переходное состояние с валентными углами между электронными парами,

значительно меньшими 90°. Сильное взаимное отталкивание орбиталей препятствует такому внутримолекулярному обмену.

Аналогичная магнитная эквивалентность заместителей в структурах тригонально-бипирамидального типа наблюдалась также для молекул $Fe(CO)_5$ и SF_4. В последнем случае при пониженных температурах из-за уменьшения скорости обмена удалось наблюдать сигналы от аксиальных и экваториальных атомов фтора. Этот интересный экспериментальный факт означает, что энергия активации внутримолекулярного обмена для SF_4 больше, чем для PF_5; по-видимому, объемистая неподеленная пара затормаживает необходимое колебательное движение атомов фтора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Berry S., J. Chem. Phys., **32**, 933 (1960).
Gillespie R. J., J. Chem. Soc., **1963**, 4672; **1963**, 4678.
Muetterties E. L., *Schunn R. A.*, Quart. Rev. Chem. Soc., **20**, 245 (1966).
Sutton L. E. (Ed.), Interatomic Distances, Chemical Society Special Publication, No. 11 (1958); No. 18 (1965).

ГЛАВА 5

Валентные оболочки, содержащие более шести электронных пар

5.1. РАЗМЕЩЕНИЕ ОТ 7 ДО 12 ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР НА ВАЛЕНТНОЙ ОБОЛОЧКЕ

Ради простоты в данной главе рассматриваются только отдельные молекулы типа AX_n (где X — монодентатный лиганд) и вообще не делается попыток всестороннего обсуждения молекул с высокими координационными числами. Известно сравнительно мало простых молекул типа AX_n, так как высшие координационные числа обычно проявляются или в молекулах с хелатными лигандами, или в полимерных структурах. С увеличением координационного числа различия между отдельными геометрическими конфигурациями проявляются слабее. Становится все труднее отличать искаженную форму одного идеального многогранника от искаженной формы другого, особенно если молекула содержит разные заместители или имеются другие причины отклонений от идеальной геометрии, например эффекты упаковки в твердом состоянии. С другой стороны, энергии различных многогранников для данного координационного числа очень близки, а энергии активации переходов одной формы в другую невелики, поэтому в жидкой и газовой фазах становится возможным их быстрое взаимное превращение. Это явление приводит к тому, что некоторые физические методы, такие, например, как ядерный магнитный резонанс, оказываются не в состоянии детектировать наличие отдельных возможных структур.

Немногочисленные примеры молекул с неподеленными парами известны только для случая 7 электронных пар на валентной оболочке. При восьми и большем числе электронных пар все они в известных примерах являются только связывающими парами, а поэтому исчезает различие между отталкиванием типа лиганд—лиганд или химическая связь — химическая связь как важном факторе, определяющем геометрию молекулы. Маловероятно, что и в дальней-

шем станет известно много примеров больших валентных оболочек с неподеленными электронными парами, поскольку высшие координационные числа характерны в основном для переходных элементов — лантанидов и актинидов.

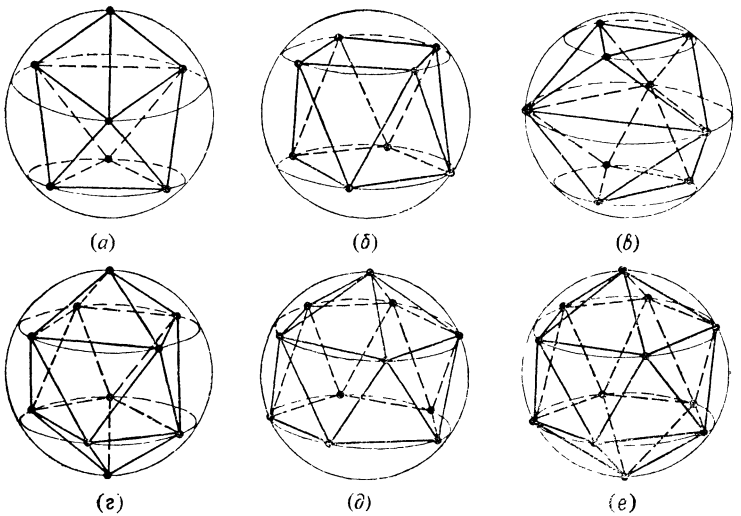


Рис. 5.1. Расположение от 7 до 12 точек на поверхности сферы с максимальным удалением друг от друга.

а — 7 точек, одношапочный октаэдр; *б* — 8 точек, квадратная антипризма; *в* — 9 точек, трехшапочная тригональная призма; *г* — 10 точек, двухшапочная квадратная антипризма; *д* — 11 точек, одношапочная пентагональная призма; *е* — 12 точек, икосаэдр.

В этих случаях все неподеленные электроны занимают внутренние *d*- и *f*-орбитали, где они оказывают меньшее влияние на стереохимию молекулы, чем неподеленные пары на валентных оболочках (гл. 8).

Требование максимального кратчайшего расстояния между всеми точками, находящимися на поверхности сферы, приводит к координациям 7—12 электронных пар, которые охарактеризованы на рис. 5.1 и в табл. 5.1. Те же конфигурации предсказываются для 7—12 электронных пар на основании модели жестких сфер. Для 8, 9 и 12 электронных пар замена жестких сферических орбиталей ($n = \infty$), для кото-

Таблица 5.1

Число электронных пар	Геометрическая фигура
7	Одношапочный октаэдр
8	Квадратная антипризма
9	Трехшапочная тригональная призма
10	Двухшапочная квадратная антипризма
11	Одношапочная пентагональная антипризма
12	Икосаэдр

рых взаимное отталкивание описывается уравнением $F = 1/r^n$, нежесткими орбиталями ($n < \infty$) не влияет на результирующую конфигурацию. Однако для других случаев при варьировании n возникают дополнительные стабильные структуры, которые будут ниже рассмотрены особо. Вообще для высших координационных чисел возможно по нескольку структур с близкой энергией, и для каждого данного значения показателя имеется целый ряд факторов, которые могут явиться причиной случайной стабилизации одной из структур данной молекулы, не совпадающей с предсказанной даже для 8,9 и 12 электронных пар. Такими факторами служат, например, присутствие неэквивалентных лигандов, хелатных лигандов и неподеленных электронных пар. По-видимому, все возможные альтернативные структуры можно предсказать, используя следующие правила размещения взаимно отталкивающихся точек на поверхности сферы, где каждая точка представляет электронную пару:

1. Точки должны находиться на одном или обоих полюсах.

2. Точки должны находиться на окружностях, расположенных между полюсами, в плоскостях, перпендикулярных полярной оси.

3. Число точек на последующих от экваториальной к полюсам окружностях остается постоянным или уменьшается на 2.

4. Точки на данной окружности расположены на максимальных расстояниях друг от друга.

5. В наиболее стабильных структурах точки на соседних окружностях расположены в шахматном порядке.

Используя эти правила для шести электронных пар, можно предсказать следующие три координации: 1-4-1,

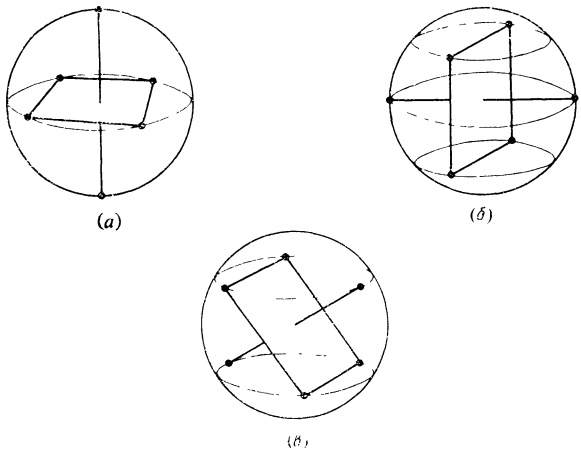


Рис. 5.2. Координация 6 электронных пар: 1-4-1 (*а*); 2-2-2 (*б*) и 3-3 (*в*).

2-2-2 и 3-3, которые идентичны друг другу и являются октаэдрическими. Таким образом, еще раз доказывается, что октаэдр — единственная стабильная конфигурация для шести электронных пар (рис. 5.2).

5.2. СЕМЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР

Применение указанных правил к случаю 7 электронных пар дает следующие структуры: одношапочный октаэдр (1-3-3), одношапочная тригональная призма (1-4-2), пентагональная бипирамида (1-5-1) и координация 1-2-2-2 (рис. 5.3).

Показано, что форма наиболее стабильной конфигурации зависит от величины показателя n: для n, близких к бесконечности, получается координация 1-3-3 (одношапочный октаэдр), для промежуточных значений n — 1-2-2-2 и, наконец, для малых значений n — пентагональная бипира-

мида (1-5-1). Однако энергии всех трех структур оказываются очень близкими, и невозможно с уверенностью предсказать, какая из них реализуется в конкретном случае. Надежные структурные данные имеются лишь для немногих

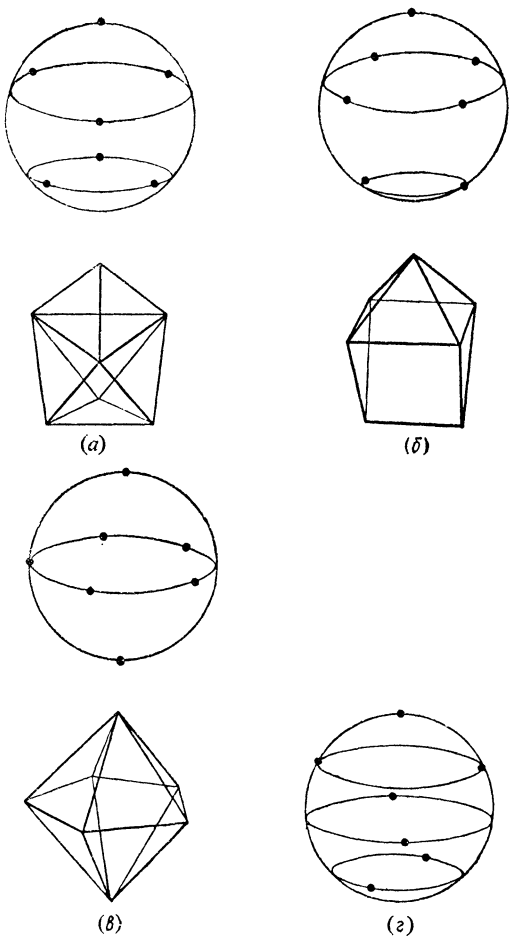


Рис. 5.3. Возможные конфигурации 7 электронных пар.

а — одношапочный октаэдр, координация 1-3-3; *б* — одношапочная тригональная призма, координация 1-4-2; *в* — пентагональная бипирамида, координация 1-5-1; *г* — координация 1-2-2-2.

молекул с координационным числом 7; они приведены в табл. 5.2. Структура 1-2-2-2 не наблюдалась, зато сходная

Таблица 5.2

1-3-3	1-4-2	1-5-1
$NbOF_6^{-2}$	NbF_7^{-2} TaF_7^{-2}	ZrF_7^{-2} IF_7 $UO_2F_5^{-3}$ UF_7^{-3}

с ней структура 1-4-2, одношапочная тригональная призма, была найдена в нескольких случаях. По аналогии с тригональной бипирамидой из-за неэквивалентности 7 положений нельзя ожидать равенства длин связей ни в одной из рассмотренных структур. Эта неэквивалентность влияет также на относительную стабильность структур, что могло бы объяснить кажущуюся предпочтительность структуры 1-4-2 по сравнению с 1-2-2-2. Связи, имеющие максимальное число соседей, должны быть наиболее длинными; это установлено для аксиальных связей в тригональной бипирамиде. В рассмотренных выше трех случаях связи, лежащие в центральном круге, должны быть длиннее остальных. Если же заместители неэквивалентны, то более электроотрицательные из них с меньшими связывающими орбиталями должны занимать центральные положения, а оставшиеся предоставляются заместителям с бóльшими орбиталями. Так, в ионе $UO_2F_5^{-3}$, имеющем структуру пентагональной бипирамиды, более электроотрицательные атомы фтора располагаются в пентагональной плоскости, оставляя двойным связям с кислородом (их порядок может быть и выше) аксиальные положения. В ионе NbF_7^{-2} связи с четырьмя эквивалентными атомами фтора должны быть длиннее, чем остальные связи. Можно ожидать также, что в молекуле IF_7, имеющей форму пентагональной бипирамиды, экваториальные связи должны быть длиннее аксиальных.

Данные о структуре подобных молекул в растворах не получены, вероятно, потому, что происходит быстрый обмен атомами фтора, как это обнаружено для молекул, имеющих тригонально-бипирамидальную структуру. Такие внутри-

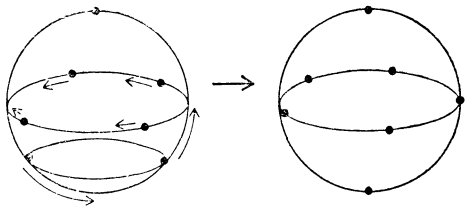


Рис. 5.4. Смещения лигандов, приводящие к превращению одношапочной тригональной призмы в пентагональную бипирамиду.

молекулярные перегруппировки всегда легко осуществляются при наличии двух или более структур с близкой энергией и низкой энергией активации перехода между ними. На рис. 5.4 показаны смещения лигандов, необходимые для перехода одношапочной тригональной призмы в пентагональную бипирамиду. ЯМР-спектры IF_7 и ReF_7 на ^{19}F в растворах доказывают полную эквивалентность всех атомов фтора в этих молекулах. Маловероятно, что такие молекулы имеют плоское строение, поэтому приходится делать вывод о быстром обмене атомов фтора, который происходит по внутримолекулярному механизму.

Ионы $TeCl_6^{-2}$, $TeBr_6^{-2}$, $SbBr_6^{-3}$ и другие шестикоординационные галогенные комплексы Se(IV), Te(IV) и Sb(III) имеют по 7 электронных пар на валентной оболочке, т. е. принадлежат к молекулам типа AX_6E и должны рассматриваться в данном разделе. Хотя и невозможно с полной уверенностью предсказать структуры этих молекул, казалось бы ясно, что они не должны быть октаэдрическими. Тем не менее фактически все они имеют форму правильного октаэдра, т. е. относятся к тем немногим молекулам, неподеленная пара которых стереохимически неактивна. Подробнее этот вопрос обсуждается в гл. 7.

Ион TeF_6^{-2} неизвестен, но аналогичные частицы IF_6^- и XeF_6, как и предполагалось, обладают неоктаэдрическими структурами, получающимися при координации 7 электрон-

ных пар, одна из которых неподеленная. Степень отклонения структуры молекулы XeF_6 от правильного октаэдра была предметом специального рассмотрения, и возможно, что она очень мала, т. е. неподеленная пара в этой молекуле может быть мало стереохимически активна, приближаясь по поведению к аналогичной электронной паре в $TeBr_6^{-2}$.

5.3. ВОСЕМЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР

Наиболее предпочтительная конфигурация 8 электронных пар с максимальными расстояниями между ними — квадратная антипризма. Хотя куб — более симметричный

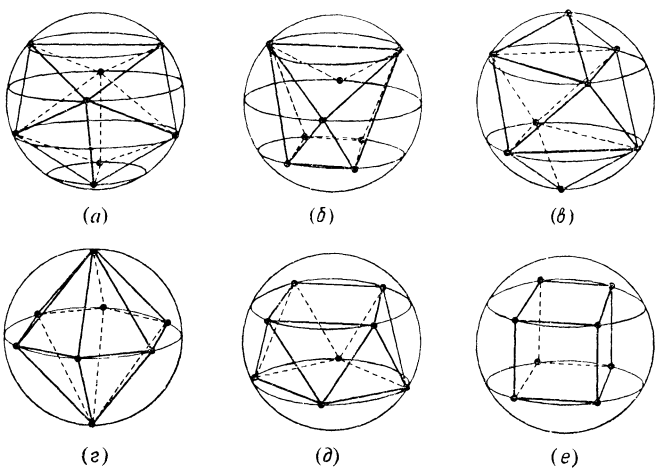


Рис. 5.5. Возможные координации 8 электронных пар.

а — треугольный додекаэдр на бисдифеноиде, координация 2-2-2-2; *б*—двухшапочная тригональная призма, координация 2-2-4; *в* — двухшапочная тригональная антипризма, координация 1-3-3-1; *г* — гексагональная бипирамида, координация 1-6-1; *д* — квадратная антипризма, координация 4-4; *е*— куб, координация 4-4.

многогранник, совершенно очевидно, что отталкивание между электронными парами в нем больше, чем в квадратной антипризме. Квадратная антипризма легко получается из куба вращением одной из его квадратных граней относительно противоположной грани на угол 45°, что сопровождается увеличением расстояний между углами противополож-

ных граней. В данном случае также есть несколько многогранников, близких по своей стабильности, что вообще характерно для высших координационных чисел. Правила, сформулированные в разд. 5.1, которые касаются расположения взаимно отталкивающихся точек, приводят в данном случае к конфигурациям, показанным на рис. 5.5. Это треугольный додекаэдр или бисдифеноид (2-2-2-2), двухшапочная тригональная призма (2-2-4), двухшапочная тригональная антипризма или искаженная шестиугольная бипирамида (1-3-3-1), шестиугольная бипирамида (1-6-1) и, наконец, квадратная антипризма и куб (4-4). Однако очевидно, что куб менее стабилен, чем квадратная антипризма, поэтому маловероятно, что форма куба характерна для геометрии отдельных молекул типа AX_8, где X — простой монодентатный лиганд.

В табл. 5.3 приведены все известные структуры соединений типа AX_8, найденные для мономерных молекул с

Таблица 5.3

Антипризма	Додекаэдр
TaF_8^{-2}	$Mo(CN)_8^{-4}$
ReF_8^{-2}	
$Sr(H_2O)_8^{+2}$	
$Ba(H_2O)_8^{+2}$	
$Eu(H_2O)_6Cl_2^{+}$	
$Gd(H_2O)_6Cl_2^{+}$	

монодентатными лигандами. Большинство соединений имеет форму квадратной антипризмы. Единственное исключение составляет октацианомолибдат(IV)-ион, для которого в кристалле найдена додекаэдрическая форма (бисдифеноид). Однако, согласно спектральным данным (ИК-спектры и спектры КР), в растворе ион $Mo(CN)_8^{-4}$ имеет структуру квадратной антипризмы. Нельзя считать этот факт оконча-

тельно доказанным, но если это так, то, по-видимому, в кристалле эффекты упаковки дают преимущество додекаэдру. Не следует также забывать, что молибден(IV) имеет асимметричную внутреннюю d^2-оболочку, которая может влиять на стереохимию, хотя это влияние в случае столь малого числа d-электронов не характерно (гл. 8).

Структура искаженной шестиугольной бипирамиды найдена для уранильных комплексов с бидентатными лигандами, например $UO_2(NO_3)_3$. Возможно, что такая геометрия обусловлена группой UO, стремящейся принять линейную конфигурацию, и большим объемом орбиталей двойных связей на валентной оболочке атома урана по сравнению со связями с нитратными группами.

5.4. ДЕВЯТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР

Предсказываемая структура трехшапочной тригональной призмы является единственной, которая обнаружена экспериментально для молекул с координационным числом 9. В настоящее время известны следующие молекулы типа AX_9 : ReH_9^{-2}, TcH_9^{-2}, $Nd(H_2O)_9^{+3}$, $Er(H_2O)_9^{+3}$, $Y(H_2O)_9^{+3}$ и $Sc(H_2O)_9^{+3}$.

Молекулы с простыми монодентатными лигандами, содержащие на валентной оболочке более 9 электронных пар, пока еще не известны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Gillespie R. J., Can. J. Chem., **38**, 818 (1960); **39**, 2336 (1961).
Lippard S. J., Progress in Inorganic Chemistry (Edited by F. A. Cotton), Vol. 8, p. 109, Interscience, 1967.
Muetterties E. L., *Wright C. M.*, Quart. Rev. Chem. Soc., **21**, 109(1967).

ГЛАВА 6

Геометрия молекул, образованных элементами второго периода (от лития до неона)

6.1. РАЗМЕР АТОМНОГО ОСТОВА И КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО

В этой главе мы рассмотрим структуры молекул, образованных элементами второго периода (от Li до Ne), в рамках тех принципов, которые были сформулированы в предыдущих главах. По ряду причин их целесообразно рассматривать в первую очередь и отдельно от других элементов главных групп периодической системы. Во-первых, эти элементы имеют небольшую валентную оболочку, что ограничивает число электронных пар, которые могут на ней разместиться. Вследствие этого координационное число у этих элементов редко бывает больше 4 в отличие от расположенных ниже элементов главных групп периодической системы, для которых характерны более высокие координационные числа.

Вдоль любого периода слева направо происходит уменьшение размеров атомного остова из-за возрастания заряда ядра, поэтому число электронных пар, способных разместиться на валентной оболочке, уменьшается, что подтверждается данными табл. 2.1. В то же время возрастает сила притяжения электронных пар атомным остовом при увеличении его заряда; таким образом, остов стремится окружить себя большим числом электронных пар. Число электронных пар, которое способен удержать данный остов,приблизительно равно числу пар, необходимых для компенсации положительного заряда остова. При этом неподеленной паре следует приписывать заряд —2, а связывающей паре— заряд —1 (или несколько меньше —1, если другой элемент сильно электроотрицательный, например фтор). Атом в целом стремится не иметь заряда или быть лишь слабо заряженным в соответствии с принципом электронейтральности, сформулированным Полингом. Металлические элементы в левой

части периодической системы отличаются большими размерами остовов и, следовательно, объемистыми валентными оболочками, которые способны разместить больше электронных пар, чем необходимо для компенсации заряда остова. Так, у алюминия, стоящего в третьем периоде, координационное число по отношению к электронным парам равно 8, в то время как ему достаточно присоединить только 3 пары для нейтрализации заряда остова. В этом случае валентная оболочка остается сравнительно свободной, поэтому алюминий охотно принимает 4 электронные пары, как, например, в ионе $AlCl_4^-$— или даже 6 пар при сильно электроотрицательных атомах фтора, образуя ион AlF_6^{-3}. Валентная оболочка кремния и фосфора может вместить до 6 электронных пар, поэтому с избытком хватает места для размещения 4 и 5 связывающих электронных пар, которые необходимы для нейтрализации заряда остова. С электроотрицательными заместителями число электронных пар достигает предельного значения 6, как в ионах SiF_6^{-2} и PCl_6^-. Меньшая по объему валентная оболочка серы с трудом способна вместить 6 электронных пар, а хлор принимает только 4 пары, за исключением случая сильно электроотрицательных лигандов. Поэтому мы встречаем соединение SF_6, но не SCl_6, а единственные соединения хлора, где он принимает больше 4 электронных пар, — это соединения с кислородом и фтором. Наконец, валентная оболочка аргона может содержать только 4 пары, даже если они были бы поделены с такими электроотрицательными лигандами, как фтор. Валентная оболочка нейтрального атома аргона заполнена четырьмя парами, поэтому он не образует соединений. Проявление указанных выше противоположных тенденций — ограничение числа электронных пар, располагающихся на валентной оболочке, с уменьшением размера остова и увеличение притягиваемого числа электронных пар с увеличением заряда остова — имеет место, конечно, в каждом периоде. У элементов второго периода эти противоположные тенденции приводят к тому, что азот, кислород и фтор имеют ряд необычных свойств, которые не встречаются у каких-либо других элементов периодической системы.

Остов лития, как у других металлов, достаточно велик, чтобы валентная оболочка вмещала значительное число электронных пар. Поскольку малый заряд остова (+1)

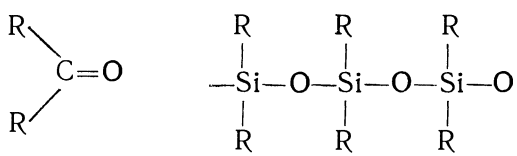
позволяет ему притягивать только несколько электронных пар, валентная оболочка лития никогда не бывает заполненной, хотя координационное число лития по отношению к электронным парам и не лимитируется ее размерами. Литий в своих соединениях может иметь до шести лигандов и более, но связь носит преимущественно ионный характер, и каждый лиганд отдает только небольшую часть своего заряда центральному атому лития.

Бериллию необходимы две поделенные электронные пары, чтобы нейтрализовать заряд остова. Однако его валентная оболочка легко может вместить 4 и даже 6 электронных пар, поэтому бериллий образует комплексные ионы $BeCl_4^{-2}$ и BeF_4^{-2} с электроотрицательными лигандами, от которых он приобретает 4 электронные пары. Бор требует 3 электронные пары, а по размеру валентной оболочки он ограничен 4 парами, поэтому образует молекулы типа BF_3 и комплексы типа BCl_4^-. Максимальное число электронных пар, которое может разместиться на валентной оболочке атома углерода, равно 4 и такое же число поделенных пар необходимо для компенсации заряда его остова. Углерод образует практически бесконечное число соединений, где он 4-ковалентен, и неизвестно ни одного соединения типа CX_5^-. Меньший размер валентной оболочки кислорода и азота позволяет разместить только 3 электронные пары, по крайней мере если придерживаться модели жестких сфер. Однако для нейтрализации заряда их остова необходимо присоединение 5 и 6 поделенных электронных пар. На самом деле эти элементы в их соединениях имеют на валентной оболочке по 4 электронные пары, так как высокий заряд малого атомного остова создает достаточно сильное электрическое поле, чтобы прочно их удерживать, хотя орбитали находятся, очевидно, в сжатом состоянии или, согласно модели жестких сфер, не касаются центрального остова.

Все это приводит к стремлению указанных элементов любым способом уменьшить напряжение между электронными парами, что в свою очередь способствует проявлению у них ряда уникальных стереохимических особенностей, обсуждаемых в данной главе.

6.2. КРАТНЫЕ СВЯЗИ

Одна из основных особенностей атомов углерода, азота, кислорода и фтора состоит в том, что они в гораздо большей степени, чем другие элементы, способны образовывать двойные и тройные связи. Это связано с высокой электроотрицательностью, обусловленной большим зарядом остова, а также сильным отталкиванием между электронными парами на валентной оболочке. Вообще двойные и тройные связи образуют только сравнительно электроотрицательные элементы, т. е. такие, как углерод, азот, кислород и фтор, которые могут притягивать и прочно удерживать в области одной связи две или более электронные пары, несмотря на их взаимное отталкивание. Еще одна причина того, почему эти элементы с переполненной валентной оболочкой стремятся к образованию кратных связей, состоит в том, что двойная связь занимает в пространстве меньше места, чем две одинарные связи; то же можно сказать об относительных размерах тройной связи и трех одинарных связей. Поэтому образование кратных связей как бы способствует уменьшению взаимодействия между электронными парами. Показательны в этом отношении угольная $O{=}C(OH)_2$ и кремниевая $Si(OH)_4$ кислоты; известно также, что карбонильные соединения не полимеризуются*, в то время как аналогичные соединения кремния (силиконы) — полимеры с одинарными связями:



Если ненасыщенные углеводороды с двойной связью углерод — углерод представляют обширный класс устойчивых соединений, то примеров аналогичных силанов с кратными связями кремний — кремний пока нет. Валентная оболочка кремния не является переполненной, когда она содержит только 4 электронные пары, поэтому кремний не

* Лучше сказать: «полимеризуются с большим трудом и в особых условиях». — *Прим. ред.*

проявляет склонности к образованию двойных связей. В принципе переход от двух одинарных связей к одной двойной должен сопровождаться уменьшением стабильности, так как при этом происходит уплотнение электронных пар, невыгодное с энергетической точки зрения. По-видимому, соответствующая затрата энергии при образовании двойной связи для углерода, азота и кислорода все-таки меньше, чем выигрыш в энергии, обусловленный уменьшением отталкивания электронных пар в переполненной валентной оболочке этих элементов.

Еще одно удивительное следствие переполненности валентной оболочки атомов азота, кислорода и фтора — аномально низкие энергии связей N—N, O—O и F—F (табл. 6.1). Казалось бы, что увеличение заряда остова и

Таблица 6.1

Энергия химических связей, ккал/моль

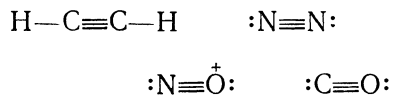
—C—C—	—N—N—	:O—O:	:F—F:
83	38	33	37
>C=C<	—N=N—	:O=O:	
148	100	96	
—C≡C—	:N≡N:		
194	226		
C—H	N—H	O—H	F—H
99	93	111	135
Si—Si	P—P	S—S	Cl—Cl
42	41	63	58

соответственно притяжения связывающих электронных пар должно было привести к увеличению энергии химических связей в ряду C—C < N—N < O—O < F—F. Такой порядок осуществляется в следующем периоде при переходе от

связи Si—Si к связи Cl—Cl, а также в ряду связей C—H, N—H, O—H, F—H. На самом деле энергии указанных связей резко уменьшаются, что можно объяснить сильным отталкиванием между электронными парами, находящимися на валентных оболочках соседних атомов. Особенно важно наличие одной или более объемистых неподеленных электронных пар, как в случае азота, кислорода и фтора. Взаимодействие между неподеленными парами соседних атомов в первую очередь ответственно за ослабление связей рассматриваемых элементов. Поэтому происходит значительное уменьшение энергии связи при переходе от C—C к N—N, когда у соседних атомов появляются неподеленные пары, и далее, от N—N к O—O, несмотря на возрастающий заряд остова, что также можно приписать появлению уже двух неподеленных пар на каждом из атомов кислорода, сводящему на нет ожидаемое упрочнение химической связи. Наконец, в молекуле фтора отмечается небольшое увеличение прочности связи, так как в данном случае эффект увеличения заряда остова превалирует над эффектом увеличения числа неподеленных пар.

В ряду связей C—H, N—H, O—H и F—H энергия возрастает, как и ожидалось, при увеличении заряда ядра, поскольку водород не имеет неподеленных электронных пар, взаимодействующих с соседними атомами. В последовательности C—C, C=C, C≡C энергия двойной связи меньше удвоенной энергии одинарной связи, а энергия тройной связи меньше утроенной энергии одинарной связи. Этот эффект можно приписать увеличению отталкивания между электронными парами, когда две и даже три пары вынуждены находиться в области связывания. Однако для связей N—N этот эффект компенсируется уменьшением отталкивания между неподеленными парами на соседних атомах, так как они раздвигаются при переходе по ряду $>\ddot{N}-\ddot{N}<$, $-\ddot{N}=\ddot{N}-$, $:N\equiv N:$. В результате энергия связи возрастает почти в три раза при переходе от одинарной к двойной связи и почти вдвое при переходе от двойной к тройной связи. Связь N=N слабее связи C=C из-за наличия отталкивания между неподеленными парами, но в молекуле азота эти неподеленные пары находятся на противоположных концах молекулы, поэтому связь N≡N прочнее связи C≡C.

Притяжение электронных пар к остовам атомов углерода, азота, кислорода и фтора, как и отталкивание четырех электронных пар на их валентной оболочке, настолько сильно, что эти элементы очень легко образуют даже тройные связи, особенно если они связаны друг с другом. Так, ацетилен, синильная кислота, азот и окись углерода имеют тройные связи. Сильное притяжение электронных пар к двум небольшим остовам с высоким положительным зарядом способно сгруппировать в области связывания три электронные пары, тем самым уменьшая отталкивание между электронными парами, находящимися на валентных оболочках этих атомов.



6.3. СТАБИЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЫ С НЕСПАРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Необычной чертой углерода, азота, кислорода и фтора является также их способность образовывать стабильные молекулы с неспаренными электронами, т. е. свободные радикалы, например молекулы NO и NO_2, содержащие по одному неспаренному электрону, и молекулу O_2, которая содержит два таких электрона. Существование этих необычных молекул и в данном случае можно объяснить сильным стремлением указанных элементов образовывать кратные связи. Так, длина связи в молекуле NO составляет только 1,15 Å, т. е. сравнима с длиной обычной тройной связи (табл. 6.2) и значительно короче нормальной двойной связи N=O, равной 1,22 Å (табл. 1.7). Если записать структуру молекулы NO обычным образом так, чтобы число электронов на валентной оболочке каждого атома не превышало 8, то она будет содержать двойную связь, но один из атомов в молекуле, азот (структура 1) или кислород (структура 2), будет иметь только 7 электронов на валентной оболочке.

(1) (2)

Таблица 6.2

Длина тройных связей, Å

—C≡C—	1,20
—C≡N:	1,16
:N≡N:	1,10
:C≡O:	1,13
:N≡O:$^+$	1,06
·{:O≡O:}$^+$	1,12
·{:O≡O:}·	1,21
·{:N≡O:}	1,15

По-видимому, логичнее запись структуры молекулы NO с тройной связью, но в этом случае один электрон оказывается лишним и возникает проблема его размещения в молекуле.

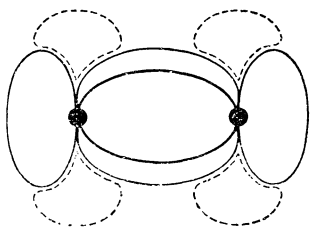


Рис. 6.1. Вторичная электронная оболочка (— — — —) в молекулах с тройной связью, например, N_2, CO, NO и O_2.

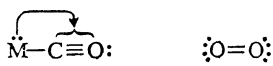
Из рис. 6.1 видно, что электронная плотность сконцентрирована в области тройной связи и остается некоторая часть пространства с пониженной электронной плотностью. Можно допустить, что эта область обладает некоторым сродством к электрону; ее можно считать вторичной валентной оболочкой, так как она расположена в стороне от нормальной валентной оболочки. Кроме того, удаленность от области связывания придает ей некоторый разрыхляющий характер. Возможность нахождения на вторичной валентной оболочке одного или двух электронов, по-видимому, служит основной отличительной чертой молекул, образованных атомами C, O, N и F.

$^{\cdot}\{\ :N{\equiv}O:\ \}$ $^{\cdot}\{\ :O{\equiv}O:\ \}^{+}$ $^{\cdot}\{\ :O{=}O:\ \}^{\cdot}$

(3) (4) (5)

При записи формул таких молекул мы помещаем электроны, находящиеся на обычной валентной оболочке, внутри фигурных скобок, а снаружи — электроны вторичной валентной оболочки, как это показано для NO (3), O_2^+ (4) и O_2(5). Если допустить, что на вторичной оболочке могут находиться два электрона с параллельными спинами, то появляется возможность объяснить этим парамагнетизм молекулы кислорода. Существование вторичной валентной оболочки у молекул CO и N_2 подтверждает образование комплексных соединений с переходными металлами (6), стабильность которых, по-видимому, связана с перемещением несвязывающих электронов металла на эту оболочку (см. также стр. 240).

Существование тройной (5), а не двойной (7) связи в молекуле кислорода указывает на то, что в данном случае отталкивание электронных пар сведено к минимуму объединением трех из них в области связывания между двумя ядрами и одновременным перемещением двух электронов на вторичную валентную оболочку.



(6) (7)

6.4. ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ С ЦЕНТРАЛЬНЫМ АТОМОМ ОТ ЛИТИЯ ДО ФТОРА

Возможные конфигурации электронных пар и геометрические формы молекул, образованных элементами от лития до фтора, определяются валентной оболочкой с 4 электронными парами (табл. 6.3). Четыре электронные пары дают тетраэдрическую, пирамидальную и изогнутую (угловую) форму молекулы, если ни одной, одна и две неподеленные пары соответственно входят в валентную оболочку. Литий, бериллий и бор имеют один, два и три валентных электрона, поэтому в их соединениях валентная оболочка часто содер-

Таблица 6.3

Геометрическая форма молекул, образованных элементами от лития до фтора

Одинарные связи					
Число электронных пар на валентной оболочке	2	3	4		
Число неподеленных пар	0	0	0	1	2
Геометрическая форма молекулы	Линейная	Плоский треугольник	Тетраэдр	Пирамида	Изогнутая
	—Be—	Be^-	Be^{-2}		
	$—B^+—$	B	B^-		
		C^+	C	$\ddot{C}^-$	
			N^+	$\ddot{N}$	$\ddot{N}^-$
			O^{+2}	$\ddot{O}^+$	$\ddot{O}$
					$:\ddot{F}^+$

Продолжение табл. 6.3

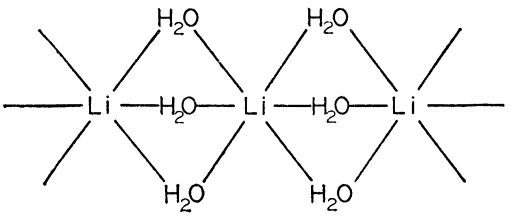
Кратные связи			
Число «орбиталей»	2	3	
Число неподеленных пар	0	0	1
Геометрическая форма молекулы	Линейная	Плоский треугольник	Изогнутая
	$=B-$	$\overset{\parallel}{B^-}$	
	$-C\equiv$	$\overset{\parallel}{C}$	$\ddot{C}^-$
	$=C=$		
	$-N^+\equiv$		
	$=N^+=$	$\overset{\parallel}{N^+}$	$\ddot{N}$
	$-O^{+2}\equiv$		
	$=O^{+2}=$	$\overset{\parallel}{O^{+2}}$	$\ddot{O}^+$

жит меньше 4 электронных пар. В этих случаях три связывающие пары приводят к плоским треугольным молекулам, а две пары — к линейным конфигурациям. Возможные формы молекул с кратными связями также включены в таблицу; приведены не все формально возможные случаи, например когда центральный атом имеет неправдоподобно большой формальный заряд. Уже при формальном заряде центрального атома +2 можно ожидать, что связи приобретают значительный ионный характер, и действительный заряд атома существенно уменьшается.

6.5. ЛИТИЙ

Остов атома лития велик по размеру, и валентная оболочка могла бы вмещать большое число электронных пар (согласно модели жестких сфер, оно равно 9), однако малый заряд остова (+1) позволяет ему притягивать на валентную

оболочку только несколько электронных пар, поэтому она всегда остается незаполненной. Подавляющее большинство соединений лития — кристаллические вещества, и связь в них носит преимущественно ионный характер. Поскольку литий не может иметь неподеленных пар, стереохимия его соединений оказывается одинаковой независимо от того, определяется ли она электростатическим отталкиванием лигандов в ионном соединении или взаимным отталкиванием связывающих электронных пар в ковалентном соединении. Известно много солей лития в гидратированной форме, у которых каждый ион лития окружен 4 молекулами воды, расположенными, как и следовало ожидать, тетраэдричес-



(8)

ки. Иногда, как в $LiClO_4 \cdot 3H_2O$, литий имеет октаэдрическое окружение из 6 молекул воды (8). В соединении

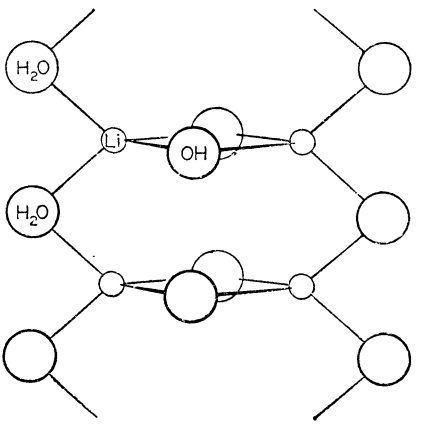
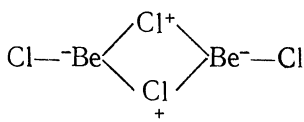


Рис. 6.2. Структура соединения $LiOH \cdot H_2O$

$LiOH \cdot H_2O$, структура которого показана на рис. 6.2, литий тетраэдрически окружен четырьмя атомами кислорода, а каждая молекула воды служит мостиком между двумя атомами лития. Октаэдрическое размещение лигандов характерно для структуры гидрида лития. Можно предположить, что связи в этом соединении имеют некоторый ковалентный характер, и тогда валентная оболочка лития состоит из 6 координированных октаэдрически электронных пар. Для этого достаточно представить отрицательный ион водорода как протон, входящий внутрь орбитали электронной пары.

6.6. БЕРИЛЛИЙ

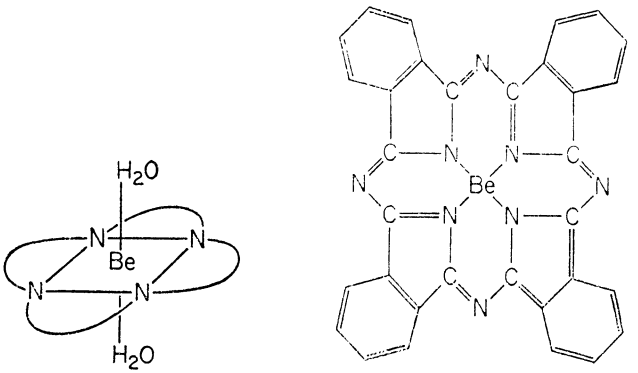
Галогениды бериллия BeF_2, $BeCl_2$, $BeBr_2$ и BeI_2 в газовой фазе имеют ожидаемую линейную структуру. Пары хлорида и бромида бериллия содержат также димерные частицы, которые, по-видимому, имеют квадратную конфигурацию с трехкоординационным атомом бериллия (9).



(9)

В обычном двухвалентном состоянии валентная оболочка бериллия в соединениях BeX_2 не заполнена полностью, поэтому он охотно выступает в роли акцептора электронов с образованием комплексов. Из данных табл. 2.1 видно, что бериллий имеет на валентной оболочке место, достаточное для размещения 6 электронных пар. Однако приобретение 4 дополнительных электронных пар с образованием комплекса связано с появлением на атоме бериллия слишком большого заряда, поэтому такие соединения практически не встречаются. По-видимому, единственным исключением служит структура дигидрата фталоцианина бериллия, в которой бериллий имеет ожидаемое октаэдрическое окружение, состоящее из четырех копланарных атомов азота молекулы фталоцианина и двух молекул воды (10). Стабильность этого соединения объясняется следующим:

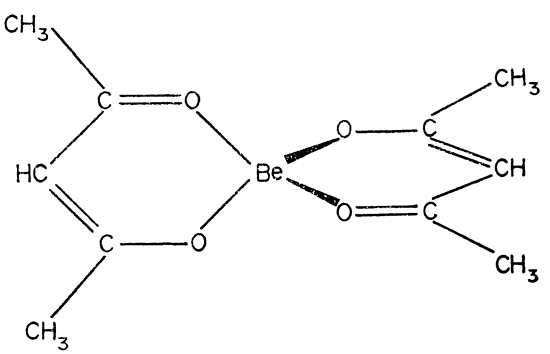
молекулы воды образуют очень полярные связи, и атомы азота, связанные жесткой системой молекулы фталоцианина, находятся достаточно далеко от атома бериллия и не передают ему избыточного количества заряда. Таким образом,



(10)

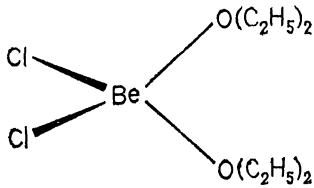
общий заряд, перенесенный на атом бериллия, не превосходит тот, который он может иметь. В свете сказанного поиски других шестикоординационных соединений бериллия представляют большой интерес. Например, очень вероятно, что полимерный гидрид бериллия содержит шестикоординационные атомы бериллия.

Однако на примере подавляющего большинства соединений видно, что бериллий способен удержать на валент-



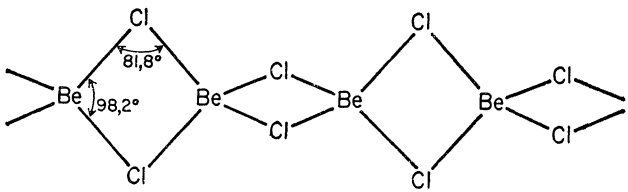
(11)

ной оболочке только четыре электронные пары, образуя множество 4-координационных комплексов, которые имеют тетраэдрическую структуру, например BeF_4^{-2}, ацетилацетонат (11), эфират хлорида $BeCl_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ (12) и гидратированный ион $Be(H_2O)_4^{+2}$.



(12)

В твердом состоянии хлорид бериллия имеет структуру бесконечной цепи, в которой каждый атом бериллия окружен четырьмя атомами хлора, а 4-членные фрагменты $BeCl_2Be$ являются почти квадратными (13). При такой координа-



(13)

ции валентные углы в 4-членных циклах не могут быть тетраэдрическими, и по экспериментальным данным они равны 98,2 (∠ ClBeCl) и 81,8° (∠ BeClBe). Маловероятно, что валентный угол при атоме бериллия так мал (98,2°), поэтому можно предположить, что положение электронных пар не совпадает с прямыми, соединяющими ядра Be и Cl, т. е. связи Be—Cl как бы изогнуты. Такое искажение электронных облаков, обусловленное сильным отталкиванием между электронными парами, является, по-видимому, характерной особенностью всех систем с малыми циклами (рис. 6.3). В хлориде бериллия достаточно отклонения электронных пар только на 5° от прямой Be—Cl, чтобы атом бериллия приоб-

рел правильную тетраэдрическую координацию. Такое же отклонение пар у атома хлора приводит к валентному углу (∠BeClBe), равному 92°, и, хотя отклонение может быть и больше, полученная величина угла уже является приемлемой, так как для хлора с его относительно большой валентной оболочкой возможны значительные отступления от идеального значения 109,5°.

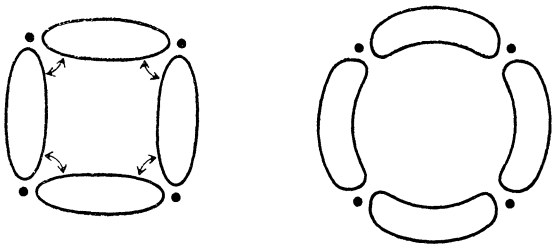
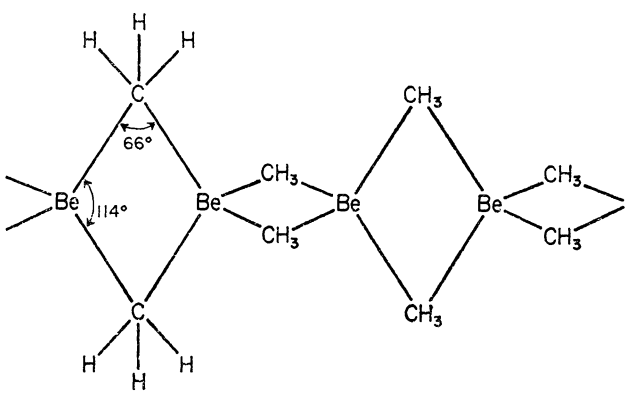


Рис. 6.3. Искаженные электронные облака химических связей в квадратной группировке атомов $BeCl_2Be$ и подобных системах.
а — отталкивание между электронными облаками в квадратной группировке $BeCl_2Be$ и сходных системах; *б* — уменьшение отталкивания в результате искажения электронных облаков.

Структура полимерной цепи характерна также для диметилбериллия, хотя валентные углы в 4-членном цикле существенно отличаются: ∠CBeC = 114° и ∠BeCBe = 66°.



(14)

Эти различия обусловлены другим характером связи в электронодефицитных соединениях, к каким относится диметилбериллий, поскольку в данном случае не хватает электронов, чтобы образовать обычные двухцентровые связи между всеми парами соседних атомов. Каждый атом углерода связан с двумя атомами бериллия одной электронной парой, занимающей трехцентровую орбиталь. Тогда мак-

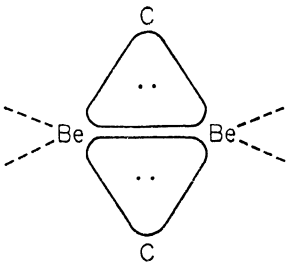


Рис. 6.4. Трехцентровые орбитали в диметилбериллии. Каждый атом беррилия находится приблизительно в тетраэдрическом окружении.

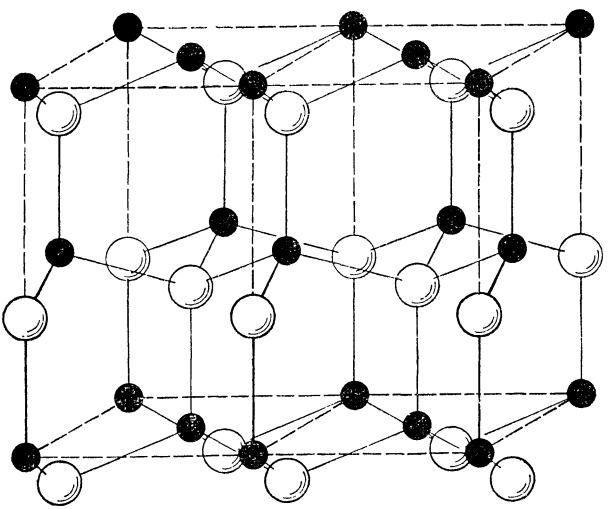


Рис. 6.5. Структура вюртцита (ZnS). Такую же структуру имеет окись бериллия.

симум электронной плотности приходится на биссектрису угла BeCBe, и вокруг атомов бериллия и углерода опять-таки возникает приблизительно тетраэдрическая координация 4 электронных пар (рис. 6.4).

Окись бериллия имеет структуру вюртцита, в которой каждый атом бериллия тетраэдрически окружен четырьмя атомами кислорода (рис. 6.5). Хотя это соединение можно

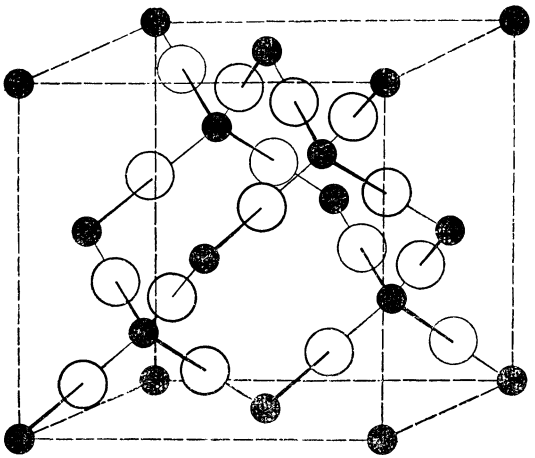
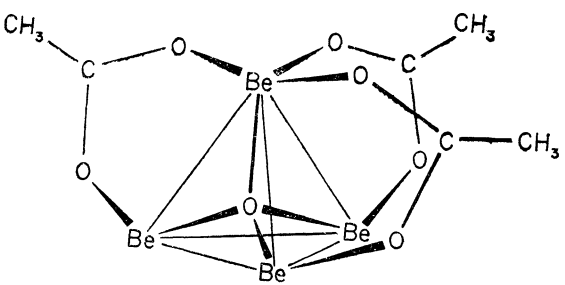


Рис. 6.6. Структура β-кристобалита (SiO_2). Такую же структуру имеет фторид бериллия.

было бы рассматривать как ионное, на самом деле оно должно быть в значительной степени ковалентным. Подобным



(15)

образом во фториде бериллия, имеющем структуру β-кристобалита (рис. 6.6), каждый атом бериллия тетраэдрически связан с четырьмя атомами фтора. В структурах оксинитрата и оксиацетата бериллий также имеет тетраэдрическую координацию, причем центральный атом кислорода находится внутри тетраэдра, образованного четырьмя атомами бериллия; к ребрам тетраэдра присоединены мостиковые нитро- или ацето-группы (15). Ради простоты здесь показаны только три из шести хелатных ацето-групп; остальные три группы находятся при нижних ребрах тетраэдра.

6.7. БОР

Нейтральный атом бора имеет плоскую тригональную систему валентностей; известен целый ряд простых соединений типа BX_3 (X=F, Cl, Br, CH_3, OCH_3), молекулы которых, по данным исследований в газовой фазе, имеют форму

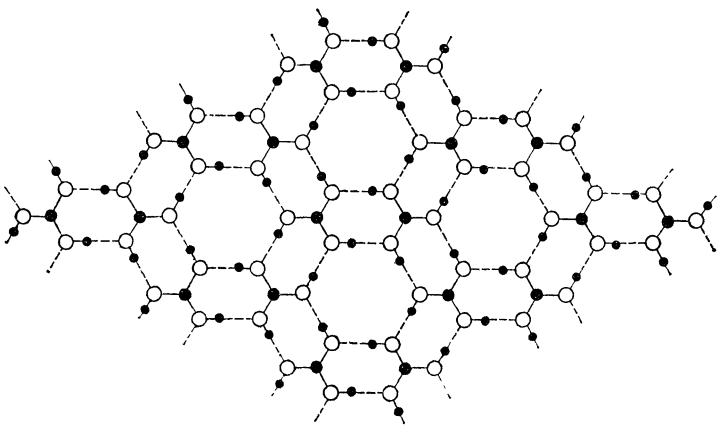
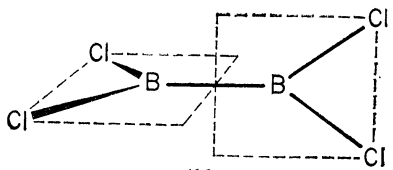


Рис. 6.7. Структура H_3BO_3. Фрагмент молекулярного слоя, где молекулы связаны водородными связями (показаны пунктиром).

правильных треугольников. В кристалле ортоборной кислоты $B(OH)_3$ молекулы объединены в плоские слои при помощи водородных связей и каждый атом бора окружен тремя группами OH (рис. 6.7). В молекулах CH_3BF_2 и $C_6H_5BCl_2$

валентные углы не равны друг другу, и наименьший угол (118°) в обоих случаях оказывается между наиболее электроотрицательными заместителями, т. е. между двумя атомами фтора или хлора.

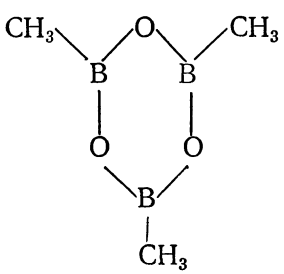
В галогенидах бора типа B_2Cl_4 бор также имеет плоскую тригональную систему связей. Интересная особенность молекулы B_2Cl_4 заключается в том, что группы BCl_2 в кристалле копланарны, а в газовой фазе имеют шахматную конфигурацию (16), для которой отталкивание между



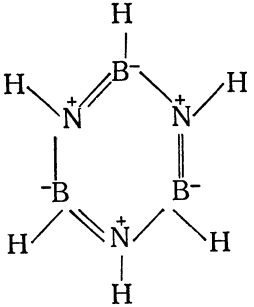
(16)

электронными парами связей B—X минимально. Плоская кристаллическая структура этой молекулы является, по-видимому, следствием эффектов упаковки.

Известно много циклических производных с плоской системой трех связей бора, например ангидрид метилборной кислоты (17) и боразол (18). Нитрид бора имеет плоскую слоистую структуру (19), содержащую такие же 6-членные



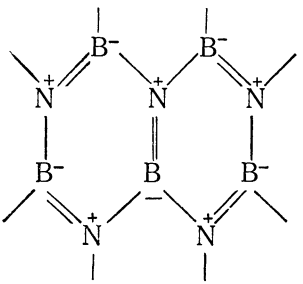
(17)



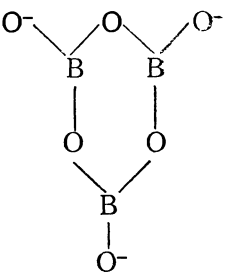
(18)

циклы, как и боразол. Длина связей B—N в этих молекулах указывает на значительную степень двоесвязности, которая обусловлена делокализацией неподеленной пары азота на

свободные орбитали бора. Подобная двоесвязность может иметь место также в циклическом ангидриде (17). Удобнее всего предположить, что электроны двойных связей занимают молекулярную орбиталь, охватывающую всю циклическую систему. Эти электроны непосредственно не влияют на геометрию молекулы, которая зависит от плоской тригональной конфигурации трех электронных пар на валентной оболочке бора, как это пояснено ниже на примере графита. Метаборат-ион (20) и метаборная кислота также имеют

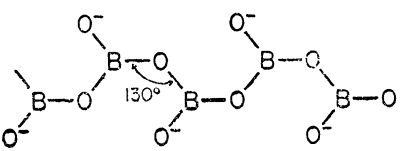


(19)



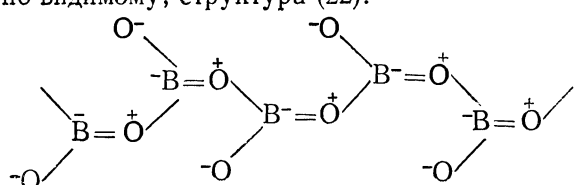
(20)

плоские циклические структуры. Бесконечная линейная цепь в соединении CaB_2O_4(21) представляет полимерный метаборат-ион $(BO_2)^{-n}_{n}$. Завышенный валентный угол BOB = = 130° объясняется делокализацией неподеленных пар



(21)

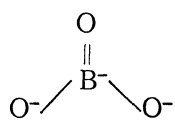
кислорода на вакантные орбитали бора, поэтому более вероятна, по-видимому, структура (22).



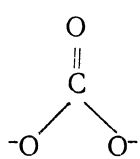
(22)

Множество тетраэдрических комплексов типа BH_4^-, BF_4^-, $B(OH)_4^-$, $F_3B \cdot NH_3$ и $F_3B \cdot O(CH_3)_2$ служит хорошей иллюстрацией стремления бора к завершению октета электронов на валентной оболочке.

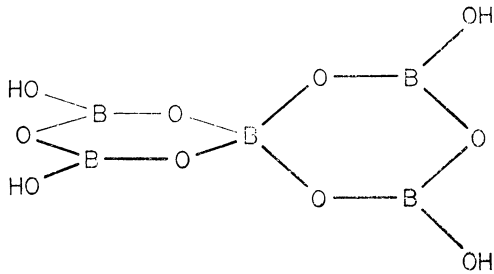
Структуры боратов часто бывают очень сложными в результате возможного сочетания плоской тригональной и тетраэдрической координации бора. Известно только несколько соединений, которые содержат простые анионы BO_3^{-3}. Борат-ион в противоположность аналогичному карбонат-иону в большой степени склонен к полимеризации, что роднит его с силикат-ионом. Вследствие меньшей электроотрицательности бора вклад резонансной структуры с двойной связью



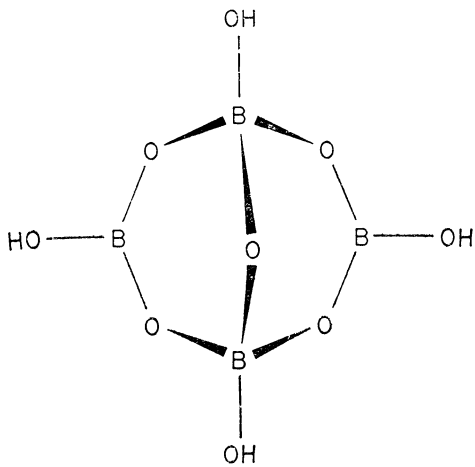
в фактическую структуру меньше, чем соответствующей формы карбонат-иона



Нестабильность борат-иона объясняется большим зарядом на атомах кислорода и незавершенностью валентной оболочки бора. Интересно отметить, что единственные стабильные ортобораты содержат небольшие поляризующие катионы Co^{+2} и Mg^{+2}, которые способны оттянуть часть избыточного заряда с атомов кислорода. Типичными примерами боратов, содержащих как трех-, так и четырехкоординационный бор, служат $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ (23) и бура $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ (24).



(23)

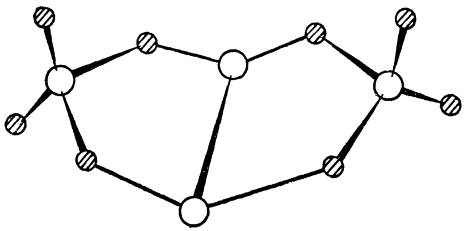


(24)

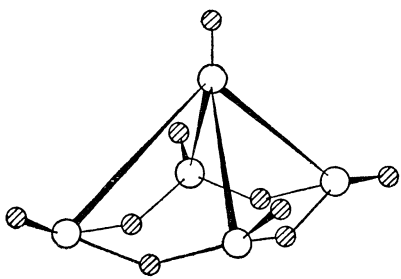
Структура B_2H_6 уже рассматривалась в гл. 3 (рис. 3.20); она согласуется с представлениями о трехцентровой мостиковой связи. Меньший угол между мостиковыми связями по сравнению с углом между концевыми связями B—H объясняется пониженной электронной плотностью в области мостиковых связей. Подобное описание в рамках концепции двух- и трехцентровых связей можно применить к молекуле B_4H_{10} и аниону $B_3H_8^{-2}$ (рис. 6.8). Интересный пример тетраэдрической молекулы с трехцентровыми связями B_4Cl_4 был также рассмотрен в гл. 3.

Для высших гидридов бора и их анионов характерна еще большая делокализация электронов, и их структуры не могут

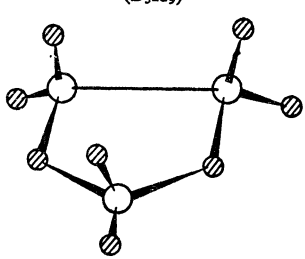
быть описаны в рамках модели локализованных электронных пар. Например, в молекуле B_5H_9 все концевые и мостиковые связи B—H можно записать с помощью двух- и



(B_4H_{10})



(B_5H_9)



($B_3H_8^{-2}$)

Рис. 6.8. Структуры гидридов бора B_4H_{10}, B_5H_9 и аниона $B_3H_8^{-2}$.

трехцентровых связей соответственно; при этом остается только 6 электронов для образования связей бор—бор в структуре квадратной пирамиды. Таким образом, с помощью локализованных электронных пар невозможно дать описание химических связей бор—бор в квадратной пирамиде.

6.8. УГЛЕРОД

а) Тетраэдрические молекулы CX_4

Валентные углы при атоме углерода в некоторых простых молекулах типа CX_4 приведены в табл. 6.4.* Наиболее

Таблица 6.4

Валентные углы при атоме углерода с тетраэдрической системой связей, град.

Молекула	∠HCH	∠XCH	∠XCX	Молекула	∠HCH	∠XCH	∠XCX
CH_3F	110,3	108,3		$CHBr_3$		108,0	110,8
CH_2F_2	111,9		108,3	CHI_3			113,0
CHF_3		110,5	108,8			∠FCF	∠FCCl
CH_3Cl	110,5	108,5		$CClF_3$		108,6	110,2
CH_2Cl_2	112,0	104,7	111,8	$CFCl_3$		107,3	111,5
$CHCl_3$		108,6	110,4				
CH_2ClF	111,9	109,1	110,0			∠ClCCl	
CH_3Br	111,2	107,6		CCl_2F_2		113	110
CH_3Cl	110,5			CH_3OH	109,3		
CH_3I	111,4	107,4		CH_3NH_2	109,5		
				CH_3SH	109,8		

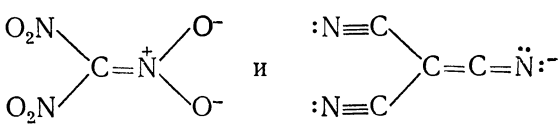
важная особенность этих данных состоит в том, что отклонения валентных углов от тетраэдрического во всех случаях очень невелики. Это является следствием плотной упаковки четырех электронных пар вокруг небольшого атома углерода, при которой любое отклонение от тетраэдрического угла вызывает сильное отталкивание между электронными парами. Если лигандами являются водород и фтор, валентный угол между атомами фтора всегда наименьший, что согласуется с большей электроотрицательностью фтора и, следовательно, меньшим размером облаков электронных пар связей C—F. Это справедливо и в том случае, когда лиганды — фтор и хлор. Однако положение изменяется, когда в качестве лигандов выступают хлор и водород; тогда наибольший угол оказывается между атомами хлора, не-

* Имеется в виду, что не все заместители X в молекуле одинаковы. — *Прим. ред.*

смотря на его бо́льшую электроотрицательность. Вероятной причиной этого может быть взаимодействие между лигандами. При таком небольшом атоме, как углерод, и таком большом лиганде, как хлор, отталкивание между неподеленными парами, находящимися у соседних атомов хлора, начинает играть определенную роль. Кроме того, как уже упоминалось (стр. 77), валентные углы с участием атомов водорода обычно имеют более низкие значения, чем те, которых можно было бы ожидать из сопоставления только электроотрицательностей элементов.

б) Пирамидальные молекулы CX_3E

Карбанионы CX_3^- должны иметь, по-видимому, пирамидальную структуру. Однако изучались только достаточно устойчивые соединения с электроноакцепторными лигандами NO_2 и CN, которые оказались или плоскими, например $C(NO_2)_3^-$, или почти плоскими, например $C(CN)_3^-$, что объясняется сильной делокализацией неподеленной пары углерода на свободные орбитали лигандов, как это показывают следующие резонансные структуры:



в) Плоские тригональные молекулы CX_3

Карбонионы R_3C^+, по-видимому, имеют плоскую тригональную структуру, хотя непосредственных доказательств этого, например, с помощью рентгеноструктурного анализа нет. Существуют лишь косвенные данные, подтверждающие постулируемую плоскую структуру, полученные из ЯМР-спектров. Другие возможные соединения CX_3 содержат одну двойную связь, например $X_2C{=}O$, $X_2C{=}CY_2$.

Связи направлены к вершинам углов плоского треугольника, и поскольку орбиталь двойной связи больше по объему, чем орбиталь одинарной связи, это влияет на валентные углы: углы между двойной и одинарными связями несколь-

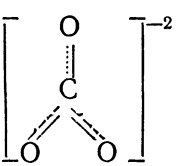
ко больше 120°, а угол между одинарными связями меньше 120°. В табл. 6.5 приведены некоторые примеры.

Таблица 6.5

Валентные углы в соединениях углерода с двойными связями, град.

Соединение	X\C=Y	X\C=/Y
$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$	124,3	111,3
$(CH_3)_2C{=}CH_2$	122,3	115,3
$Cl_2C{=}O$	124,3	111,3
$F_2C{=}CH_2$	125,2	109,4
$CH_3HC{=}O$	123,9	
$F_2C{=}O$	126,0	108,0
$HFC{=}O$		109,9
$CH_3ClC{=}O$		112,7
$H_2C{=}CH_2$		116,8

Плоский карбонат-ион, три эквивалентные связи которого направлены к вершинам углов правильного треугольника, уже обсуждался в гл. 3; схематически он может быть представлен следующим образом:



(25)

Обычно считают, что для углерода выполняется правило октета, и тогда связи с кислородом должны иметь порядок $1\frac{1}{3}$, так как валентность атома углерода равна 4, поэтому на каждом атоме кислорода возникает заряд $-\frac{2}{3}$. Однако,

поскольку орбиталь двойной связи лишь немного больше орбитали одинарной связи, можно расположить и три орбитали двойных связей в плоскости вокруг центрального атома углерода, особенно если они несколько поляризованы в сторону атомов кислорода. Поэтому, когда образуются три

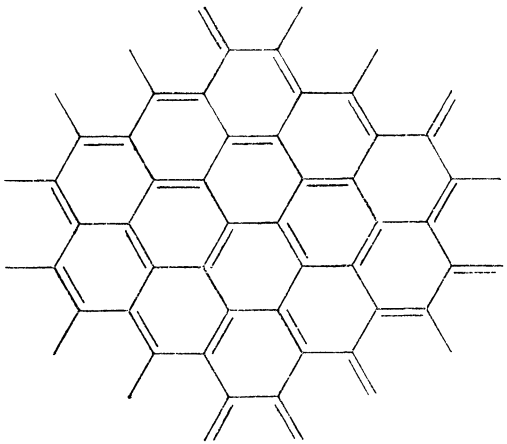


Рис. 6.9. Одна из возможных резонансных структур для фрагмента слоя атомов углерода в графите.

такие кратные связи, нет оснований настаивать на строгой выполнимости правила октета для углерода. Интересно отметить, что по экспериментальным данным длина связи С—О в карбонат-ионе лежит в интервале 1,24—1,29 Å. Соответственно, исходя из корреляции длины и порядка связи, порядок будет равен 1,6—1,9, что существенно больше, чем порядок 1,33, соответствующий правилу октета.

Атомы углерода в графите расположены в плоских параллельных слоях, слабо связанных друг с другом. В каждом слое каждый атом углерода связан с тремя другими двумя одинарными и одной двойной связью; плоская конфигурация этих трех связей определяет плоское строение всего слоя. На самом деле все три связи эквивалентны и валентные углы равны 120°, так как двойная связь может

занимать любое из трех возможных положений вокруг атома углерода, что приводит к бесконечному числу различных резонансных структур данного слоя (рис. 6.9). Такое описание равнозначно другому, когда пара электронов с каждой двойной связи помещается на делокализованную орбиталь, охватывающую весь слой. Однако это не влияет на геометрию молекулы, которая определяется плоским расположением трех локализованных одинарных связей вокруг каждого атома углерода.

г) Линейные молекулы CX_2

Молекулы, в которых атом углерода образует две двойные связи, как в двуокиси углерода или в кетене $H_2C{=}C{=}CH_2$, либо одну тройную и одну одинарную связь,

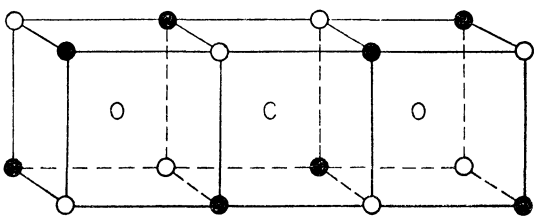


Рис. 6.10. Наиболее вероятное относительное расположение электронов в CO_2.

Два набора спинов обозначены ○ и ● соответственно. Каждый из наборов тетраэдрически окружает каждое ядро, но оба набора не совмещаются друг с другом.

как в синильной кислоте или ацетилене, имеют линейную структуру. В таких молекулах для валентных электронных пар не существует стерических затруднений, и положение электронов с разными спинами определяется, возможно, электростатическим отталкиванием, как это схематически показано для двуокиси углерода и ацетилена на рис.6.10 и 6.11.

Связи C=O в CO_2 приблизительно на 28 ккал стабильнее, чем можно было бы ожидать для обычной связи C=O например, в H_2CO; их повышенная прочность следует также из сравнения силовых постоянных. Наконец, их длина составляет только 1,16 Å, что значительно меньше, чем длина обычной связи C=O, равной для H_2CO 1,23 Å, при-

ближаясь к длине тройной связи в окиси углерода (табл. 6.6). Логично допустить, что если валентные электроны углерода образуют две двойные связи, то остается

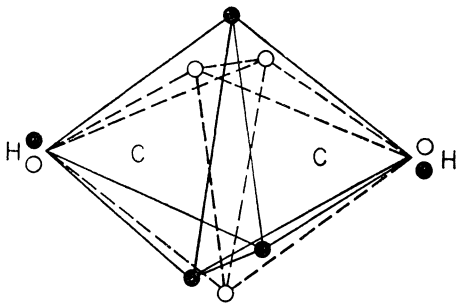


Рис. 6.11. Наиболее вероятное относительное расположение электронов в молекуле ацетилена.

Два набора спинов обозначены ○ и ● соответственно. Каждый атом углерода окружен тетраэдрически одновременно обоими наборами, но сами наборы не совмещаются друг с другом, а повернуты относительно молекулярной оси.

некоторое свободное пространство в области между двойными связями, т. е. возможно появление достаточно стабильной вторичной валентной оболочки, сконцентрирован-

Таблица 6.6

Связи углерод—кислород

Связь	Длина связи, Å	Силовая постоянная связи $k \cdot 10^5$, дин·см$^{-1}$	Энергия связи, ккал/моль
C—O в CH_3OH	1,427	5,8	84
C=O в H_2CO	1,225	12,3	164
O=C=O	1,163	15,5	192
C≡O	1,131	18,6	257

ной в основном на атоме углерода. Вторичная валентная оболочка является той областью, куда могут частично делокализоваться неподеленные пары кислорода, которые испытывают сильное взаимное отталкивание в его перепол-

ненной валентной оболочке; таким образом, каждая связь приобретает частично тройной характер (26).

:O≡C≡O:

(26)

Другим фактором, который увеличивает прочность и уменьшает длину связей в CO_2, служит уменьшение межэлектронного отталкивания в линейной молекуле, поскольку электронам нет необходимости быть в спаренном состоянии, и спиновые наборы могут разойтись в пространстве, как это упоминалось выше (рис. 6.10).

6.9. АЗОТ

а) Тетраэдрические молекулы NX_4

Ожидаемая тетраэдрическая конфигурация четырех одинарных связей вокруг положительно заряженного атома азота была установлена для иона аммония, иона NF_4^+ и ряда тетраалкиламмонийных ионов NR_4^+. Интересная молекула F_3NO также имеет тетраэдрическую структуру.

б) Пирамидальные молекулы NX_3E

Валентные углы некоторых типичных молекул этого типа даны в табл. 6.7. Величины углов согласуются с те-

Таблица 6.7

Валентные углы в молекулах типа NX_3E, град.

NH_3	107,3
NF_3	102,1
NHF_2	102,9 (∠FNF)
NH_2CH_3	105,9 (∠HNH); 112,1 (∠CNH)
NH_2OH	107 (∠HNH)

ми положениями, которые были высказаны в гл. 3. Электроотрицательные лиганды уменьшают размер облаков связывающих электронных пар, что вызывает ослабление их

взаимного отталкивания и уменьшение соответствующих валентных углов. Очень небольшой дипольный момент 0,2D молекулы NF_3 по сравнению с дипольным моментом 1,5D молекулы аммиака можно объяснить, если предположить, что большой дипольный момент неподеленной пары

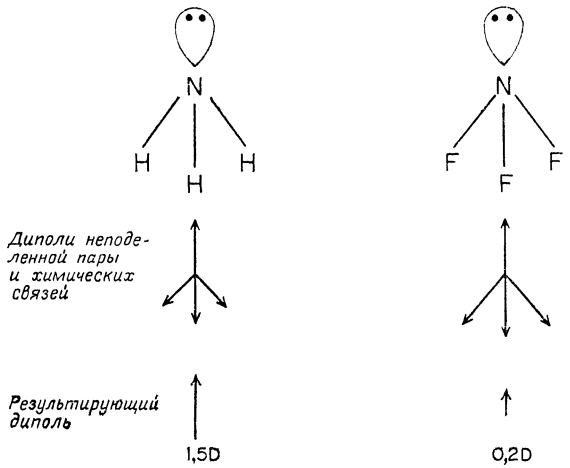
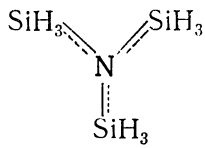


Рис. 6.12. Дипольные моменты молекул NH_3 и NF_3.

практически компенсируется присутствием сильно полярных связей N—F. Дипольные моменты связей N—H гораздо меньше и не компенсируют большой дипольный момент неподеленной пары, поэтому молекула в целом имеет значительный дипольный момент (рис. 6.12).

Молекулы $N(SiH_3)_3$ и $N(GeH_3)_3$ имеют плоские структуры. Этот удивительный факт объясняется наличием сильного отталкивания в переполненной валентной оболочке азота, что заставляет неподеленную пару делокализоваться в направлении кремния или германия, которые содержат по 4 электронные пары, хотя их валентная оболочка может разместить по крайней мере 6 пар. Поэтому структуру $N(SiH_3)_3$ можно изобразить так:



(27)

где пунктирная линия обозначает частичную двоесвязность, возникающую вследствие делокализации неподеленной пары азота на вакантные орбитали трех атомов кремния. Взаимное отталкивание облаков трех связей N—Si и как бы отсутствие неподеленной пары на азоте заставляет молекулу принять форму плоского треугольника. Это уже второй пример проявления особых свойств, которые возникают вследствие переполнения валентной оболочки элементов от углерода до фтора. Фактически всякий раз, когда эти элементы имеют неподеленные пары и образуют связи с тяжелыми атомами, валентная оболочка которых незаполнена, в меньшей или большей степени происходит делокализация неподеленной пары на вакантные орбитали тяжелого атома. Так, в родственной молекуле $O(SiH_3)_2$ валентный угол при атоме кислорода равен 155°, что намного больше, чем приблизительно тетраэдрический угол, ожидаемый для простых молекул OX_2. С другой стороны, для молекул $S(SiH_3)_2$ и $S(GeH_3)_2$, в которых атом серы имеет скорее незаполненную, чем переполненную валентную оболочку, нет необходимости в делокализации электронов, и валентные углы равны 100 и 98,9° соответственно.

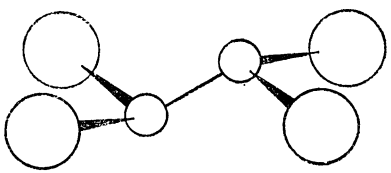
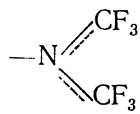


Рис. 6.13. Структура молекул N_2H_4 и N_2F_4.

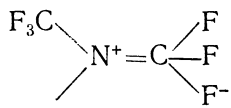
В противоположность молекулам N_2F_4 и N_2H_4, которые имеют ожидаемую пирамидальную систему связей у каждого атома азота (рис. 6.13), конфигурация молекулы

$N_2(CF_3)_4$ подобна B_2Cl_4(28) с почти плоским расположением связей вокруг обоих атомов азота. Объяснением такой структуры, по-видимому, также является делокализация неподеленных пар атомов азота на вакантные орбитали лигандов. Хотя это объяснение может показаться искусственным, поскольку углерод имеет заполненную валентную оболочку, данные табл. 3.2 показывают, что в случае, когда заместителями у углерода служат три атома фтора, заполнение может быть недостаточно, и становится возможна некоторая делокализация неподеленной пары азота на углерод. Тогда связи с атомом азота можно представить структурой



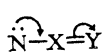
(28)

или одной из резонансных структур типа



Фтор тоже имеет переполненную валентную оболочку, и его три неподеленные пары стремятся к делокализации на атом углерода. Возможно, что это в некоторой степени и происходит, однако неподеленная пара менее электроотрицательного атома азота связана с ним слабее и поэтому делокализуется легче, чем неподеленные пары фтора.

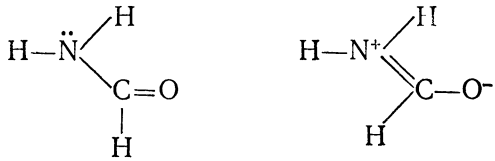
Аналогичные явления наблюдаются, когда лиганд, имеющий заполненную валентную оболочку, входит в состав ненасыщенной группы, т. е. образует одну или несколько кратных связей с другими атомами (29).



(29)

В этом случае атом X ведет себя так, как если бы он имел незавершенную оболочку, поскольку одна из электронных

пар двойной связи X=Y смещается в сторону атома Y, оставляя дефицит электронов на атоме X и облегчая тем самым переход неподеленной пары азота на связь N—X. Такой механизм объясняет плоскую конфигурацию связей с валентным углом 120° у атома азота в мочевине и форма-



(30)

миде (30). Хотя обычно молекулы NX_3 имеют пирамидальную форму, плоская форма мало отличается по энергии. В частности, для молекулы аммиака энергия активации перехода в плоскую форму составляет только 6 ккал/моль, поэтому происходит быстрая инверсия молекулы. Этот процесс можно представить как одновременное смещение атомов водорода вверх и вниз или как периодическое прохождение атомом азота плоскости, в которой находятся атомы водорода. Частота такой инверсии может быть измерена в микроволновой области. Быстрая инверсия молекул NX_3 служит причиной того, что невозможно выделить оптические изомеры молекул NXYZ.

в) Угловые молекулы NX_2E_2

Ион NH_2^-, подобно молекуле воды, имеет ожидаемую угловую форму.

г) Плоские молекулы NX_3

Если азот образует три связи и не имеет неподеленной пары, то связи, из которых одна или более имеют повышенный порядок, всегда принимают плоское треугольное расположение, например в нитрат-ионе, азотной кислоте, нитрилхлориде и нитрилфториде (рис. 6.14).

Во всех этих молекулах связи NO удивительно короткие по сравнению с длинами одинарной (1,37 Å) и двойной (~1,20 Å) связей. Отсюда следует, что в каждом случае

порядок этих связей равен 2, давая суммарный порядок связей азота в молекулах HNO_3, NO_2F и NO_2Cl, равный $\sim$5. Наоборот, связи N—F и N—Cl оказываются удивительно длинными при сравнении их с величинами 1,34 и 1,69 Å

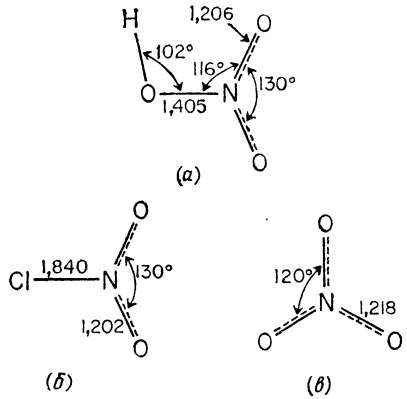
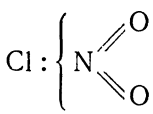


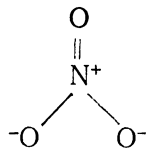
Рис. 6.14. Структуры азотной кислоты (*а*), нитрилхлорида (*б*) и нитрат-иона (*в*).

соответственно. В обеих молекулах фрагмент NO_2 имеет поразительное сходство со свободной молекулой NO_2 (40). По типу химической связи эти две молекулы очень похожи на нитрозилгалогениды, когда неспаренный электрон из вторичной валентной оболочки азота в NO_2 используется для образования длинной связи с фтором или хлором:

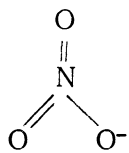


(31)

Общепринятая резонансная структура нитрат-иона имеет вид



Порядок связи NO равен $1\frac{1}{3}$, суммарный порядок связей при атоме азота равен 4, а на самом азоте имеется положительный заряд. Если же, следуя Полингу, использовать принцип электронейтральности, согласно которому атомы в молекуле стремятся быть нейтральными, то можно записать одну из следующих возможных резонансных структур:

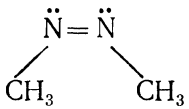


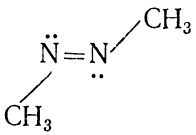
Три такие эквивалентные структуры дают средний порядок связи NO, равный $1\frac{2}{3}$, и общий порядок связей при азоте равен 5. Завышенный порядок связей больше согласуется с длиной связи 1,22 Å. Так же, как в карбонат-ионе центральный атом углерода, азот может приобретать больше электронных пар при условии, если некоторые из них объединены в кратные связи с меньшим объемом облаков. Для азота действительно характерна тенденция присоединять 5 электронных пар, которые как раз необходимы ему, чтобы компенсировать заряд остова. Особенно интересный пример представляет тетраэдрическая молекула F_3NO, в которой длина связи NO составляет лишь 1,16 Å, что указывает на порядок связи не меньше 2, а суммарный порядок связей при азоте опять равен ~5. Еще несколько примеров обсуждено ниже.

д) Угловые молекулы NX_2E

Молекулы этого типа должны иметь валентный угол 120° или немного меньше из-за наличия неподеленной пары. Это предположение согласуется с эксперименталь-

ными данными по молекулам N_2F_2 и азометана $CH_3N{=}NCH_3$, у которых валентные углы равны 115 ± 5 и $110 \pm 10°$ соответственно. Оба соединения существуют в виде *цис*- и *транс*-изомеров.





Нитрозилгалогениды и азотистая кислота также имеют изогнутые структуры с валентными углами немного меньше 120° (табл. 6.8). Однако в нитрозилгалогенидах связи азот—галоген оказываются длиннее, а связи N—O короче, чем можно было ожидать. Последние даже несколько короче, чем в молекуле NO, где мы предположили существование тройной связи с участием одного электрона вторич-

Таблица 6.8

Длины связей и валентные углы в нитрозилгалогенидах

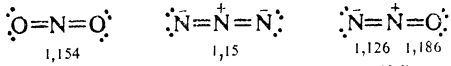
X	Валентный угол, град.	Длина связи, Å		
		N—O	N—X (эксп.)	N—X (теор.)[a]
F	110	1,13	1,52	1,34
Cl	114	1,14	1,95	1,69
Br	114	1,15	2,14	1,84

[a] Вычислено из ковалентных радиусов одинарных связей.

ной валентной оболочки. Лучшее описание молекул типа ONX возможно, по-видимому, при предположении, что связь с атомом галогена образуется единственным электроном вторичной валентной оболочки молекулы NO. Поскольку этот электрон находится на большем расстоянии от ядра, чем валентные электроны, неудивительно, что образуется удлиненная химическая связь, а связь N—O остается практически неизменной.

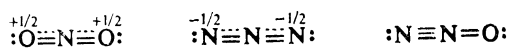
е) Линейные молекулы NX_2

Типичные примеры молекул этого типа — ион нитрония NO_2^+, азид-ион N_3^- и закись азота N_2O. Их структурные формулы (32, 33, 34) построены с учетом правила октета; указаны также найденные длины связей (Å). Эти формулы



(32) (33) (34)

имеют два недостатка: заряды на атомах слишком велики (например, дипольный момент молекулы N_2O равен только 0,17 D) и длины связей короче, чем можно было бы ожидать для двойных связей (за исключением связи NO в N_2O). Используя принцип электронейтральности и понижая заряд на атомах настолько, насколько это воз-

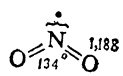


(35) (36) (37)

можно, можно получить формулы (35, 36, и 37), в которых связи в NO_2^+ и N_3^- имеют порядок $2^1/_2$, а полный заряд иона равномерно распределен на обоих концах молекулы. Структура 37 с двойной и тройной связями гораздо лучше согласуется с измеренными дипольным моментом и длинами связей, чем структура 34. Эти структуры также показывают, что на валентной оболочке азота могут разместиться более 4 электронных пар, если хотя бы часть из них образует кратные связи. Структуры молекул азотистоводородной кислоты (38) и метилазида (39), содержащих группу N_3, очень близки и должны включать двойную и тройную связи:

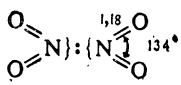
(38) (39)

Все валентные электроны азота в ионе NO_2^+ участвуют в образовании кратных связей, имеющих линейную конфигурацию, поэтому можно предположить, что около азота имеется вакантное пространство для дополнительной электронной плотности по крайней мере в качестве вторичной валентной оболочки. Учитывая эту возможность, структурную формулу NO_2 можно записать в виде структуры 40, где связи NO существенно двойные и немного длиннее, чем связи в NO_2^+. Такая структура согласуется с достаточно большим валентным углом (134°) и, кроме того, объяс-



(40)

няет строение довольно необычной молекулы N_2O_4 (41). Это плоская молекула с удивительно длинной связью N—N, равной 1,74 Å. Такая длина связи обусловлена тем,

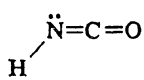


(41)

что связь образована неспаренным электроном фрагмента NO_2, расположенного на вторичной валентной оболочке, т. е. на большем расстоянии от ядра, чем обычные валентные электроны. Влияние подобной химической связи на остальную молекулу ничтожно мало, поэтому длины связей NO и угол между ними остаются практически неизменными.

Эллипсоидальные орбитали двойных связей NO и большой угол между ними определяют форму орбитали связи N—N, которая представляет уплощенный диск и в свою очередь задает плоскую конфигурацию молекулы (рис. 6.15).

Валентные углы при азоте в изоциановой кислоте (42),



(42)

изотиоциановой кислоте и их метильных производных удивительно большие. Очевидно, что в этих молекулах не проявляется полное стереохимическое влияние неподеленной пары электронов на атоме азота. Возможно, что она

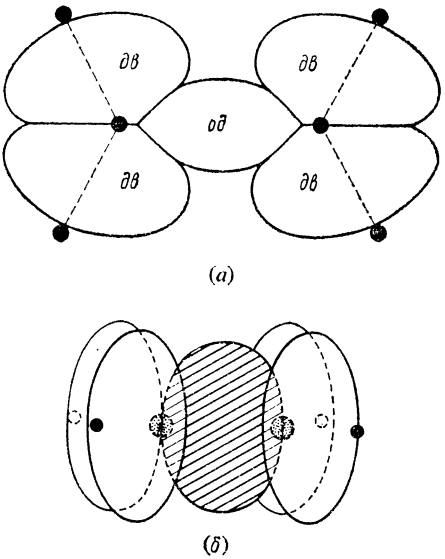


Рис. 6.15. Форма орбиталей в молекуле N_2O_4.

а — вид сверху (*дв* — орбитали двойной связи, *од* — одинарная связь N—N, образованная электроном от каждого атома азота, находящимся на вторичной валентной оболочке); *б* — вид сбоку, орбиталь одинарной связи N—N заштрихована.

Таблица 6.9

Валентные углы в молекулах

$\ddot{N}=C=O$, **град.**

X

HNCO	128,1
CH_3NCO	125
HNCS	130,3
CH_3NCS	142

частично делокализована на вторичную валентную оболочку атома углерода. Аналог H_3SiNCO и производные Cl_3SiNCO и Cl_3SiNCS линейны вследствие сильной делокализации неподеленной электронной пары азота на вакантные орбитали кремния (43). Родственная молекула H_3GeNCO характеризуется валентным углом при азоте ($\angle$GeNC), равным 170°.

$$H_3\bar{S}i{=}\overset{+}{N}{=}C{=}O$$

(43)

6.10. КИСЛОРОД

а) Тетраэдрические молекулы OX_4

Тетраэдрическая конфигурация валентных связей при атоме кислорода в дискретных молекулах крайне необычна, и известно лишь несколько таких молекул, например

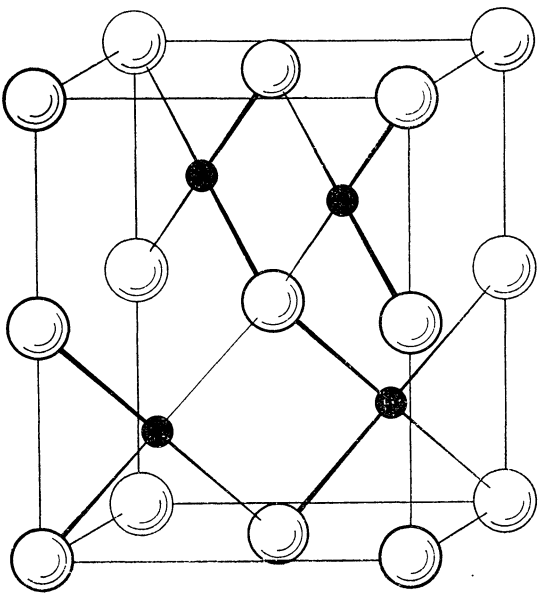
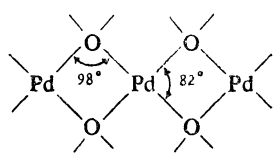


Рис. 6.16. Структура PdO и PtO.

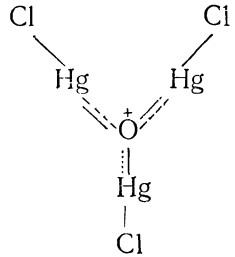
оксиацетат бериллия $Be_4O(CH_3COO)_6$ (15), оксиацетат цинка $Zn_4O(CH_3COO)_6$ и нитрат бериллия $Be_4O(NO_3)_6$. Поскольку формальный заряд кислорода равен +2, вероятно, что связи имеют в значительной мере ионный характер. Допущение о 50%-ном характере ионности приводит к нейтрализации зарядов как на кислороде, так и на атомах металла. Многие окиси металлов образуют бесконечные решетки с тетраэдрическим окружением атомов кислорода. Хотя такие связи в значительной степени имеют ионный характер, четыре электронные пары расположены тетраэдрически вокруг атомов кислорода, что подтверждают структуры BeO и ZnO (рис. 6.5), PtO и PdO (рис. 6.16) и аналогично построенных окисей CuO и AgO. Существенное отличие структуры PdO от структур ZnO и BeO состоит в том, что атомы металла образуют скорее плоскую, чем тетраэдрическую систему валентных связей (гл. 8). Четырехчленные циклы, образованные из атомов металла и кислорода, имеют практически квадратную форму, и валентный угол PdOPd составляет всего 98° (44), но, по-видимому, происходит некоторый изгиб связей, как во всех молекулах, содержащих малые циклы.



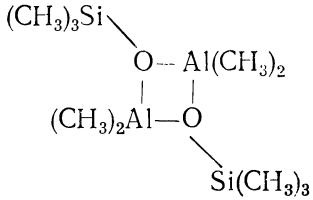
(44)

б) Пирамидальные молекулы OX_3E

Простые примеры молекул данного типа — ион H_3O^+ и аддукт $F_3B—O(C_2H_5)_2$. Если же кислород соединен с тяжелыми атомами, имеющими незавершенные валентные оболочки, как в $O(HgCl)_3^+$ (45) и в соединении (46), то система связей вокруг кислорода оказывается плоской. Это происходит вследствие делокализации неподеленной пары кислорода на орбитали соседних тяжелых атомов аналогично тому, как в случае плоской молекулы $N(SiH_3)_3$.



(45)



(46)

в) Угловые молекулы OX_2E

Единственным достоверным примером молекул такого типа является озон (47). Валентный угол (117°) согласуется с наличием неподеленной пары на атоме кислорода, а более короткие межатомные расстояния О—О указывают на значительную двоесвязность.

(47)

г) Угловые молекулы OX_2E_2

Валентные углы в молекулах F_2O и H_2O, как и следовало ожидать, меньше 109,5°, причем угол в F_2O меньше, чем угол в H_2O, из-за большей электроотрицательности атома фтора (табл. 6.10).

Удивительно небольшой валентный угол в перекиси водорода. Возможно, что атом водорода при этом атоме

Таблица 6.10

Валентные углы при атоме кислорода в молекулах OX_2E_2, град

F_2O	103,2	CH_2—CH_2 (с мостиковым O)	61,6
H_2O	104,5		
F_2O_2	109,5	CH_2—CH_2—O	94,5
H_2O_2	96,9		
$(CH_3)_2O$	111,5		

кислорода как-то притягивается неподеленной парой другого атома кислорода; это приводит к уменьшению валентного угла. Наоборот, валентный угол при атоме кислорода в диметиловом эфире оказывается немного завышенным. Вероятной причиной может быть некоторая делокализация неподеленной пары кислорода на валентные оболочки атомов углерода по аналогии с более тяжелыми элементами (см. ниже).

Очень небольшие валентные углы в окиси этилена и триметиленоксиде не отражают углов между облаками связывающих электронных пар, так как связи в данных случаях могут быть сильно изогнуты. Если кислород присоединен к таким тяжелым атомам, как кремний или фосфор, возникает значительная делокализация электронных пар кислорода на незавершенные орбитали тяжелого атома, и валентные углы становятся больше, чем тетраэдрические. В этом можно убедиться по данным табл. 6.11, где сравниваются валентные углы при кислороде и сере в аналогичных соединениях. Валентные углы при атоме кислорода больше тетраэдрического, а углы при атоме серы равны или меньше этой величины. Сера из-за наличия незавершенной валентной оболочки не имеет тенденции отдавать свои неподеленные пары. По мере уменьшения размера валентной оболочки тяжелого атома параллельно с уменьшением размера остова при переходе от кремния к хлору валентный угол при атоме кислорода тоже уменьшается в результате снижения степени делокализации неподеленных пар. Максимальный валентный угол в этой последовательности, равный 150°, реализуется во многих соединениях кремния, валентная оболочка которого имеет вакантные орбитали. Любая ненасыщенная система так же, как ароматическое кольцо, может оттягивать электроны от кислорода, и в таких случаях наблюдаются повышенные значения валентных углов. Крайним случаем является существование линейного кислородного мостика в комплексах с переходными металлами, где делокализация неподеленных пар достигает своего предельного значения, например в $[Cl_5RuORuCl_5]^{-4}$ и $[TiCl_2(C_2H_5)_2]_2O$.

Маловероятно, чтобы атом кислорода имел заряд +2, так как образующиеся связи, по-видимому, полярны и отрицательный конец диполя расположен на электроотрица-

Таблица 6.11

Валентные углы XOX и XSX, град.

∠SiOSi		∠SiSSi	
β-Кварц	142	$(SiS_2)_n$	80
β-Кристобалит	150	$((CH_3)_2SiS)_2$	75
$(SiO_3^{-2})_n$	137,5	$((CH_3)_2SiS)_3$	110
$(H_3Si)_2O$	144	$(SiH_3)_2S$	100
$((CH_3)_2SiO)_3$	136	$(SiH_3)_2Se$	96,6
$((CH_3)_2SiO)_4$	142		
∠POP		∠PSP	
P_4O_6	127,5	P_4S_{10}	109,5
P_4O_{10}	123,5	P_4S_3	103
$P_4O_{12}^{-4}$	132	P_4S_7	106
$(PO_3)_n^{-n}$	129	$P_4S_3I_2$	104
$P_2O_7^{-4}$	134		
$P_3O_{10}^{-5}$	121,5		
∠SOS		∠SSS	
$(SO_3)_3$	114	S_8	105
$(SO_3)_n$	121	S_n	100
$HS_2O_7^-$	114	S_4^{-2}	104,5
$S_3O_{10}^{-2}$	122	$(C_6H_4SO_2)_2S$	106,5
$S_2O_7^{-2}$	124	$(CH_3SO_2S)_2$	104
		$S_4O_6^{-2}$	103
∠ClOCl			
Cl_2O	111		
Cl_2O_7	118,6		
∠GeOGe		∠GeSGe	
$(H_3Ge)_2O$	126,5	$(H_3Ge)_2S$	98,9
∠ COC (в алифатических соединениях)		∠COC (в ароматических соединениях)	
$(C_2H_5)_2O$	108	$(n\text{-}IC_6H_4)_2O$	123
$(CH_3)_2O$	111,5	$(n\text{-}BrC_6H_4)_2O$	123
1,4-Диоксан	108	$(C_6H_5)_2O$	124
Паральдегид	109,5	$n\text{-}C_6H_4(OCH_3)_2$	121

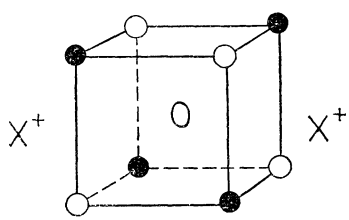
тельном атоме кислорода, что должно понижать положительный заряд. В частности, допущение о 50%-ном характере ионности полностью компенсирует положительный заряд на кислороде. Поэтому удовлетворительное описание таких молекул может быть дано с помощью следующих двух резонансных структур:

$$\bar{X}=\overset{++}{O}=\bar{X} \quad \text{и} \quad \overset{+}{X}\overset{--}{O}\overset{+}{X}$$

В случае линейной молекулы Li_2O ионная структура, по-видимому, преобладает, поэтому только из электростатических представлений можно ожидать линейного расположения атомов. Однако нельзя полностью исключить и ковалентную структуру с двойными связями, так как у лития есть вакантные орбитали.

$$\overset{+}{L}i\overset{--}{O}\overset{+}{L}i \qquad \bar{L}i=\overset{++}{O}=\bar{L}i$$

Следует также отметить, что в линейной структуре рассматриваемого типа два спиновых квартета на атомах кислорода не обязательно должны быть спарены. Два тетраэдрических набора спинов вокруг кислорода можно расположить в вершинах куба, и тогда ионы лития будут расположены около противоположных граней куба (48).



(48)

6.11. ФТОР

О стереохимии фтора можно сказать немного, так как этот элемент редко образует более одной химической связи. Хотя структура иона H_2F^+ неизвестна, можно предполагать, что он имеет изогнутую форму с валентным углом, близким к соответствующему значению для молекулы

воды. Фтор часто выступает в качестве мостикового атома, например, в соединениях $(NbF_5)_4$, $(MoF_5)_4$ и $(SbF_5)_n$. Валентные углы MFM довольно велики и даже достигают иногда 180°. Возможно, что связывающие электронные пары фтора стремятся расположиться под углом 180° друг

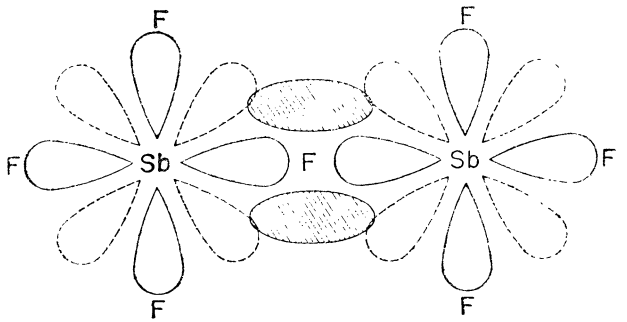


Рис. 6.17. Сечение структуры полимера $(SbF_5)_n$ в плоскости, содержащей мостиковые атомы фтора, показывающее делокализацию неподеленных пар фтора (заштрихованы) на вакантные *d*-орбитали валентной оболочки сурьмы (пунктирные линии).

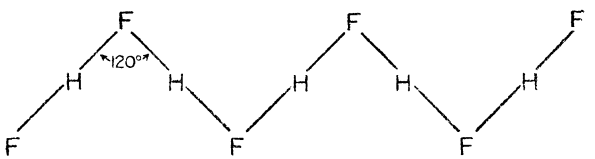


Рис. 6.18. Структура полимерной цепи кристалла HF.

к другу, что влечет за собой оттеснение неподеленных пар от ядра, на вторичную валентную оболочку. Такое невыгодное положение может быть стабилизовано только присутствием подходящих лигандов, роль которых выполняют тяжелые атомы, такие, как сурьма или молибден, обладающие сильными электроноакцепторными свойствами и имеющие вакантные орбитали в непосредственной близости от неподеленных пар фтора (рис. 6.17).

В твердом состоянии HF имеет структуру полимерной цепи с водородными связями и валентным углом при атоме

фтора 120°. Зигзагообразная форма цепи, вероятно, возникает из-за тетраэдрического расположения электронных пар вокруг атомов фтора, хотя валентный угол (120°) в таком случае имеет неожиданно большое значение (рис. 6.18).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Special Publication No. 11, The Chemical Society, London, 1958.

Supplement, Special Publication No. 18, The Chemical Society, London, 1965.

Коттон Ф., Уилкинсон Дж., Современная неорганическая химия, «Мир», М., 1969.

Gillespie R. J., J. Amer. Chem. Soc., 82, 5978 (1960).

Pauling L., Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell University Press, 1960.

Wells A. F., Structural Inorganic Chemistry, 3rd Ed., Oxford University Press, 1962. Есть русский перевод 1-го издания: *Уэллс А. Ф.*, Строение неорганических веществ, Издатинлит, М., 1947.

ГЛАВА 7

Геометрия молекул, образованных элементами третьего и последующих периодов

7.1. ЩЕЛОЧНЫЕ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Атомные остовы у этих элементов довольно велики, поэтому они могут в принципе разместить на валентных оболочках большое число электронных пар. Однако, поскольку заряд остова мал, стремление притягивать на валентную оболочку значительную электронную плотность невелико, так что соединения этих элементов можно считать преимущественно ионными. Стереохимия лигандов, расположенных вокруг атомного остова щелочного металла, не зависит от степени ковалентности связей, так как в случае любого щелочного металла неподеленные пары отсутствуют. В бесконечных решетках очень часто обнаруживают тетраэдрическую координацию четырех лигандов, октаэдрическую конфигурацию шести лигандов и кубическую конфигурацию восьми лигандов. Дискретных комплексов, строение которых установлено, известно очень мало. Согласно спектральным данным, достаточно стабильный комплекс $Na(NH_3)_4^+$ имеет тетраэдрическую конфигурацию. Все щелочные металлы образуют хелатные комплексы, например, с ацетилацетоном, салициловым альдегидом и диметиловым эфиром этиленгликоля. Координационные числа для этих комплексов, по-видимому, равны 4 или 6, и можно ожидать, что они имеют тетраэдрическую или октаэдрическую конфигурацию.

Для молекул щелочноземельных металлов типа AX_2 были предсказаны линейные конфигурации и обычно считалось, что это действительно так, хотя экспериментальных доказательств пока недостаточно. В 1957 г. обширные электронографические исследования показали, что газообразные дигалогениды всех щелочноземельных элементов линейны, хотя ошибка определения валентного угла, равного 180°, для галогенидов кальция, стронция и бария была до-

вольно велика. Позднее, когда для обнаружения молекул, обладающих постоянным дипольным моментом, стал применяться метод отклонения молекулярных пучков в неоднородном электрическом поле, было установлено, что некоторые галогениды щелочноземельных металлов имеют постоянный дипольный момент. Это могло означать только то, что их молекулы имеют изогнутую (угловую), а не линейную форму (табл. 7.1). Линейная конфигурация

Таблица 7.1

Геометрическая форма молекул дигалогенидов щелочноземельных элементов

Центральный атом \ Галоген	F	Cl	Br	I
Be	Линейная	Линейная	Линейная	Линейная
Mg	»	»	»	»
Ca	Изогнутая	»	»	»
Sr	»	Изогнутая	»	»
Ba	»	»	Изогнутая	Изогнутая

преобладает в случае более легких центральных атомов и более тяжелых галогенов, в то время как изогнутая форма молекулы предпочтительна для более тяжелых центральных атомов и более легких галогенов. Внешний слой атомного остова тяжелых щелочноземельных металлов неполностью заполнен и легко может притянуть дополнительную электронную плотность. Действительно, для следующих в периодической системе переходных элементов очередной электрон добавляется именно к этой внутренней оболочке. Электроны на ней удерживаются не слишком сильно и довольно легко поляризуются. Поэтому нет ничего удивительного в том, что внешняя электронная пара, объем которой уменьшен из-за присутствия электроотрицательного галогена, может по крайней мере частично внедриться во внешнюю оболочку остова. В этом случае остов уже нельзя считать сферически симметричным, и необходимо рассматривать наиболее вероятное относительное расположение четырех электронных пар на его внешней оболочке

с учетом их взаимодействия с двумя связывающими парами. Взаимное расположение четырех электронных пар на внешней оболочке остова имеет тетраэдрическую конфигурацию, и, по-видимому, взаимодействие этих электронных пар с двумя связывающими парами будет минимальным, когда последние будут включены в эту оболочку, по одной паре на две грани тетраэдра; это приведет, следовательно, к валентному углу 109,5° (рис. 7.1). В за-

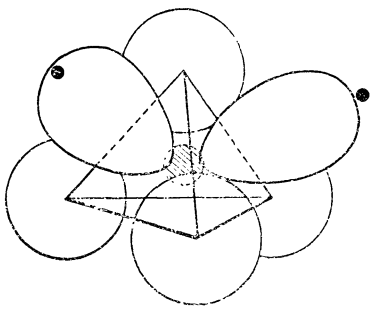


Рис. 7.1. Взаимодействие двух связывающих электронных пар, например в BaF_2, с незаполненной внешней оболочкой атомного остова.

висимости от того, насколько велико взаимодействие между связывающими электронами и электронами остова, ожидаемый валентный угол в дигалогенидах щелочноземельных металлов будет иметь значения между 180 и 109,5°.

Все рассматриваемые элементы образуют ряд довольно непрочных комплексов, например $MgCl_4^{-2}$, Mg(ацетилацетонат)$_2$, Ca(ЭДТК)$^{-2}$* и $Mg(NH_3)_6^{+2}$, которые, вероятно, имеют тетраэдрическую или октаэдрическую конфигурацию. В случае реактива Гриньяра $C_6H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$ установлена, как и предполагалось, тетраэдрическая конфигурация. Диэтилмагний имеет полимерную структуру подобно $Be(CH_3)_2$ (рис. 6.4).

---

* ЭДТК — этилендиаминтетрауксусная кислота.

7.2. АЛЮМИНИЙ, ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ И ТАЛЛИЙ

У этих элементов на валентных оболочках находятся три электрона, поэтому для образования связей могут использоваться все три электрона (состояние окисления +3) или только один электрон при одной неподеленной паре электронов (состояние окисления + 1). Объемистые валентные оболочки этих элементов способны вместить по крайней мере 9 электронных пар, и с этой стороны не возникает каких-либо ограничений координационного числа, которое могут иметь указанные элементы. Однако его будет ограничивать заряд, который элементы способны принять. Поэтому координационное число 6 осуществляется только с таким электроотрицательным лигандом, как фтор. В табл. 7.2 указаны типы обнаруженных экспериментально геометрических конфигураций молекул этих элементов.

Таблица 7.2

Геометрическая форма молекул в соединениях алюминия, галлия, индия и таллия

Число неподеленных пар и связей	Конфигурация неподеленных пар и связей	Число неподеленных пар	Число связей	Геометрическая форма молекулы	Пример
2	Линейная	0	2	AX_2, линейная	$Tl(CH_3)_2^+$
3	Плоская треугольная	0	3	AX_3, плоский треугольник	$AlCl_3$
4	Тетраэдрическая	1	3	AX_3E, тригональная пирамида	$(TlOC_2H_5)_4$
		0	4	AX_4, тетраэдр	$AlCl_4^-$
5	Тригонально-бипирамидальная	0	5	AX_5, тригональная бипирамида	$InCl_3[(C_6H_5)_3P]_2$
6	Октаэдрическая	0	6	AX_6, октаэдр	AlF_6^{-3}

а) Молекулы типа AX_2, линейная конфигурация

Ион $Tl(CH_3)_2^+$, как и предполагалось, имеет линейное строение.

б) Молекулы типа AX_3; плоская тригональная конфигурация

Можно было бы ожидать, что эти элементы будут образовывать с тремя лигандами плоские молекулы, подобно галогенидам бора. Однако для них характерна ярко выраженная тенденция притягивать на свои незаполненные валентные оболочки дополнительные электронные пары, и поэтому их соединения существуют главным образом в виде тетраэдрических или октаэдрических комплексов. Трифенилгаллий и трифенилиндий представляют собой плоские тригональные молекулы, по-видимому, образующие друг с другом слабые межмолекулярные связи металл—углерод, что приводит к тригонально-бипирамидальной координации вокруг каждого атома металла. У молекулы $AlN(Si(CH_3)_3)_2]_3$, как и предполагалось, найдена плоская тригональная конфигурация. Согласно спектральным данным, в парáх хлоридов, бромидов и йодидов алюминия, галлия и индия при высоких температурах присутствуют плоские молекулы типа AX_3. Доказано также, что трийодид галлия существует в виде мономера и имеет плоскую треугольную конфигурацию. Интересное предположение состоит в том, что трифториды таллия и индия (возможно, и хлориды) могут иметь пирамидальное, а не плоское строение по той же причине, которая выдвигалась для объяснения изогнутой (угловой) формы молекулы BaF_2 в газовой фазе.

На основании спектральных измерений была установлена Т-образная форма иона $(CH_3)_2Tlpy^+$; это довольно неожиданно, так как предполагалась форма почти правильного треугольника.

в) Молекулы типа AX_3E; тригональная пирамидальная конфигурация

Хотя известно несколько соединений галлия(I) и индия(I), данные об их строении отсутствуют. В то же время известно большое число стабильных соединений таллия, где его состояние окисления равно +1. Такие соединения, содержащие катион Tl^+, имеют преимущественно ионный

характер. Интересной особенностью их строения является то, что неподеленная пара электронов, по-видимому, вообще не оказывает влияния на расположение лигандов вокруг атома таллия, поэтому следует предположить, что эта пара занимает сферически симметричную орбиталь. Такую неподеленную пару называют стереохимически инертной. Подобные стереохимически инертные пары могут быть

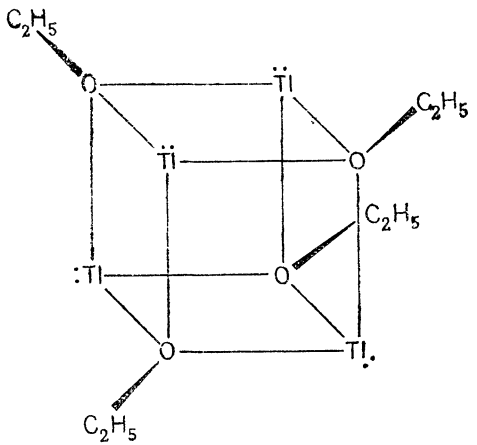


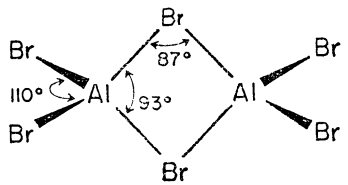
Рис. 7.2. Структура $(TlOC_2H_5)_4$.

у элементов с очень большими атомными остовами, когда неподеленная электронная пара, окружая остов сферической орбиталью, в значительной степени делокализована и поэтому стабилизована.

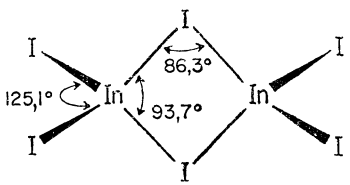
Интересное соединение представляет тетрамерный этилат таллия, в котором каждый атом таллия окружен тремя лигандами; а каждый атом кислорода — четырьмя (рис. 7.2). Координация лигандов вокруг атома кислорода, как и предполагалось, тетраэдрическая, а вокруг атома таллия пирамидальная. Неподеленная пара, которая в этом случае стреохимически активна, занимает четвертую вершину тетраэдра.

г) Молекулы типа AX_4; тетраэдрическая конфигурация

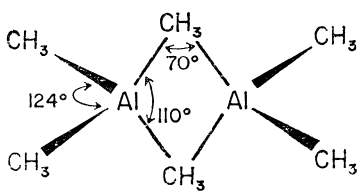
Хлориды, бромиды, йодиды и алкильные соединения этих элементов существуют в виде димерных молекул с тетраэдрическим расположением лигандов вокруг каждого атома металла, как показывают, например, структуры



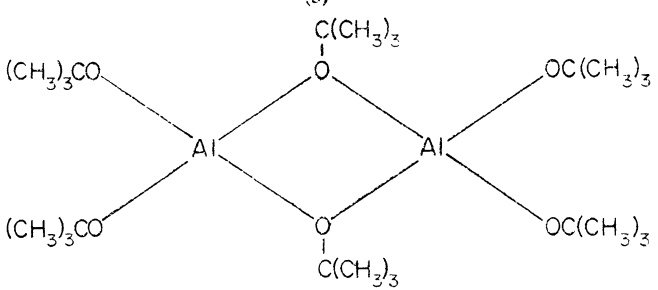
(1)



(2)

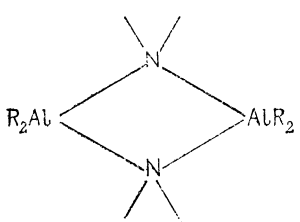


(3)

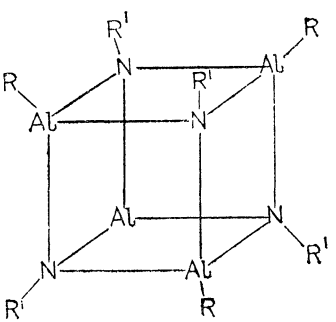


(4)

(1), (2) и (3). Валентный угол при атоме металла между связями, направленными к мостиковым атомам галогена, по необходимости составляет почти 90°, и хотя в подобных 4-членных циклах возможно некоторое напряжение связей, в случае таких больших валентных оболочек валентный угол может быть равен 90°. Небольшой валентный угол при атоме металла в цикле влияет на увеличение валентного угла между концевыми атомами галогена. Однако в алкильных соединениях алюминия (3), содержащих мостиковые связи, найдены совершенно другие значения валентных углов. Это не случайно и объясняется тем, что данные соединения являются электронодефицитными, у которых связывание четырех мостиковых атомов осуществляется только двумя, а не четырьмя электронными парами. Валентные углы в них близки к значениям углов, обнаруженных в полимере $Be(CH_3)_2$, строение которого рассмотрено выше. Димерные молекулы галогенидов при высоких температурах диссоциируют на мономерные, которые, по-видимому, имеют плоскую тригональную структуру. В циклическом димере *трет*-бутилаталюминия также найдена тетраэдрическая координация лигандов вокруг атома алюминия (4). В анионе $[(C_2H_5)_3AlFAl(C_2H_5)_2]^-$ обнаружен линейный мостик, содержащий атом фтора, и тетраэдрическая конфигурация расположения лигандов вокруг атомов алюминия. Линейный фторидный мостик подобен мостикам в тетрамере пентафторида ниобия $(NbF_5)_4$ и фторокомплексах алюминия, обсуждаемых ниже.



(5)

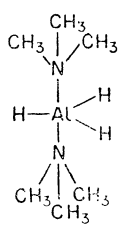


(6)

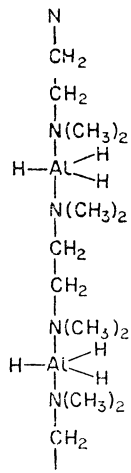
Известно большое число тетраэдрических комплексных анионов, таких, как AlH_4^-, GaH_4^-, $AlCl_4^-$, $GaBr_4^-$, $InCl_4^-$ и $Al(C_2H_5)_4^-$, а также нейтральных комплексов, например $GaH_3 \cdot P(CH_3)_3$. Аддукты алкильных соединений алюминия с первичными или вторичными аминами и фосфинами, например $(C_2H_5)_3 \cdot AlNH(CH_3)_2$, могут отщеплять молекулы алканов; при этом образуются соединения типа (5) или (6) с мостиковыми связями и тетраэдрическим расположением лигандов вокруг атомов Al и N.

д) Молекулы типа AX_5; тригонально-бипирамидальная конфигурация

Тригидрид алюминия образует несколько аддуктов с аминами состава 1 : 2. Как и предполагалось, аддукт с триметиламином $AlH_3 \cdot 2N(CH_3)_3$ имеет конфигурацию тригональной бипирамиды, в которой молекулы $N(CH_3)_3$ зани-



(7)



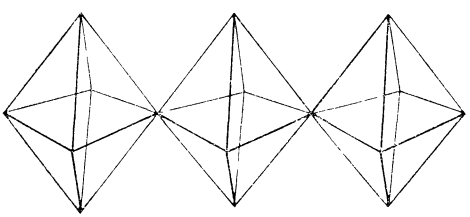
(8)

мают аксиальные положения (7). Группы $N(CH_3)_3$ более электроотрицательные, чем атомы водорода, поэтому они будут образовывать, по-видимому, более длинные полярные

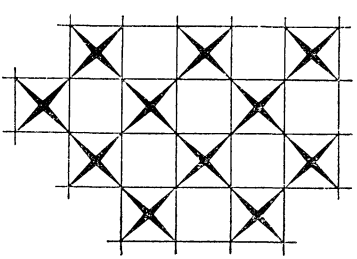
связи и должны находиться в аксиальных положениях в соответствии с правилами, сформулированными в гл. 4. Подобная конфигурация найдена у аддукта $AlH_3[N(CH_3)_2$-$CH_2CH_2N(CH_3)_2]$, в котором атомы азота одной молекулы амина притягиваются в аксиальные положения различными атомами алюминия, что приводит к образованию цепи (8). Вопреки предположениям, ион $InCl_5^{-2}$ имеют конфигурацию квадратной пирамиды, но для $[(C_6H_5)_3P]_2InCl_3$ установлена конфигурация тригональной бипирамиды, аксиальные положения которой заняты атомами хлора.

е) Молекулы типа AX_6; октаэдрическая конфигурация

Рассматриваемые элементы образуют множество соединений, в которых имеют координационное число 6. Так, например, комплексные ионы $Al(H_2O)_6^{+3}$, $Al(OH)_6^{-3}$ и



(а)



(б)

Рис. 7.3. Структура полимерных анионов $(AlF_5)_n^{-2n}$ (а — вид сбоку) и $(AlF_4)_n^{-n}$ (б — вид сверху).

AlF_6^{-3} имеют октаэдрическую конфигурацию. В комплексных фторидах, например, Tl_2AlF_5 и $KAlF_4$, также присутствуют октаэдрические фрагменты AlF_6, соединенные друг с другом вершинами, так что образуется линейный полимерный анион $(AlF_5)_n^{-2n}$ (рис. 7.3, *а*). Если октаэдры соединены четырьмя вершинами, образуется плоский полимерный анион $(AlF_4)_n^{-n}$ (рис. 7.3, *б*), для которого найдена линейная конфигурация связей вокруг каждого мостикового

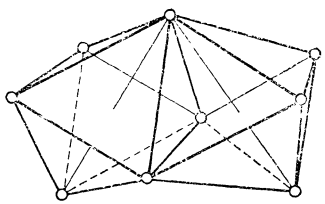


Рис. 7.4. Структура аниона $Tl_2Cl_9^{-3}$.

атома фтора. Двухъядерный комплексный анион $Tl_2Cl_9^{-3}$ имеет такую же структуру, как и $W_2Cl_9^{-3}$, с двумя октаэдрическими фрагментами $TlCl_6$, соединенными общей гранью (рис. 7.4).

7.3. КРЕМНИЙ, ГЕРМАНИЙ, ОЛОВО И СВИНЕЦ

На валентных оболочках этих элементов имеется 4 электрона. На образование связей могут использоваться все 4 электрона и состояние окисления будет +4 или же только два из них, тогда состояние окисления будет +2 и остается одна неподеленная пара. Объемистые валентные оболочки рассматриваемых элементов, даже в случае кремния, могут притягивать до 8 электронных пар, так что с этой стороны на возможное координационное число не накладывается никаких ограничений. Однако оно, как и для предыдущей группы, определяется зарядом, который эти элементы способны принять. В табл. 7.3 приведены найденные экспериментально геометрические формы молекул.

Таблица 7.3

Геометрическая форма молекул в соединениях кремния, германия, олова и свинца

Число неподеленных пар и связей	Конфигурация неподеленных пар и связей	Число неподеленных пар	Число связей	Геометрическая форма молекул	Пример
3	Треугольная	1	2	AX_2E, изогнутая	$SnCl_2$
4	Тетраэдрическая	1	3	AX_3E, тригональная пирамида	$SnCl_3^-$
		0	4	AX_4, тетраэдр	$SiCl_4$
5	Тригонально-бипирамидальная	1	4	AX_4E, бисфеноид	
		0	5	AX_5, тригональная бипирамида	$(CH_3)_3SnBF_4$
6	Октаэдрическая	0	6	AX_6, октаэдр	$Pb(OH)_6^{-2}$

а) Молекулы типа AX_2E; угловая конфигурация

Молекулы простых дигалогенидов $SnCl_2$, $SnBr_2$, SnI_2, $PbCl_2$, $PbBr_2$ и PbI_2 в газообразном состоянии имеют, как и предполагалось, изогнутую форму, хотя валентный угол не определен. Соль $NH_4Pb_2Br_5$ состоит, по-видимому, из молекул $PbBr_2$ и ионов NH_4^+ и Br^-. В угловых молекулах $PbBr_2$ валентный угол равен всего 85°, но это и неудивительно, если принять во внимание большой размер атомного остова свинца.

б) Молекулы типа AX_3E; конфигурация тригональной пирамиды

Молекулы $SnCl_3^-$ и $SnCl_2 \cdot H_2O$ являются пирамидальными с валентными углами несколько меньше 90°. Строение GeF_2 подобно строению SeO_2 (рис. 7.24). Один атом фтора каждой молекулы связан только с центральным атомом, а другой является мостиковым, что приводит к образованию бесконечной цепи и пирамидальному расположению связей вокруг атомов Ge, как в случае молекул типа AX_3E.

в) Молекулы типа AX_4; тетраэдрическая конфигурация

Все простые молекулы типа MX_4, как и предполагалось, имеют тетраэдрическую конфигурацию, например, $SiCl_4$ и $Ge(CH_3)_4$, а в соединениях, содержащих два и более

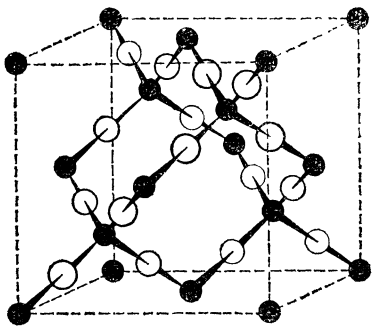
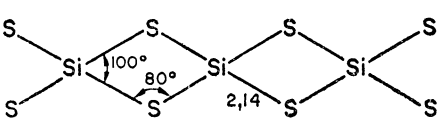


Рис. 7.5. Структура SiO_2 (β-кристобалит).

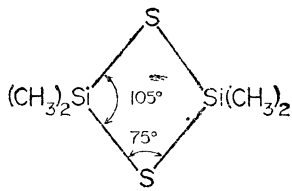
различных лигандов, таких, как $Sn(CH_3)_2Cl_2$, обнаружены предполагаемые небольшие отклонения от структуры правильного тетраэдра. Подобное тетраэдрическое расположение четырех связей установлено в различных формах кремнезема, силикатах и силоксанах. Например, β-кристобалитная форма кремнезема имеет строение, показанное на рис. 7.5, причем атом кремния имеет тетраэдрическое окружение связей, а валентный угол при атоме кислорода довольно велик, 150°. Этот валентный угол при атоме кислорода, находящегося в окружении двух атомов кремния, в зависимости от соединения изменяется в довольно широких пределах (гл. 6).

Сульфид кремния представляет собой линейные цепи, имеющие структуру (9), причем координационное число



(9)

атома кремния равно 4 и атома серы — 2. Подобное строение имеет и сульфид германия GeS_2. Поскольку в таком 4-членном цикле облака связей, по-видимому, изогнуты, измеряемые валентные углы должны быть меньше, чем углы между связывающими электронными парами. Однако интересно отметить, что бо́льший валентный угол (100°) наблюдается при атоме кремния, а меньший валентный угол (80°) — при атоме серы. Это согласуется с тем, что неподеленные пары принадлежат атому серы, а не атому кремния. Если увеличить каждый валентный угол на 10°, т. е. допустить изгибание облаков связей, то при атоме кремния угол станет тетраэдрическим, а при атоме серы будет равен 90°; это наименьшее значение валентного угла, которого можно ожидать для атома серы (см. стр. 76). Аналогичную структуру имеет циклическая молекула



(10)

$Si(CH_3)_2I_2S_2$ (10). Следует отметить, что валентные углы при атоме серы, расположенном между двумя атомами кремния, всегда меньше тетраэдрического и, по-видимому, достигают 90°, когда у атома серы осуществляется конфигурация SX_2E_2, тогда как валентный угол при атоме кислорода, расположенном между двумя атомами кремния, всегда больше тетраэдрического вследствие большего стремления неподеленных пар делокализоваться на атомы кремния. При анализе углов GeSGe и GeOGe (табл. 6.11) справедливы аналогичные соображения.

г) Молекулы типа AX_4E; бисфеноидная конфигурация

Окиси PbO и SnO образуют интересную структуру, в которой 4 атома кислорода расположены по одну сторону и на одинаковых расстояниях от атома металла (рис. 7.6), т. е. атом металла и 4 атома кислорода занимают вершины

довольно плоской квадратной пирамиды. Конфигурация связей вокруг атома кислорода является тетраэдрической. Координация вокруг атома свинца, по-видимому, завершается неподеленной парой, и расположение электронных пар вокруг атома свинца имеет форму тетрагональной пирамиды, а не тригональной бипирамиды (что является более

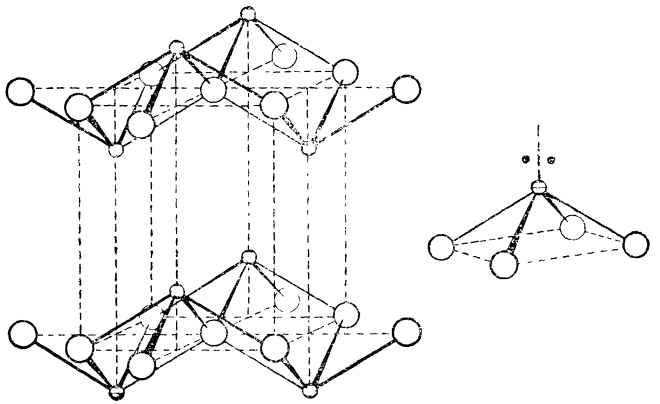
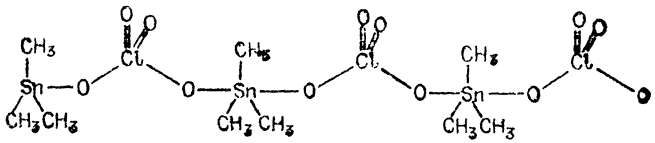


Рис. 7.6. Кристаллическая структура тетрагональной PbO (и SnO). ○ — атомы кислорода. Справа показано расположение связей вокруг атома металла, а двумя точками — неподеленная пара электронов.

обычным). Но поскольку различие в энергиях этих двух форм невелико, конфигурация квадратной пирамиды может предпочтительно входить в более стабильную трехмерную структуру. Сульфид свинца PbS имеет ионную структуру типа NaCl, его неподеленная пара электронов стереохимически инертна.

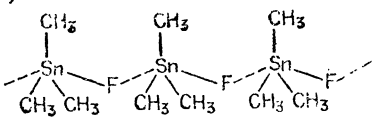
д) Молекулы типа AX_5; тригонально-бипирамидальная конфигурация

В некоторых соединениях содержащих триметилолово, например $(CH_3)_3SnBF_4$ и $(CH_3)_3SnClO_4$, координация лигандов вокруг атома олова тригонально-бипирамидальная, а плоские фрагменты $(CH_3)_3Sn$ связаны друг с другом мостиками из анионов, занимающих аксиальные положения (11). Соединение $Sn(CH_3)_3F$ имеет аналогичное



(11)

строение с мостиковыми атомами фтора, однако последние расположены несимметрично между атомами олова, так что получается промежуточная конфигурация между симметричной мостиковой с пятью лигандами и простой тетраэдрической, как в изолированной молекуле $(CH_3)_3SnF$ (12).



(12)

Ион $SnCl_5^-$, как и предсказывалось, имеет тригонально-бипирамидальную структуру. Такое же строение имеет ион SiF_5^-, который был недавно обнаружен.

е) Молекулы типа AX_6; октаэдрическая конфигурация

Известно множество шестикоординационных комплексов, например SnF_6^{-2}, $Pb(OH)_6^{-2}$, $SnCl_4(CH_3COCH_3)_2$, $SnCl_4(POCl_3)_2$ и $GeCl_4 \cdot 2py$. Октаэдрические конфигурации

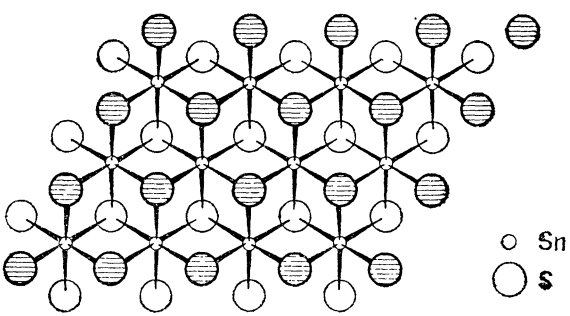


Рис. 7.7. Структура SnS_2.

Незаштрихованными кружками показаны атомы серы, расположенные под плоскостью из атомов олова, заштрихованными — над плоскостью.

установлены также для одной из форм GeO_2 и SnO_2, которые имеют структуру типа рутила. Вообще эти вещества считаются ионными кристаллами, но разумно допустить, что связи в них имеют частично ковалентный характер. Структура полимера SnF_4 подобна строению AlF_4^- (рис. 7.3); вокруг атома олова осуществляется октаэдрическая координация лигандов. У сульфида олова SnS_2 найдена слоистая структура типа CdI_2, в которой каждый атом олова образует 6 октаэдрически направленных связей, а у каждого атома серы имеется 3 связи, составляющие пирамиду, и одна неподеленная пара, занимающая четвертую вершину тетраэдра (рис. 7.7).

7.4. ФОСФОР, МЫШЬЯК, СУРЬМА И ВИСМУТ

Эти элементы используют для образования связей в своих соединениях или все валентные электроны, имея состояние окисления +5, или три из них, оставляя одну

Таблица 7.4

Геометрическая форма молекул в соединениях фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута

Число неподеленных пар и связей	Конфигурация неподеленных пар и связей	Число неподеленных пар	Число связей	Геометрическая форма молекул	Пример
3	Треугольная	1	2	AX_2E, изогнутая	PF_2^+
4	Тетраэдрическая	0	3	AX_3, треугольная	$Sb(CH_3)_3^{+2}$
		1	3	AX_3E, тригональная пирамида	$AsCl_3$
		0	4	AX_4, тетраэдр	PCl_4^+
5	Тригонально-бипирамидальная	1	4	AX_4E, бисфеноид	$Sb_2F_7^-$
		0	5	AX_5, тригональная бипирамида	PCl_5
6	Октаэдрическая	1	5	AX_5E, квадратная пирамида	$SbCl_5^{-2}$
		0	6	AX_6, октаэдр	PCl_6^-
6	Одношапочный октаэдр	1	6	AX_6E, искаженный октаэдр	$BiBr_6^{-3}$

неподеленную пару, и тогда состояние окисления будет +3. Наблюдаемые геометрические формы молекул их соединений указаны в табл. 7.4.

а) Молекулы типа AX_2E

Соединениям $PF_3 \cdot AsF_3$ и $PF_3 \cdot SbF_3$ на основании спектральных данных приписывают ионное строение $PF_2^+MF_6^-$; при этом мостики образуются атомами фтора, а катион PF^+_2 имеет изогнутую форму.

б) Молекулы типа AX_3

В водных растворах соединений $Sb(CH_3)_3(ClO_4)_2$ и $Sb(CH_3)_3(NO_3)_2$ присутствуют, по-видимому, плоские катионы $Sb(CH_3)_3^{+2}$. В твердом состоянии молекула $Sb(CH_3)_3(NO_3)_2$, вероятно, имеет структуру тригональной бипирамиды, в которой нитрогруппы занимают аксиальные положения.

в) Молекулы типа AX_3E; конфигурация тригональной пирамиды

В табл. 7.5 приведены валентные углы тригалогенидов и тригидридов рассматриваемых элементов.

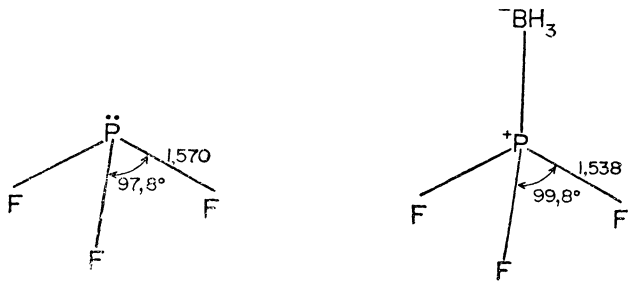
Таблица 7.5

Валентные углы в молекулах тригидридов и тригалогенидов, град.

Центральный атом / H или галоген	N	P	As	Sb
H	107,8	93,3	91,8	91,3
F	102,1	97,8	96,2	88
Cl		100,3	98,5	99,5
Br		101,5	99,6	97
I		102	100,2	99,1

Влияние неподеленной пары всегда приводит к уменьшению валентного угла по сравнению с его значением для правильного тетраэдра. В таблице валентные углы

уменьшаются слева направо с уменьшением электроотрицательности центрального атома и увеличиваются при переходе от фторидов к иодидам с уменьшением электроотрицательности лиганда. Неподеленная пара в молекуле PF_3 координируется с BH_3, и ее влияние на PF_3 становится меньше, поэтому взаимное отталкивание облаков связей P—F приводит к небольшому увеличению валентного угла до 99,8° (13). При этом длины связей также



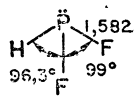
(13)

слегка уменьшаются в результате увеличения эффективной электроотрицательности атома фосфора, когда он приобретает положительный заряд. Если неподеленная пара свободна, то она является разрыхляющей и немного ослабляет связи P—F в PF_3. Такой разрыхляющий эффект исчезает при координации неподеленной пары с BH_3, и связи P—F становятся прочнее.

Валентные углы в гидридах также уменьшаются в ожидаемом порядке: от фосфора к сурьме, т. е. с уменьшением электроотрицательности центрального атома. Однако их значения в гидридах в общем меньше, чем во фторидах, несмотря на то, что электроотрицательность атома фтора больше. В случае фтора это должно приводить к меньшему отталкиванию между связывающими электронными парами. По-видимому, валентные углы в гидридах более тяжелых элементов аномально малы по сравнению с углами между другими лигандами. Это может быть обусловлено уникальными свойствами атома водорода как лиганда. Электронная плотность его связывающей пары локализована не только в области связывания, но и распространена

вокруг ядра атома водорода, в то время как для всех других лигандов значительное место в валентной оболочке лиганда занято другими электронными парами, так что электронная плотность связывающей пары в большей степени сконцентрирована в области связывания. Электронная плотность на связи X—H и, следовательно, объем связывающей орбитали будут меньше, чем можно было ожидать при учете только электрсотрицательности атомов.

В молекуле PHF_2 (14), отличающейся от PF_3 тем, что один атом фтора заменен водородом, длины связей, как и предполагалось, увеличиваются. В этом случае из-за



(14)

низкой электроотрицательности атома водорода одновременно уменьшаются эффективная электроотрицательность атома фосфора и валентный угол вследствие очень небольшого размера облака связывающей пары связи P—H. Следует отметить также, что связи P—H в PHF_2 короче, чем в PH_3, поскольку эффективная электроотрицательность атома фосфора в PHF_2 больше, чем в PH_3. В табл. 7.6 при-

Таблица 7.6

Валентные углы в некоторых молекулах типа AX_3E, град.

Соединение \ Центральный атом	P	As	Sb
$M(CN)_3$	93	92	
$M(CH_3)_3$	99,1	96	
$M(CF_3)_3$	99,6	100,1	100,0

ведены валентные углы некоторых других молекул типа AX_3E. Особенно низкие значения найдены в двух цианидах. Молекулы $P(SiH_3)_3$ и $As(SiH_3)_3$ имеют пирамидальную

структуру в отличие от плоской молекулы $N(SiH_3)_3$. У атомов фосфора и мышьяка в рассматриваемых молекулах отмечается очень слабая тенденция делокализовать неподеленные пары, поскольку их валентные оболочки в отличие от валентной оболочки атома азота заняты неполностью.

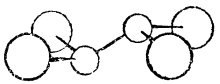


Рис. 7.8. Структура молекулы P_2I_4.

Молекула P_2I_4 имеет центросимметричную *транс*-структуру (рис. 7.8). Вокруг каждого атома P лиганды образуют пирамидальную конфигурацию, а угол IPI (102°) такой же, как в PI_3.

В тетраэдрической молекуле P_4 вокруг каждого атома фосфора осуществляется координация типа AX_3E, и хотя валентные углы составляют только 60°, разумно предположить, что облака связей значительно изогнуты в результате их отталкивания, а максимумы электронной плотности каждой связи расположены за пределами линий, соединяющих атомы P (рис. 7.9).

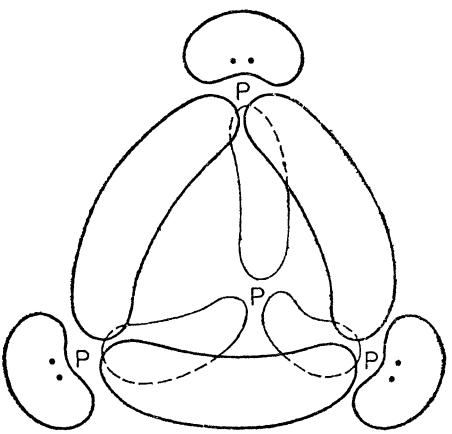


Рис. 7.9. Связывающие орбитали и орбитали неподеленных пар в молекуле P_4.

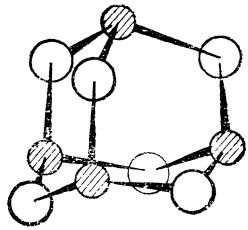


Рис. 7.10. Структура молекул P_4O_6, As_4O_6 и Sb_4O_6.
Заштрихованные кружки — P, As, Sb; незаштрихованные — O.

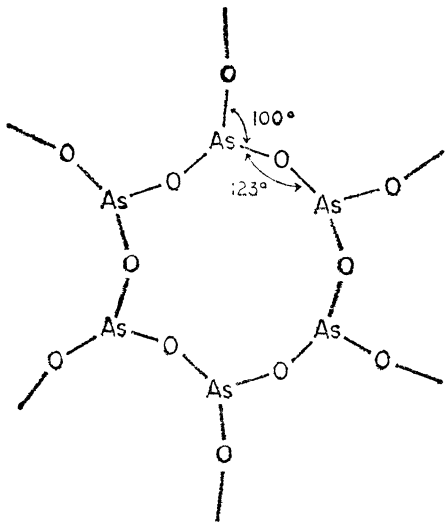


Рис. 7.11. Слоистая структура окиси мышьяка(III).

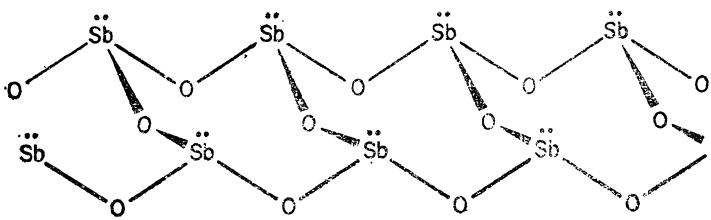


Рис. 7.12. Цепочечная структура окиси сурьмы (III).

Другая группа молекул, в которых осуществляется координация типа AX_3E,— окиси рассматриваемых элементов в состоянии окисления +3. Здесь можно выделить несколько типов конфигураций. Так, у молекул P_4O_6, As_4O_6 и Sb_4O_6 найдена структура, показанная на рис. 7.10. Другая форма окиси мышьяка(III) имеет слоистое строение, причем валентные углы при атоме мышьяка равны ~100° (рис. 7.11). Молекулы окиси сурьмы(III) образуют сдвоенную цепь, в которой валентные углы при атоме сурьмы равны 81, 93 и 99°, а при атомах кислорода найдены большие значения валентных углов: 116 и 132° (рис. 7.12).

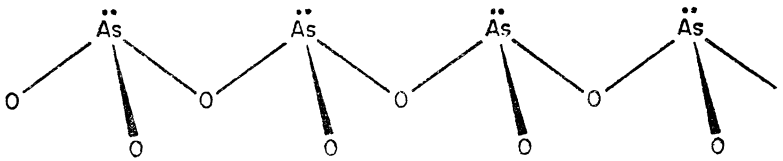


Рис. 7.13. Полиметаарсенит-ион $(AsO_2)_n^{-n}$.

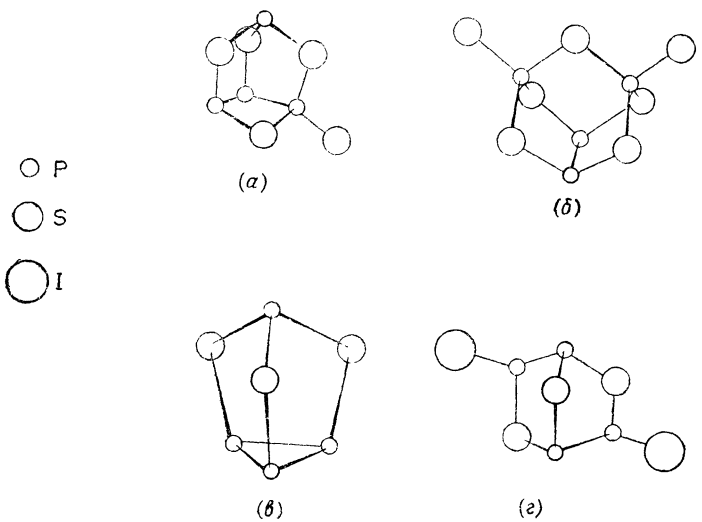


Рис. 7.14. Структуры P_4S_5(*а*), P_4S_7 (*б*), P_4S_3 (*в*) и $P_4S_3I_2$ (*г*).

Структура полиметаарсенит-иона $(AsO_2)_n^{-n}$ представляет цепь из пирамидальных фрагментов AsO_3 (рис. 7.13).

В сульфиде фосфора P_4S_3 четыре атома фосфора также образуют пирамидальные системы связей (рис. 7.14). Валентные углы в цикле P_3 составляют всего лишь 60°, но можно предположить, что облака связей в цикле, как и в молекуле P_4, сильно изогнуты. Аналогичным строением обладают также молекулы P_4S_5, P_4S_7 и $P_4S_3I_2$ (рис. 7.14).

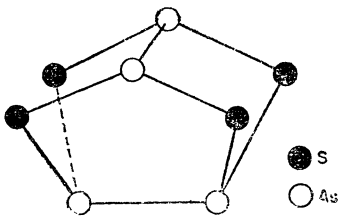


Рис. 7.15. Структура молекулы As_4S_4.

Очень интересна аналогичная структура As_4S_4, в которой атомы мышьяка имеют пирамидальную конфигурацию связей и валентный угол при атоме мышьяка составляет 93° (рис. 7.15). Слоистая структура As_2S_3 подобна структуре As_2O_3.

г) Молекулы типа AX_4; тетраэдрическая конфигурация

Известно большое число соединений типа PX_4^+, $O{=}PX_3$ или $S{=}PX_3$, которые, как и предполагалось, имеют тетраэдрическое строение. Когда лиганды идентичны, например в PH_4^+, PCl_4^+, $As(C_6H_5)_4^+$ и PO_4^{-3}, осуществляется конфигурация правильного тетраэдра. В молекулах типа POX_3 угол XPX всегда меньше 109,5° вследствие того, что двойная связь вызывает большее отталкивание, чем одинарная (табл. 7.7). Тетраэдрическое расположение связей вокруг атома фосфора обнаружено в ди- и трифосфатах и других родственных сложных анионах. В пятиокиси фосфора P_4O_{10} и родственных молекулах P_4O_9 и $P_4O_6S_4$ атомы фосфора также имеют тетраэдрическое окружение (рис. 7.16).

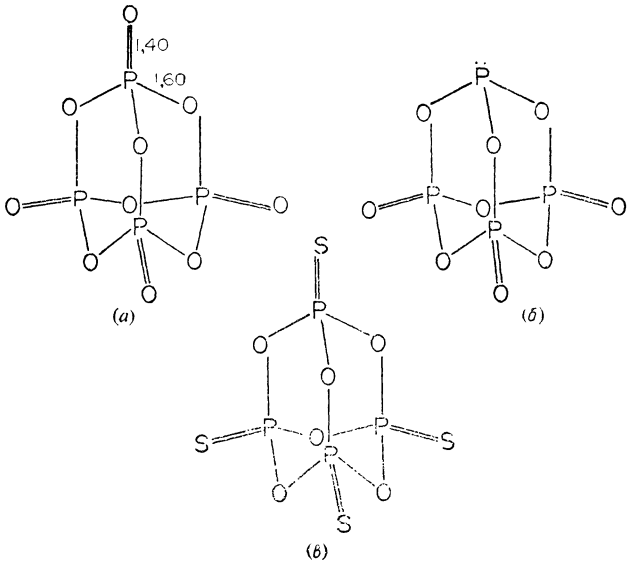


Рис. 7.16. Структуры P_4O_{10} (*а*), P_4O_9 (*б*) и $P_4O_6S_4$ (*в*).

Таблица 7.7

Длины связей и валентные углы в молекулах POX_3 и PSX_3

Соединение	Длина связи P—X, Å	Длина связи P=O, Å	∠ XPX, град.
POF_3	1,52	1,44	101,3
$POCl_3$	1,99	1,45	103,3
$POBr_3$	2,06	1,41	108
		P=S	
PSF_3	1,53	1,87	100,3
$PSCl_3$	2,01	1,88	101,8
$PSBr_3$	2,13	1,89	106

д) Молекулы типа AX_4E; бисфеноидная конфигурация

В молекулах $SbCl_3 \cdot C_6H_5NH_2$ и $Sb(SCH_2CO_2)_2H$ два аксиальных лиганда, два экваториальных лиганда и неподеленная пара, расположенная в экваториальной плоскости

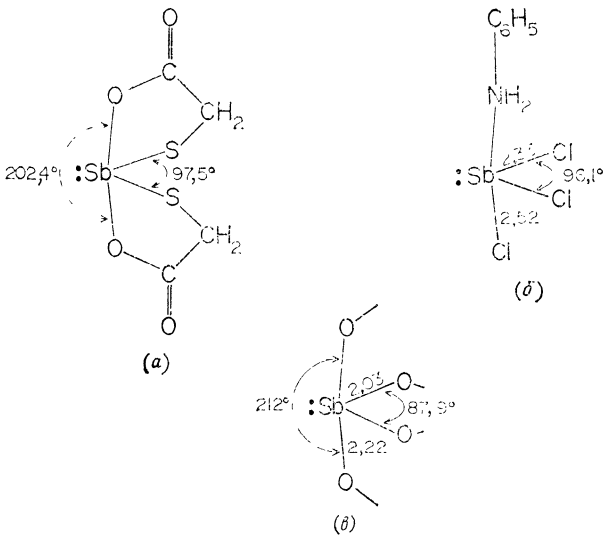
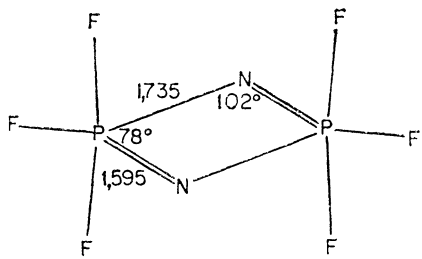


Рис. 7.17. Структуры $Sb(SCH_2CO_2)_2H$ (*а*), $SbCl_3 \cdot C_6H_5NH_2$ (*б*) и конфигурация связей вокруг атома Sb(III) в Sb_2O_4 (*в*).

у атома сурьмы, образуют, как и ожидалось, конфигурацию тригональной бипирамиды, причем более электроотрицательные лиганды занимают аксиальные положения (рис. 7.17). В одной из кристаллических форм Sb_2O_4 обнаружены атомы Sb(V) и Sb(III) с координационными числами 6 и 4 соответственно. Вокруг Sb(III) осуществляется ожидаемая бисфеноидная конфигурация и наблюдаются совершенно очевидные искажения валентных углов и длин связей, вызываемые присутствием неподеленной пары (рис. 7.17).

е) Молекулы типа AX_5; конфигурация тригональной бипирамиды

Все молекулы типа AX_5, образованные элементами V группы, за одним исключением, имеют ожидаемую конфигурацию тригональной бипирамиды. Во всех случаях, когда измерены длины связей, аксиальные связи оказываются длиннее экваториальных; если лиганды различны, то более электроотрицательные лиганды занимают аксиальные положения. В табл. 4.1 были приведены подробные данные о строении рассматриваемых соединений. Строение установлено спектральными методами также для молекул PH_2F_3, PF_4Cl, PF_3Cl_2, PF_3Br_2 и $PF_3(CH_3)_2$. Во всех случаях более электроотрицательные лиганды, т. е. атомы фтора, занимают аксиальные положения. В димерной молекуле $(F_3PNCH_3)_2$ обнаружен плоский цикл P_2N_2, а связи атома фосфора образуют конфигурацию тригональной бипирамиды (15). Валентная оболочка атома азота меньше, чем у



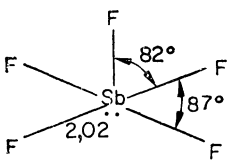
(15)

атома фосфора, поэтому валентный угол при атоме азота труднее уменьшить от ожидаемого значения 120 до 90°, т. е. до угла в прямоугольном цикле. Таким образом, валентный угол при атоме азота будет значительно больше угла при атоме фосфора. Вопреки предсказаниям, молекула $Sb(C_6H_5)_5$ имеет конфигурацию квадратной пирамиды. Известна только еще одна молекула типа AX_5 со структурой квадратной пирамиды — $InCl_5^{-2}$. Причина такой аномалии не ясна, однако разность энергии тригональной бипирамиды и квадратной пирамиды невелика, и эффекты упаковки в кристалле могут заставить молекулы принять конфигурацию квадратной пирамиды. Естественно, что чем больше

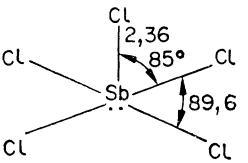
центральный атом и, следовательно, чем меньше отталкивание облаков связей, тем легче исказить тригональную бипирамиду для образования квадратной пирамиды. Поэтому представляется разумным, что именно пентафенилсурьма имеет конфигурацию квадратной пирамиды, а не аналогичные соединения мышьяка или фосфора.

ж) Молекулы типа AX_5E; конфигурация квадратной пирамиды

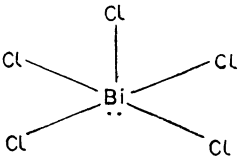
Рассматриваемые молекулы имеют структуру квадратной пирамиды. Примерами могут служить анионы общей формулы AX_5^{-2}, такие, как SbF_5^{-2} (16), $SbCl_5^{-2}$ (17),



(16)



(17)



(18)

$BiCl_5^{-2}$ (18), некоторые комплексные анионы и нейтральные комплексы типа $AX_3 \cdot 2L$. В комплексном ионе $Sb_4F_{16}^{-4}$ обнаружен цикл из четырех квадратных пирамид, которые соединены линейными мостиками из атомов фтора (рис.7.18). В ионе $Bi_2Cl_8^{-2}$ вокруг каждого атома Bi лиганды обра-

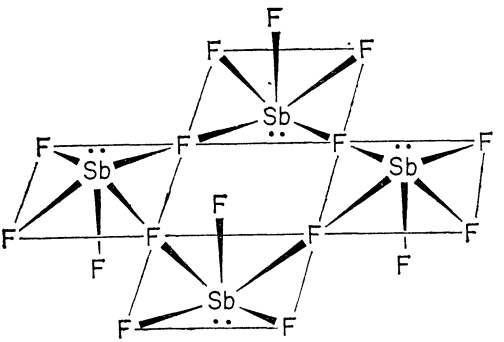
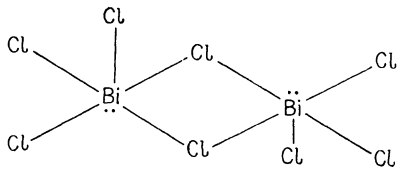


Рис. 7.18. Структура иона $Sb_4F_{16}^{-4}$.

зуют квадратные пирамиды, связанные двумя мостиковыми атомами хлора (19). Как обычно для молекул такого типа,

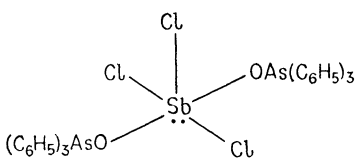


(19)

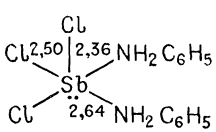
центральный атом вследствие отталкивания связывающих пар неподеленной парой располагается несколько ниже плоскости из четырех лигандов, лежащих в основании квадратной пирамиды.

Ион SbF_4^- в $NaSbF_4$ имеет линейную полимерную структуру с октаэдрической координацией пяти атомов фтора и неподеленной пары вокруг каждого атома сурьмы; каждый атом сурьмы образует по два фторидных мостика.

Такая же конфигурация вокруг атомов сурьмы обнаружена в нейтральных комплексах $SbCl_3[(C_6H_5)_3AsO]_2$ (20)



(20)



(21)

и $SbCl_3(C_6H_5NH_2)_2$ (21). В конфигурации квадратной пирамиды облака связей, расположенных вблизи неподеленной пары, по-видимому, претерпевают максимальное от-

талкивание (рис. 3.9), поэтому они будут длиннее, чем связь, лежащая напротив неподеленной пары. Это наблюдается для всех рассмотренных выше молекул, кроме SbF_5^{-2}.

з) Молекулы типа AX_6; октаэдрическая конфигурация

К молекулам этого типа относятся анионы MX_6^- и нейтральные комплексы MX_5L. Известно множество примеров октаэдрических ионов, таких, как PF_6^-, PCl_6^-, $Sb(OH)_6^-$,

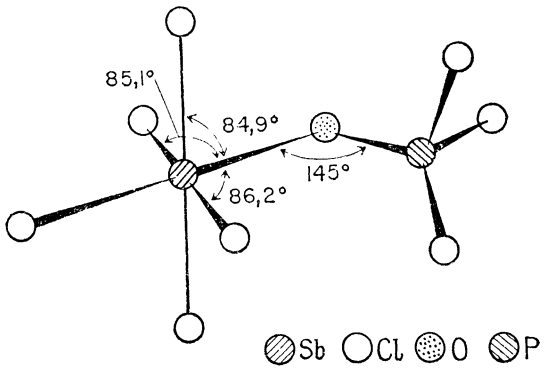


Рис. 7.19. Структура $SbCl_5 \cdot POCl_3$.

SbF_6^-. Пентагалогениды являются сильными кислотами Льюиса и образуют комплексы AX_5L, например $SbCl_5 \cdot POCl_3$ (рис. 7.19), $SbF_5 \cdot SO_2$, $SbCl_5 \cdot (CH_3)_3PO$, $SbCl_5 \cdot (C_6H_5)_2SO$, $SbCl_5 \cdot SeOCl_2$, имеющие приблизительно октаэдрическую конфигурацию. Во всех случаях донором служит атом кислорода, присоединенный двойной связью. При образовании донорно-акцепторного комплекса атом кислорода приобретает формальный положительный заряд, и его высокая электроотрицательность заставляет электронную пару его связи с атомом сурьмы немного сжаться и занять меньшую орбиталь, чем другие связывающие электронные пары. В результате октаэдр искажается и четыре атома галогена, соседних с атомом кислорода, слегка отклоняются в направлении кислорода.

В жидком состоянии пентафторид сурьмы имеет полимерную структуру, в которой каждый атом сурьмы имеет октаэдрическое окружение и соседние фрагменты SbF_6 соединены в *цис*-положениях мостиковыми связями (рис.

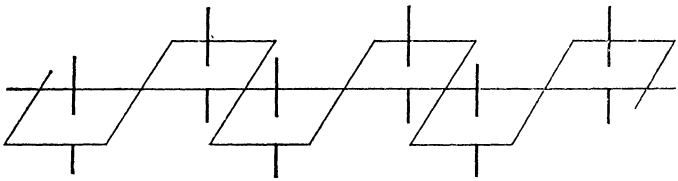


Рис. 7.20. Структура пентафторида сурьмы $(SbF_5)_n$.

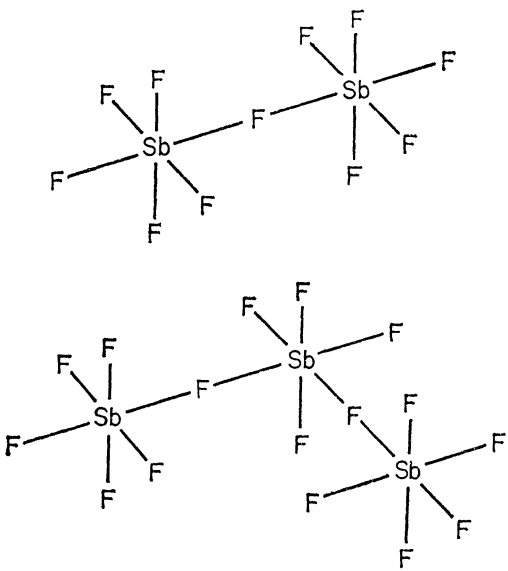


Рис. 7.21. Структуры $Sb_2F_{11}^-$ и *цис*-$Sb_3F_{16}^-$.

7.20). В анионах $Sb_2F_{11}^-$ и $Sb_3F_{16}^-$ также обнаружены элементы такой конфигурации (рис. 7.21). Установлено, что ион $Sb_3F_{16}^-$ существует как в *цис*- (рис. 7.21), так и в *транс*-форме. Интересно, что сходную структуру имеет

соединение $SbF_4 \cdot SO_3F$, в котором каждый атом сурьмы имеет октаэдрическую координацию благодаря мостикам из фторсульфатных групп (рис. 7.22).

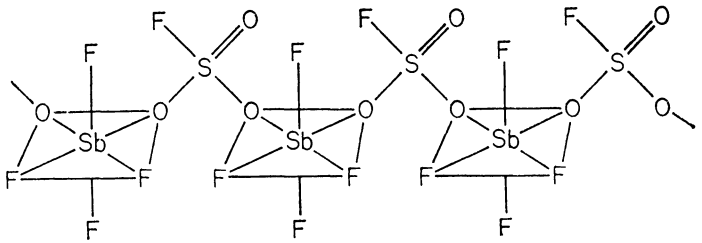


Рис. 7.22. Структура $(SbF_4 \cdot SO_3F)_n$.

и) Молекулы типа AX_6E; конфигурация искаженного октаэдра

В системах такого типа из-за присутствия неподеленной пары октаэдрическая координация лигандов центрального атома должна быть искажена. Точное расположение лигандов трудно предсказать вследствие множества возможных размещений 7 электронных пар. Однако, по-видимому,оно должно основываться на расположении электронных пар, соответствующем координации 1-3-3, с неподеленной парой, занимающей единственное аксиальное положение. В полимерных ионах $BiBr_4^-$, BiI_4^- и $BiBr_5^{-2}$ и мономерном ионе $BiBr_6^{-3}$ обнаружена искаженная октаэдрическая конфигурация расположения шести лигандов вокруг атома висмута, хотя в случае полимерных ионов отклонение от октаэдрической симметрии может быть связано, по крайней мере частично, с наличием галогенных мостиков. Спектры комбинационного рассеяния показали, что в растворах ионы $SbCl_6^{-3}$, $SbBr_6^{-3}$ и SbI_6^{-3} имеют конфигурацию искаженного октаэдра. Однако в твердом соединении $(NH_4)_2SbBr_6$, содержащем ионы $SbBr_6^{-3}$ и $SbBr_6^-$, для обоих ионов установлена конфигурация правильного октаэдра. Такое же строение в твердом состоянии имеет изоэлектронные ионы TeX_6^{-2}; эти исключения из общих правил обсуждены в разд. 7.5, к).

7.5. СЕРА, СЕЛЕН И ТЕЛЛУР

Для этой группы элементов характерно многообразие геометрических форм молекул, что обусловлено возможностью различных стабильных состояний окисления и любых координационных чисел, вплоть до 6 (табл. 7.8).

Таблица 7.8

Геометрические формы молекул в соединениях серы, селена и теллура

Число неподеленных пар и связей	Конфигурация неподеленных пар и связей	Число неподеленных пар	Число связей	Геометрическая форма молекул	Пример
3	Равносторонний треугольник	1	2	AX_2E, изогнутая	SO_2
		0	3	AX_3, треугольная	SO_3
4	Тетраэдрическая	2	2	AX_2E_2, изогнутая	$TeBr_2$
		1	3	AX_3E, тригональная пирамида	SOF_2
		0	4	AX_4, тетраэдр	SO_4^{-2}
5	Тригонально-бипирамидальная	1	4	AX_4E, бисфеноид	SF_4
		0	5	AX_5, тригональная бипирамида	SOF_4
6	Октаэдрическая	1	5	AX_5E, квадратная пирамида	TeF_5^-
		0	6	AX_6, октаэдр	SF_6
7	Одношапочный октаэдр	1	6	AX_6E, искаженный октаэдр [a]	$SeCl_6^{-2}$

[a] Предполагаемая структура, однако в нескольких случаях установлена конфигурация правильного октаэдра.

а) Молекулы типа AX_2E; угловая конфигурация

Молекула двуокиси серы изогнутая, с валентным углом 119,5° — значение, близкое к идеальному значению 120°. Взаимное отталкивание облаков двойных связей S=O и неподеленной пары, по-видимому, примерно одинаково. Молекула S_2O имеет очень похожую конфигурацию с валентным углом 118°.

б) Молекулы типа AX_3; плоская тригональная конфигурация

Трехокись серы SO_3 и, по-видимому, мономерная трехокись селена SeO_3 имеют плоскую треугольную конфигурацию с двойными связями SO и SeO.

в) Молекулы типа AX_2E_2; угловая конфигурация

В табл. 7.9 приведены валентные углы некоторых простых молекул типа AX_2E_2. Как правило, они меньше тетраэдрического угла и всегда меньше соответствующего угла

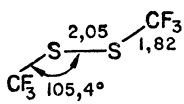
Таблица 7.9

Валентные углы в молекулах типа AX_2 соединений серы, селена и теллура

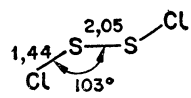
H_2S	92,2	H_2Se	91	H_2Te	89,5
SCl_2	98			$TeBr_2$	98
$S(CH_3)_2$	105	$Se(CH_3)_2$	98		
$S(CF_3)_2$	105,6	$Se(CF_3)_2$	104		
$SH(CH_3)$	99,4				

при атоме кислорода. Это связано с бóльшим размером и меньшей электроотрицательностью атома серы. В молекуле H_2S связывающие электронные пары дальше удалены друг от друга, чем в молекуле H_2O, вследствие большего размера внутреннего остова атома серы, кроме того, более низкая электроотрицательность атома серы по сравнению с кислородом способствует смещению электронных пар в направлении атомов водорода, т. е. связи становятся менее полярными. Большее отталкивание между неподеленными парами по сравнению со связывающими парами заставляет последние

сблизиться, но заметного перекрывания и, следовательно, отталкивания их облаков не возникает даже при значительно меньшем угле, чем в соответствующей молекуле с атомом кислорода. Приближение валентного угла к 90° согласуется с высказанным ранее утверждением о том, что валентная оболочка атома серы может разместить до 6 электронных пар, и с предположением о меньшем отталкивании между связями X—H, чем можно было ожидать на основании электроотрицательности атома водорода (стр. 78). В молекуле H_2Se валентный угол еще меньше (91,0°), что можно приписать более низкой электроотрицательности атома селена. Существенно, что валентный угол в молекуле H_2Te даже немного меньше 90°. Это согласуется с возможностью для атома Te разместить на своей валентной оболочке более 6 электронных пар, что приводит к величине угла меньше 90°, если две связывающие пары максимально приблизить друг к другу. В молекулах других соединений SX_2 валентные углы несколько больше, но они все-таки меньше угла при атоме кислорода в молекулах OX_2. Ряд молекул типа XS—SX имеет угловую конфигурацию связей около каждого атома серы, например структуры 22а и 22б.



(22а)



(22б)

г) Молекулы типа AX_3E; пирамидальная конфигурация

К таким молекулам относятся катионы AX_3^+, молекулы AX_2O и AXO_2, а также анионы AO_3^{-2}. У всех этих молекул обнаружена, как и ожидалось, пирамидальная конфигурация, обусловленная тетраэдрическим расположением трех связывающих и одной неподеленной электронных пар. В табл. 7.10 и на рис. 7.23 приведены некоторые структурные данные. В полимерной форме двуокиси селена осуществляется пирамидальное расположение атомов кислорода вокруг каждого атома селена (рис. 7.24), а для оксигалогенидов селена $SeOCl_2$ и $SeOBr_2$ получены колеба-

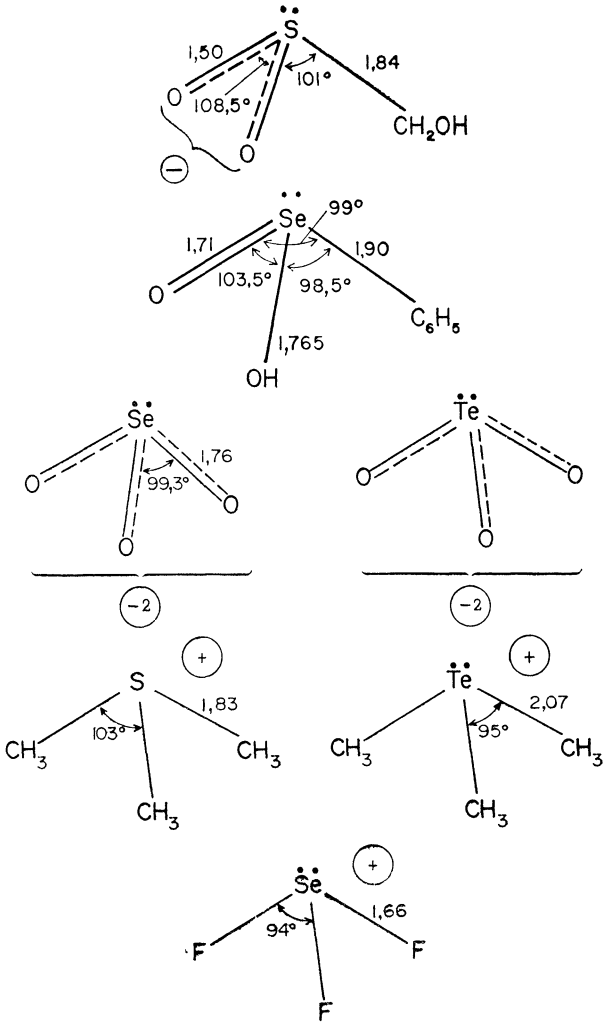


Рис. 7.23. Структура молекул типа AX_3E некоторых соединений серы, селена и теллура, имеющих конфигурацию тригональной пирамиды.

Таблица 7.10

Валентные углы в пирамидальных молекулах типа $X_2S(Se)O$

Соединение	∠XSO, град.	∠XSX, град.
F_2SO	106,8	92,8
Br_2SO	108	96
$(CH_3)_2SO$	107	100
$(C_6H_5)_2SO$	106,2	97,3
$SeOF_2$	104,8	92,2

тельные спектры, подтверждающие ожидаемое пирамидальное строение этих соединений.

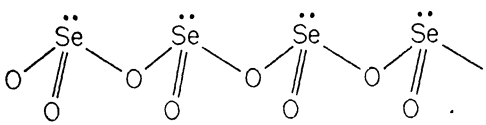


Рис. 7.24. Структура $(SeO_2)_n$.

Известно несколько комплексных анионов серы, содержащих связи сера—сера, например $S_2O_4^{-2}$, $S_2O_5^{-2}$ и $S_2O_6^{-2}$. Как показано на рис. 7.25, все эти ионы имеют предсказываемую конфигурацию связей вокруг каждого атома серы. Однако особенностью этих молекул является то, что длины связей S—S (2,39 Å в $S_2O_4^{-2}$; 2,21 Å в $S_2O_5^{-2}$;

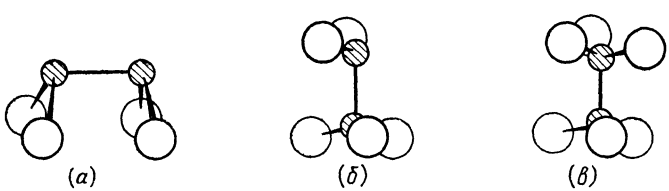


Рис. 7.25. Структуры дитионит-иона $S_2O_4^{-2}$ (*а*), дисульфит-иона $S_2O_5^{-2}$ (*б*) и дитионат-иона $S_2O_6^{-2}$ (*в*).

2,15 Å в $S_2O_6^{-2}$) значительно больше, чем обычная длина этой связи (сумма ковалентных радиусов равна 2,08 Å), и особенно велики в случае $S_2O_4^{-2}$ и $S_2O_5^{-2}$. Структура молекулы $S_2O_4^{-2}$ аналогична N_2O_4. Можно считать, что удлиненная связь N—N в N_2O_4 образуется за счет электрона молекулы NO_2, который находится на вторичной валентной оболочке атома азота (стр. 141). Валентная оболочка атома серы в лучшем случае может вместить только 6 электронных пар, и если одна из них неподеленная, то представляется вероятным, что на валентной оболочке свободно размещаются только 5 электронных пар. Таким образом, можно считать, что атом серы в молекуле SO_2 имеет заполненную валентную оболочку. Это согласуется с тем, что двуокись серы не проявляет акцепторных свойств. При образовании иона SO_2^- добавляется один электрон и он вынужден занимать область вторичной валентной оболочки атома серы. Так как этот электрон находится на большем среднем расстоянии от атомного остова серы, чем электроны первичной валентной оболочки, он образует более длинные связи, чем электроны первичной оболочки. Вот почему связь S—S в $S_2O_4^{-2}$ аномально длинна. С другой стороны, трехокись серы — сильный акцептор, и хотя на ее валентной оболочке находится 6 электронных пар, все они связывающие. Поскольку связи существенно полярны, это приводит к уменьшению электронной плотности на атоме серы по сравнению с SO_2; следовательно, в случае молекулы SO_3 дополнительный электрон легче разместить на валентной оболочке, чем в случае SO_2. Таким образом, при димеризации SO_3^- в $S_2O_6^{-2}$ образуется лишь слегка удлиненная связь S—S. Как и следовало ожидать, у промежуточного аниона $S_2O_5^{-2}$ наблюдается промежуточная длина связи. Необходимо отметить, что стабильный радикал ClO_2, изоэлектронный SO_2^-, по-видимому, имеет такую же электронную структуру, как SO_2, но образует очень слабую связь Cl—Cl, чтобы димеризоваться в заметной степени.

д) Молекулы типа AX_4; тетраэдрическая конфигурация

Галогениды серы, молекулы SO_2X_2 и SeO_2X_2 имеют тетраэдрическое строение. В табл. 7.11 даны валентные углы в этих молекулах. Наибольшее значение имеет угол

Таблица 7.11

Валентные углы в тетраэдрических молекулах типа X_2SO_2

Соединение	∠XSX, град.	∠OSO, град.	∠XSO, град.
F_2SO_2	96,1	124	
Cl_2SO_2	111,2	119,8	106,5
$(CH_3)_2SO_2$	112,1	119,4	106,4
$(NH_2)_2SO_2$	115	125	105
$(n\text{-}BrC_6H_4)_2SO_2$	100	131	108,7
$C_6H_5SO_2CH_3$	112,0	120,0	107,0

между двумя атомами кислорода, присоединенными к атому серы двойными связями. Структурные данные для сульфат- и селенат-ионов и других молекул с тетраэдрической конфи-

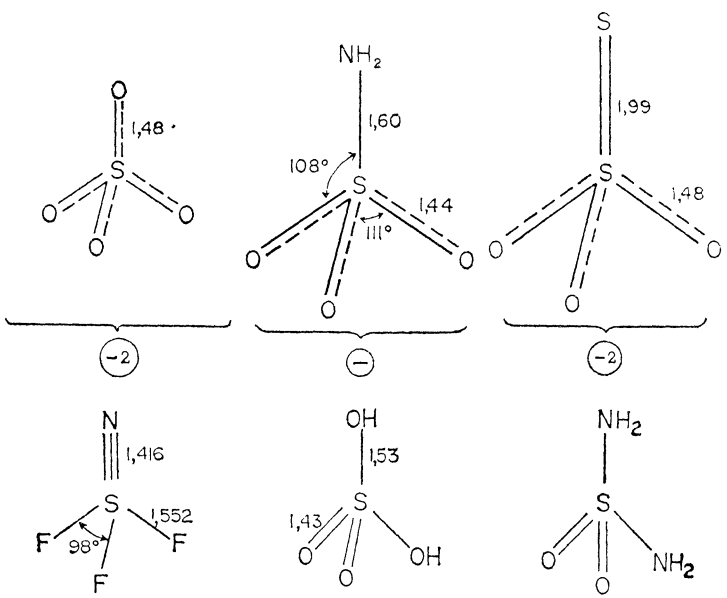
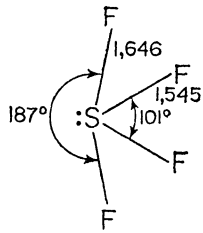


Рис. 7.26. Структура молекул типа AX_4 некоторых соединений серы и селена, имеющих тетраэдрическую конфигурацию.

гурацией приведены на рис. 7.26. Небольшой валентный угол FSF в SF_3N определяется сильным отталкиванием тройной связи S≡N.

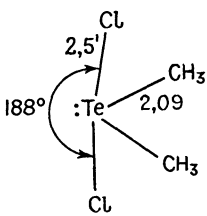
е) Молекулы типа AX_4E; бисфеноидная конфигурация

Молекула SF_4 имеет бисфеноидное строение, предполагаемое в случаях, когда на валентной оболочке размещаются 4 связывающие и одна неподеленная электронные пары, образующие конфигурацию тригональной бипирамиды (23).

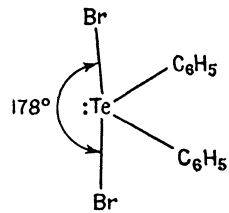


(23)

Подробно строение этой молекулы обсуждено в гл. 4. Структурные данные для родственных молекул приведены на схемах (24) — (27). Другие тетрагалогениды, такие, как



(24)

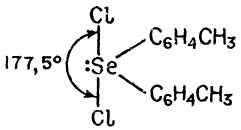


(25)

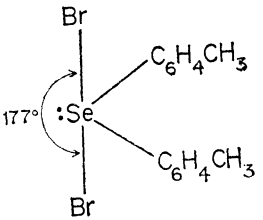
SeF_4, $SeCl_4$ и $TeCl_4$, имеют, по-видимому, такое же строение, но это пока окончательно не доказано.

Неожиданной особенностью конфигураций (25) — (27) является то, что валентный угол между двумя аксиальными связями меньше 180° вместо того, чтобы быть несколько больше 180°, как в SF_4 и $(CH_3)_2TeCl_2$. По-видимому, это объясняется тем, что между объемистыми фенильными лигандами и атомами галогена возникает стерическое взаи-

модействие, которое заставляет последние слегка отклониться, тем самым уменьшая валентный угол между аксиальными атомами галогена до величины, чуть меньшей 180°.



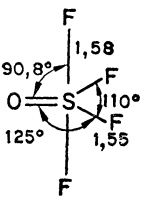
(26)



(27)

ж) Молекулы типа AX_5; конфигурация тригональной бипирамиды

Единственная молекула такого типа, строение которой установлено,— SOF_4 (28). Как и предполагалось, атом



(28)

кислорода, присоединенный двойной связью, занимает экваториальное положение. Эта двойная связь S=O отталкивает связывающие пары других одинарных связей, так что углы между экваториальными связями S=O и S—F будут больше, чем углы FSF; как обычно, аксиальные связи длиннее экваториальных связей S—F.

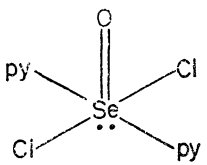
з) Молекулы типа AX_4E_2; плоская квадратная конфигурация

Такая координация установлена только для комплексных соединений теллура(II) с тиомочевиной и тетраметилтиомочевиной, например $Te[SC(NH_2)_2]_2Cl_2$. У атома теллура в этих комплексах валентная оболочка содержит 6 элек-

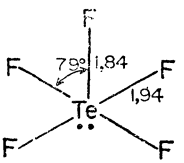
тронных пар, образующих октаэдрическую конфигурацию. Две неподеленные пары находятся в *транс*-положениях, что приводит к плоской квадратной конфигурации комплекса.

и) Молекулы типа AX_5E; конфигурация квадратной пирамиды

Такая конфигурация найдена у $SeOCl_2 \cdot 2py$ (29) и TeF_5^{-2} (30). В ионе TeF_5^{-2} экваториальные связи длиннее



(29)



(30)

аксиальных, а валентный угол между экваториальным и аксиальным атомами фтора, как и предполагалось, меньше 90° (см. стр. 60). Ион TeF_5^- изоэлектронен IF_5 и XeF_5^+, и для всех трех молекул установлены очень похожие конфигурации. В TeF_4 обнаружены мостиковые атомы фтора, а конфигурация расположения лигандов вокруг атома теллура имеет форму квадратной пирамиды (рис. 7.27).

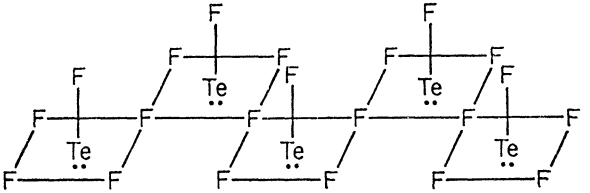


Рис. 7.27. Структура $(TeF_4)_n$.

к) Молекулы типа AX_6; октаэдрическая конфигурация

Молекулы SF_6, SeF_6, TeF_6 и $Te(OH)_6$ имеют простое октаэдрическое строение. В молекуле S_2F_{10} два атома серы окружены октаэдрически расположенными лигандами и

соединены связью S—S. По-видимому, в результате отталкивания между связями сера—фтор, относящихся к разным атомам серы, атомы фтора при одном атоме серы находятся в шахматном расположении по отношению к атомам фтора при другом атоме серы. Родственные молекулы SF_5Cl, SF_5OF, Te_2F_{10}, F_5SOOSF_5 и $F_5TeOOTeF_5$ имеют аналогичную октаэдрическую координацию лигандов.

л) Молекулы типа AX_6E; октаэдрическая конфигурация

Известен ряд комплексных хлоридов, бромидов и йодидов селена(IV) и теллура(IV), например $SeCl_6^{-2}$, $TeBr_6^{-2}$. Несмотря на то что их валентные оболочки содержат 6 связывающих и одну несвязывающую электронные пары, все эти соединения, по-видимому, имеют структуру правильного октаэдра. Таким образом, мы встречаемся с одним из немногих исключений из правил, сформулированных в предыдущих главах данной книги. В этих соединениях неподеленная пара, вероятно, не оказывает стереохимического действия, и приходится предположить, что она занимает сферическую орбиталь, которая расположена ближе к ядру, чем орбитали, занимаемые связывающими электронными парами.

Когда остов центрального атома увеличивается, возрастает стремление неподеленной пары электронов распространиться вокруг остова в виде делокализованной сферической орбитали для того, чтобы уменьшилось ее среднее расстояние от ядра и снизилась энергия. Для неподеленной пары это более предпочтительно, чем оставаться в виде локализованной орбитали в валентной оболочке приблизительно на таком же среднем расстоянии от ядра, как другие, связывающие пары. Эта тенденция будет усиливаться в любой валентной оболочке, содержащей большое число связывающих пар, которые препятствуют неподеленной паре занять большое пространство вокруг остова. В таком случае энергия молекулы может, очевидно, достичь минимального значения, если неподеленная пара углубится так, что займет сферическую орбиталь, которая будет находиться ближе к остову, чем оставшиеся на валентной оболочке связывающие пары. Последние будут вынуждены

отойти от ядра на расстояние немного большее, чем то, на котором они обычно находятся. Такое стремление неподеленной пары углубиться внутрь остова центрального атома уже обсуждалось (стр. 156), и ситуация, которая сейчас рассматривается, есть как раз предельный случай этой общей тенденции. Следует отметить, что не все молекулы типа AX_6E имеют структуру правильного октаэдра. Например, установлено, что $BiBr_6^{-3}$, IF_6^- и XeF_6 имеют не октаэдрическую структуру. В случае фторидов можно ожидать, что электронные пары связей с атомами фтора, занимающие меньший объем, оставляют достаточно пространства на валентной оболочке для неподеленной пары.

Присутствие неподеленной пары на внутренней сферической орбитали заставляет связывающие пары располагаться дальше от ядра, чем они в противном случае находились бы, поэтому длины связей во всех таких случаях становятся аномально большими (табл. 7.12). Можно отметить также, что, когда число лигандов невелико, как в соединениях SeX_4E и TeX_4E, рассмотренных выше, несвязывающая электронная пара всегда остается на валентной оболочке.

Таблица 7.12

Длины связей в ионах SeX_6^{-2} и TeX_6^{-2}, Å

$TeBr_6^{-2}$	2,62 (2,51)	$SeCl_6^{-2}$	2,41(2,16)
$TeCl_6^{-2}$	2,51 (2,38)	$SeBr_6^{-2}$	2,54(2,31)

Примечание. В скобках приведена сумма ковалентных радиусов.

7.6. ХЛОР, БРОМ И ЙОД

Для этих элементов известно большое число состояний окисления, поэтому для молекул их соединений возможно множество геометрических форм (табл. 7.13).

Таблица 7.13

Геометрическая форма молекул в соединениях хлора, брома и йода

Число неподеленных пар и связей	Конфигурация неподеленных пар и связей	Число неподеленных пар	Число связей	Геометрическая форма молекул	Пример
4	Тетраэдрическая	2	2	AX_2E_2, изогнутая	ICl_2^+
		1	3	AX_3E, пирамида	ClO_3^-
		0	4	AX_4, тетраэдр	ClO_3F
5	Тригонально-бипирамидальная	3	2	AX_2E_3, линейная	ICl_2^-
		2	3	AX_3E_2, Т-образная	ClF_3
		1	4	AX_4E, бисфеноид	$IO_2F_2^-$
		0	5	AX_5, тригональная бипирамида	
6	Октаэдрическая	2	4	AX_4E_2, плоская квадратная	ICl_4^-
		1	5	AX_5E, квадратная пирамида	BrF_5
		0	6	AX_6, октаэдр	IOF_5
7	Пентагональная бипирамида	1	6	AX_6E, искаженный октаэдр	IF_6^-
		0	7	AX_7, пентагональная бипирамида	IF_7

а) Молекулы типа AX_2E_2; угловая конфигурация

Известно, что катионы ICl_2^+, BrF_2^+, ClF_2^+, Cl_2F^+ и Cl_3^+ имеют угловую конфигурацию (табл. 7.14). Родственные катионы, например Ipy_2^+, I_3^+ и Br_3^+, вероятно, имеют подобную изогнутую форму. Как и следовало ожидать, валентные углы существенно меньше тетраэдрического. Эти соединения

Таблица 7.14

Валентные углы в катионах типа $AX_2E_2^+$ (град.)

$ICl_2^+SbCl_6^-$	92,5
$ICl_2^+AlCl_4^-$	96,7
$ClF_2^+ AsF_6^-$	103,2
$ClF_2^+ SbF_6^-$	95,9
$BrF_2^+ SbF_6^-$	93,5
$Cl_3^+ AsF_6^-$	~100

образуют через центральный атом галогена прочные мостики, так что изогнутая молекула становится частью почти октаэдрической системы электронных пар, окружающих центральный атом; вокруг него расположены четыре лиганда, образующих почти плоскую квадратную конфигурацию, и две неподеленные пары, расположенные в *транс*-положениях, как показано на рис. 7.28. Вот почему валентный угол в молекуле стремится к 90°, как в октаэдре.

Форма иона ClO_2^- также изогнутая, причем валентный угол равен 110,5°, а длина связи 1,56 Å. Валентный угол

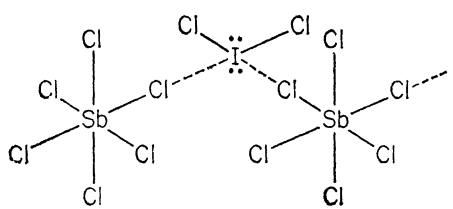
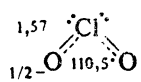
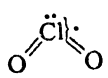


Рис. 7.28. Структура $ICl_2 \cdot SbCl_6$.

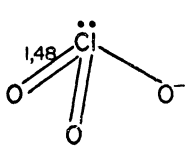
очень близок к тетраэдрическому; это осуществляется, по-видимому, когда связи имеют порядок ~1,5 и неподеленные пары отталкиваются примерно одинаково. При удалении одного электрона образуется стабильный радикал ClO_2 и валентный угол увеличивается до 117,4°, а длина связи уменьшается до 1,47 Å. Укорачивание связи может быть обусловлено увеличением порядка связи Cl—O. Возрастание валентного угла происходит вследствие этого увеличения и в результате того, что вместо четырех несвязывающих электронов в данном случае имеется только три. Действительно, разумно предположить, что связи являются существенно двойными, а единственный неспаренный электрон занимает орбиталь на вторичной валентной оболочке, как в изоэлектронном ионе SO_2^-. Тогда рассматриваемый электрон будет находиться на большем расстоянии от ядра, чем электроны первичной валентной оболочки, и, по-видимому, не может участвовать в образовании прочной связи с другой молекулой ClO_2, так что заметной димеризации не происходит.





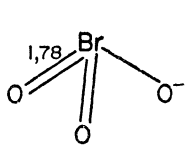
б) Молекулы типа AX_3E; пирамидальная конфигурация

Такой тип координации обнаружен в хлорат-, бромат- и йодат-ионах, а также в йодистой кислоте; все они имеют пирамидальное строение (31) — (34). Валентный угол в йодат-ионе составляет приблизительно 97°, а в хлорат-ионе — 106,7°. По литературным данным, угол в ионе BrO_3^- равен 112°, но ошибка измерения не определена. Следует ожидать увеличения валентных углов в ряду $IO_3^- < BrO_3^- < ClO_3^-$. Для хлорилфторида также можно предположить пирамидальную структуру (35).



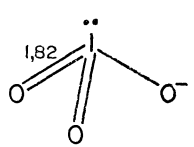
106,7°

(31)



112°

(32)

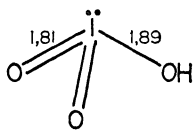


97°

(33)

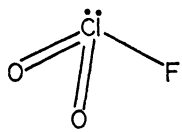
в) Молекулы типа AX_4; тетраэдрическая конфигурация

Перхлорат-, пербромат- и перйодат-ионы ClO_4^-, BrO_4^- и IO_4^- имеют тетраэдрическое строение. Уменьшение длин связей Cl—O в ряду ClO_2^- (1,56 Å), ClO_3^- (1,46 Å), ClO_4^- (1,42 Å) согласуется с возрастанием порядка связей и увеличением числа электроотрицательных лигандов. Другими молекулами такого типа, имеющими тетраэдрическую конфигурацию, являются перхлорилфторид $FClO_3$ (36), хлорная кислота $HClO_4$ (37) и семиокись хлора Cl_2O_7 (38).

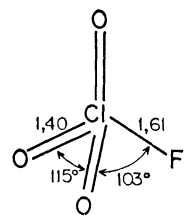


Среднее значение угла 98,3°

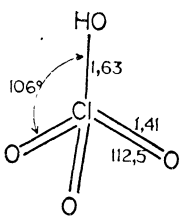
(34)



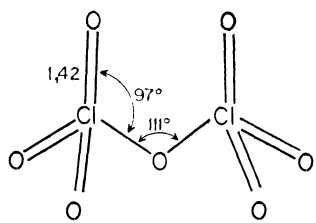
(35)



(36)



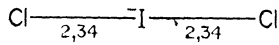
(37)



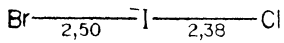
(38)

г) Молекулы типа AX_2E_3; линейная конфигурация

В рассматриваемом случае 2 связывающие электронные пары занимают аксиальные положения, а 3 неподеленные пары — экваториальные. Такие конфигурации установлены для ряда простых ионов, образованных тремя атомами галогенов, например I_3^-, ICl_2^-, $IBrCl^-$ и IBr_2^- (39) — (41).

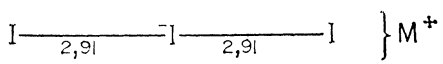


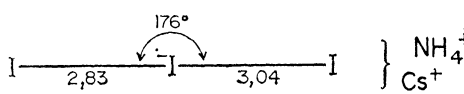
(39)



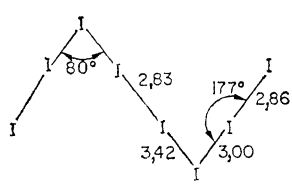
(40)

Ион I_3^- в сочетании с объемистыми катионами имеет линейную симметричную структуру, а с такими небольшими катионами, как NH_4^+ и Cs^+, его конфигурация слегка искажается. Причина такого искажения не ясна, хотя оно может быть связано просто с эффектами упаковки в кристалле. Подобное искажение найдено в Cs_2I_8, в котором два иона I_3^- связаны молекулой йода (42).





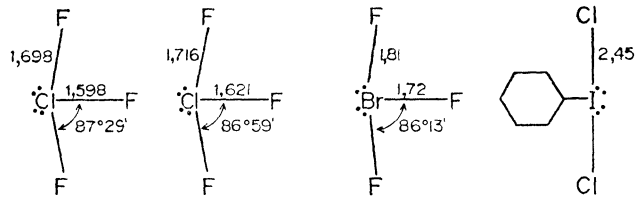
(41)



(42)

д) Молекулы типа AX_3E_2; Т-образная конфигурация

Конфигурация такого типа установлена для молекул ClF_3, BrF_3 и $C_6H_5ICl_2$ (43) — (45). В данном случае валентная оболочка содержит 5 электронных пар, причем 2 неподеленные пары занимают экваториальные положения в общей конфигурации тригональной бипирамиды. Величины длин связей и валентных углов согласуются с представлением о сильном отталкивании неподеленных пар (гл. 4).

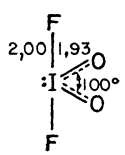


Газовая фаза (микроволновые данные) *Твердое состояние (рентгенографические данные)*

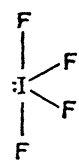
(43) (44) (45)

е) Молекулы типа AX_4E; бисфеноидная конфигурация

Структура такого типа, аналогичная структуре молекулы SF_4, установлена для ионов $IO_2F_2^-$ (46) и IF_4^+ (47). Второй из этих ионов обнаружен в соединении $IF_5 \cdot SbF_5$, которое имеет ионную структуру $IF_4^+SbF_6^-$.



(46)



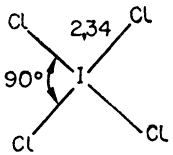
(47)

ж) Молекулы типа AX_5; конфигурация тригональной бипирамиды

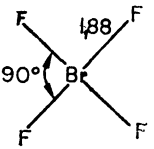
Получено единственное соединение такого типа IO_2F_3, но его строение до сих пор не установлено. Однако можно предположить, что IO_2F_3 имеет тригонально-бипирамидальную структуру, в которой два экваториальных положения заняты атомами кислорода.

з) Молекулы типа AX_4E_2; плоская квадратная конфигурация

Такой конфигурацией обладают ионы ICl_4^-, BrF_4^- и молекула I_2Cl_6 (48) — (50). Связи в I_2Cl_6, образованные мостиковыми атомами хлора, длиннее связей с концевыми атомами. Мостиковые атомы хлора имеют формальный

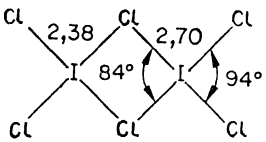


(48)

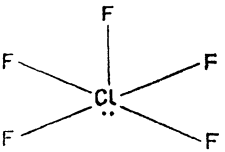


(49)

заряд +1 и, следовательно, гораздо более электроотрицательны, чем концевые атомы, поэтому они сильнее притягивают электронные пары мостиковых связей. В результате эти пары будут занимать меньше места в оболочке атома йода, чем электронные пары связей с концевыми атомами, что приведет к увеличению валентного угла между связями йода с концевыми атомами по сравнению с углом между мостиковыми связями.



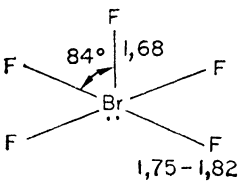
(50)



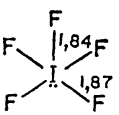
(51)

и) Молекулы типа AX_5E; конфигурация квадратной пирамиды

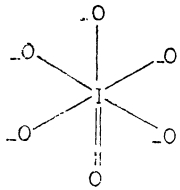
Молекулы ClF_5, BrF_5 и IF_5 имеют конфигурацию квадратной пирамиды (51) — (53). Спектральными методами установлено лишь общее строение молекулы ClF_5, а значения геометрических параметров не определены. В молекулах BrF_5 и IF_5 обнаружено предполагаемое отклонение от структуры правильной квадратной пирамиды, обусловленное присутствием неподеленной пары.



(52)



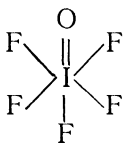
(53)



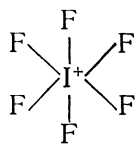
(54)

к) Молекулы типа AX_6; октаэдрическая конфигурация

Перйодат-ион IO_6^{-5}, оксопентафторид йода IOF_5 и ион IF_6^+, как и предполагалось, обладают октаэдрической конфигурацией (54) — (56).



(55)



(56)

л) Молекулы типа AX_6E; конфигурация искаженного октаэдра

К этому типу молекул относятся ионы IF_6^- и BrF_6^-, но их конфигурация точно не определена. Согласно данным инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния, конфигурация иона IF_6^- не является октаэдрической. По-видимому, нельзя с достаточной достоверностью предсказать расположение 7 электронных пар. Наиболее вероятные конфигурации обсуждены в гл. 5. Принимая во внимание существование молекулы IF_7, представляется разумным предположить, что в валентной оболочке хватает места и для неподеленной пары, которая оказывается стереохимически активной, так что в ионе IF_6^- можно ожидать искажения октаэдрической структуры. Наиболее вероятна структура, для которой минимальны взаимодействия связывающих и несвязывающих электронных пар, что, по-видимому, будет иметь место при координации 1-3-3. При этом неподеленная пара должна располагаться в центре грани искаженного октаэдра.

м) Молекулы типа AX_7; конфигурация пентагональной бипирамиды

Известна единственная молекула такого типа — IF_7. Структура этой молекулы широко обсуждалась, но, по-видимому, она имеет конфигурацию пентагональной бипирамиды, в которой экваториальный цикл, образованный атомами фтора, несколько изогнут. Это соединение, по-видимому, представляет пример стереохимически нежесткой молекулы. Возможность существования по крайней мере еще двух стереохимических форм, энергия которых мало отличается от пентагональной бипирамиды, позволяет последней претерпевать внутреннюю перегруппировку при довольно низкой энергии активации с образованием эквивалентной пентагонально-бипирамидальной формы. Переход осуществляется способом, аналогичным псевдовращению, которое было рассмотрено ранее на примере молекул с конфигурацией тригональной бипирамиды (стр. 89).

7.7. СОЕДИНЕНИЯ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Открытие Бартлеттом в 1962 г. первого соединения ксенона положило начало интенсивному развитию этой области химии, что привело к получению ряда соединений инертных газов и установлению их строения. Неожиданная стабильность таких соединений заставила многих химиков предположить, что природа их связей довольно необычна. Однако впоследствии оказалось, что это не так. Все соединения инертных газов имеют обыкновенные ковалентные связи и их строение полностью соответствует принципам, изложенным в этой книге. Действительно, здесь как раз представляется возможность уверенно предсказывать конфигурацию молекул таких соединений.

На рис. 7.29 показаны конфигурации молекул и приведены структурные параметры в тех случаях, когда они были определены. Тетраэдрическая конфигурация молекулы XeO_4 была определена на основании колебательного спектра. Трехокись ксенона имеет ожидаемое пирамидальное строение, но следует отметить, что, хотя связи Xe—O предпочтительнее считать двойными, валентный угол очень невелик. Это согласуется с общим правилом, что при уве-

Таблица 7.15

Геометрическая форма молекул в соединениях ксенона

Число неподеленных пар и связей	Конфигурация неподеленных пар и связей	Число неподеленных пар	Геометрическая форма молекулы	Пример
4	Тетраэдрическая	2	AX_2E_2, изогнутая	XeO_2[a]
		1	AX_3E, пирамида	XeO_3
		0	AX_4, тетраэдр	XeO_4
5	Тригонально-бипирамидальная	3	AX_2E_3, линейная	XeF_2, $FXeOSO_2F$, KrF_2
		2	AX_3E_2, Т-образная	$XeOF_2$[a]
		1	AX_4E, бисфеноид	XeO_2F_2
		0	AX_5, тригональная бипирамида	XeO_3F_2[a]
6	Октаэдрическая	2	AX_4E_2, плоская квадратная	XeF_4
		1	AX_5E, квадратная пирамида	$XeOF_4$, XeF_5^+, $(XeO_3F^-)_n$
		0	AX_6, октаэдр	XeO_6^{-4}, XeO_2F_4[a]
7	Одношапочный октаэдр	1	AX_6E, искаженный октаэдр	XeF_6

[a] Предполагаемая структура.

личении размера центрального атома и, следовательно, среднего расстояния между облаками связей отталкивание последних будет уменьшаться. Тем самым неподеленной паре предоставляется возможность занять больше места в пространстве; валентные углы при этом будут уменьшаться. Среди молекул, у которых на валентной оболочке центрального атома имеется 5 связывающих и неподеленных пар электронов, такие, как XeF_2, $FXeOSO_2F$ и KrF_2, имеют ожи-

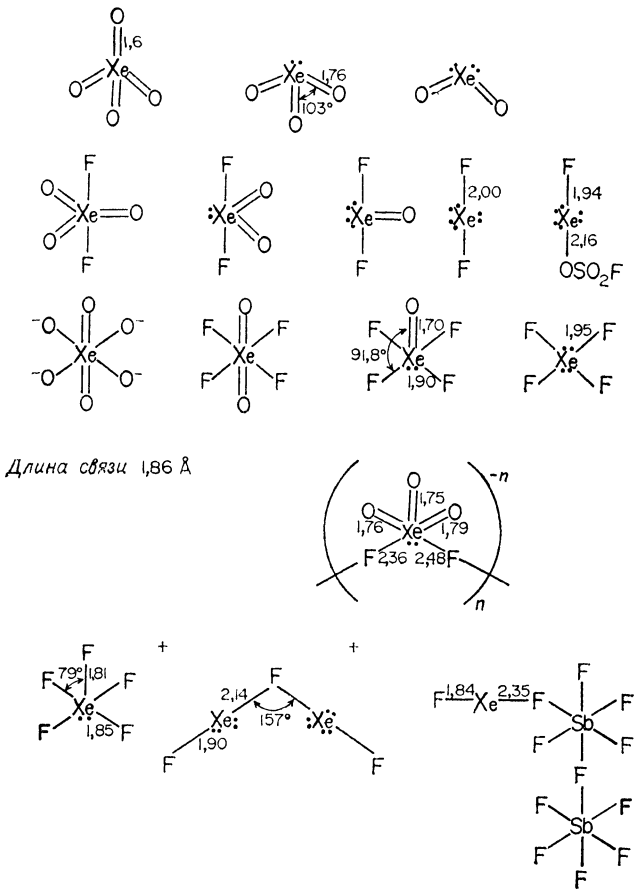


Рис. 7.29. Структура молекул некоторых соединений ксенона.

даемое линейное строение, причем три неподеленные пары занимают экваториальные положения. Для родственных оксифторидов достаточно надежно установлено строение только XeO_2F_2; на основании спектральных данных предложена конфигурация, показанная на рис. 7.29. Оксифториды XeO_3F_2 и $XeOF_2$, по-видимому, должны иметь очень похожее строение с атомами кислорода и неподеленными парами в экваториальных положениях (рис. 7.29). Заметим, что связи Xe—F в XeF_2 являются аксиальными и взаимодействуют с тремя неподеленными парами, находящимися в экваториальных положениях, поэтому их длина может быть необычной и по крайней мере частично указанное взаимодействие служит причиной того, что они длиннее связей в XeF_4.

Установлено, что перксенат-ион XeO_6^{-4} имеет октаэдрическую конфигурацию, а $XeOF_4$ — ожидаемую конфигурацию квадратной пирамиды. В противоположность XeF_5^+, где валентный угол между экваториальными и аксиальной связями составляет только 79°, валентный угол O=Xe—F в $XeOF_4$ немного больше 90°. Это указывает на то, что в этом соединении отталкивание двойной связи Xe=O превосходит отталкивание неподеленной пары. Полимерный анион XeO_3F^- состоит из бесконечных цепей, образованных мостиковыми атомами фтора; вокруг атома ксенона возникает конфигурация квадратной пирамиды, а один из атомов кислорода занимает аксиальное положение (рис. 7.29). Молекула XeO_2F_4 не известна, но если ее удастся получить, то, очевидно, что для нее можно ожидать октаэдрическую конфигурацию с атомами кислорода в *транс*-положении. Очень подробно изучена структура молекулы XeF_4, в которой осуществляется координация типа AX_4E_2 с плоским квадратным расположением лигандов. Длины связей Xe—F намного меньше, чем в молекуле XeF_2. В дополнение к указанной выше причине этого явления можно отметить, что оно соответствует общему правилу, согласно которому с увеличением эффективной электроотрицательности центрального атома длины связей должны уменьшаться.

Достаточно долго обсуждалась структура молекулы XeF_6, но в настоящее время, по-видимому, уже четко установлено, что она не представляет правильный октаэдр.

Отклонение атомов фтора от вершин правильного октаэдра указывает на то, что неподеленная электронная пара занимает положение над центром одной из граней октаэдра, и атомы фтора, расположенные в углах этой грани, вынуждены раздвинуться (рис. 7.30).

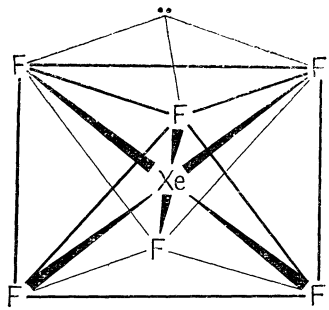


Рис. 7.30. Структура молекулы XeF_6.

Установлено также строение четырех соединений, где фториды ксенона являются катионами. В ионе XeF_5^+ молекулы $XeF_5^+ \cdot PtF_6^-$ осуществляется координация типа AX_5E с ожидаемой конфигурацией квадратной пирамиды. В соответствии с предсказаниями валентный угол между связями, лежащими в основании октаэдра, и аксиальной связью меньше идеального (90°), а связи в основании немного длиннее аксиальной связи вследствие отталкивания неподеленной пары, занимающей шестое положение в октаэдре. В ионе $Xe_2F_3^+$ молекулы $Xe_2F_3 \cdot AsF_6$ вокруг атома ксенона, как и предполагалось, осуществляется линейная конфигурация связей, как в XeF_2, а вокруг центрального атома фтора — угловая. Было показано, что соединение $XeF_2 \cdot 2SbF_5$ состоит из ионов XeF^+ и $Sb_2F_{11}^-$, причем ион XeF^+ довольно прочно связан с $Sb_2F_{11}^-$ мостиковым атомом фтора. Небольшая длина мостиковой связи указывает на ее существенно ковалентный характер, так что это соединение нельзя в полной мере считать ионным. Как и предполагалось, две связи у атома ксенона расположены под углом 180°. Соединение $XeF_4 \cdot 2SbF_5$ имеет ионную структуру $XeF_3^+ \cdot Sb_2F_{11}^-$, а ион XeF_3^+ имеет ожидаемую Т-образную форму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication No. 11, The Chemical Society, London (1958).

Supplement, Special Publication No. 18, The Chemical Society, London (1965).

Коттон Ф., Уилкинсон Дж., Современная неорганическая химия, «Мир», М., 1969.

Gillespie R. J., J. Amer. Chem. Soc., 82, 5978 (1960).

Holloway J. H., Noble Gas Chemistry, Methuen, 1968.

Pauling L., Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell University Press, 1960.

Wells A. F., Structural Inorganic Chemistry, 3rd Ed., Oxford University Press, 1962.

ГЛАВА 8

Переходные элементы

8.1. НЕСВЯЗЫВАЮЩИЕ *d*-ОБОЛОЧКИ

Электронные оболочки атома можно разделить на подоболочки. Одна подоболочка будет включать несколько эквивалентных орбиталей, каждая из которых может содержать два электрона с противоположными спинами. На этих подоболочках могут размещаться 2, 6, 10, 14... электронов,

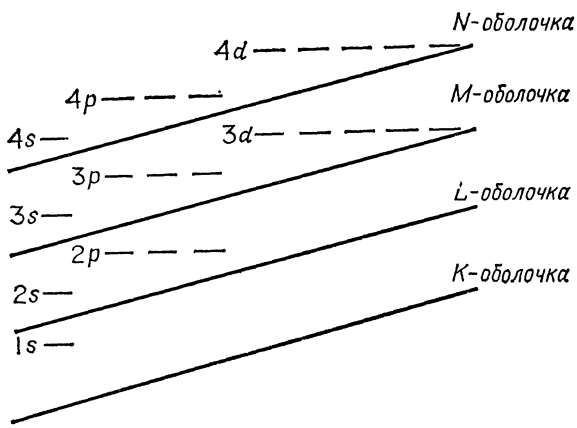


Рис. 8.1. Приближенная диаграмма энергетических уровней для многоэлектронных атомов.

и, следовательно, они состоят из 1, 3, 5, 7... орбиталей, которые названы *s*-, *p*-, *d*-, *f*-... орбиталями соответственно. Таким образом, *K*-оболочка имеет единственную 1*s*-орбиталь, *L*-оболочка состоит из одной 2*s*- и трех 2*p*-орбиталей, *M*-оболочка — из одной 3*s*-, трех 3*p*- и пяти 3*d*-орбиталей и т. д. Все подоболочки в многоатомном атоме имеют раз-

ную энергию, которая увеличивается в ряду $s < p < d < f \ldots$. Это обуславливает возможность перекрывания по энергиям подоболочек различных главных оболочек, как показано на очень приближенной диаграмме энергетических уровней (рис. 8.1). Диаграмма носит качественный характер, так как относительные энергии различных оболочек и подоболочек изменяются при переходе от одного атома к другому с изменением заряда ядра и межэлектронного отталкивания. Важным следствием перекрывания энергетических уровней служит то, что $3d$-орбитали имеют более высокую энергию, чем $4s$-орбиталь, по крайней мере для элементов от калия до никеля. При этом $4s$-орбиталь атома калия содержит один электрон, а атома кальция — два электрона. Затем, начиная со скандия, заполняются $3d$-орбитали, и, наконец, у цинка они полностью заселены (табл. 8.1). Таким образом, эти элементы имеют от 1 до 12

Таблица 8.1

Электронные конфигурации элементов от Z=19 до Z=36

Оболочка	K	L		M			N	
Подоболочка / Элемент	1 s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
K	2	2	6	2	6		1	
Ca	2	2	6	2	6		2	
Sc	2	2	6	2	6	1	2	
Ti	2	2	6	2	6	2	2	
V	2	2	6	2	6	3	2	
Cr	2	2	6	2	6	5	1	
Mn	2	2	6	2	6	5	2	
Fe	2	2	6	2	6	6	2	
Co	2	2	6	2	6	7	2	
Ni	2	2	6	2	6	8	2	
Cu	2	2	6	2	6	10	1	
Zn	2	2	6	2	6	10	2	
Ga	2	2	6	2	6	10	2	1
Ge	2	2	6	2	6	10	2	2
As	2	2	6	2	6	10	2	3
Se	2	2	6	2	6	10	2	4
Br	2	2	6	2	6	10	2	5
Kr	2	2	6	2	6	10	2	6

электронов над атомным остовом типа аргона, криптона или ксенона, но не все валентные электроны участвуют в образовании связей. Часто некоторые d-электроны остаются неиспользованными. Это доказывается тем, что среди соединений этих элементов встречаются соединения с парамагнитными свойствами, что обусловлено присутствием неспаренных d-электронов. Отсюда возникает проблема построения валентной оболочки этих атомов. В случае атомов калия и кальция ясно, что $4s$-электроны лежат над сферически симметричным атомным остовом аргона, состоящим из заполненных $3s$- и $3p$-подоболочек. Для элементов скандия и титана, которые при образовании соединений очень часто используют не только $4s$-, но и $3d$-электроны, $3d$- и $4s$-электроны могут рассматриваться как электроны валентной оболочки, расположенной над завершенным остовом аргона. Однако у атома цинка $3d$-оболочка имеет 10 электронов, и, следовательно, M-оболочка также полностью заселена. При образовании соединений эти $3d$-электроны никогда не используются, поэтому они уже не входят в состав валентной оболочки. Разумно предположить, что любые $3d$-электроны, которые не используются при образовании соединений, занимают внутренний слой валентной оболочки, который может в той или иной степени взаимодействовать с валентными электронами в зависимости от числа электронов в этом внутреннем d-слое, заряда ядра (атомного номера элемента) и числа электронов во внешней части валентной оболочки.

Если d-оболочка симметрична, т. е. пустая (d^0), наполовину заполнена однократно заселенными орбиталями (d^5) или полностью заселена (d^{10}), очевидно, что в этом случае она не оказывает влияния на расположение электронных пар на внешней валентной оболочке. Когда число d-электронов невелико, например от одного до трех, взаимодействие d-оболочки со связывающими электронными парами обычно очень слабое, и любыми нарушениями в расположении поделенных электронных пар можно пренебречь; по крайней мере они слишком малы, чтобы их можно было обнаружить. Если d-оболочка достаточно заполнена (d^7, d^8 и d^9) в общем случае она достаточно сильно взаимодействует со связывающими электронными парами, что отражается на их расположении. Это влияние можно предсказать,

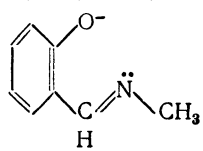
если предположить, что d-оболочка, которая в этих случаях не будет сферически симметричной, имеет приблизительно форму эллипсоида, который может быть или вытянутым, или сплюснутым. Таким образом, стереохимия соединений переходных элементов будет такой же, как у сое-

Таблица 8.2

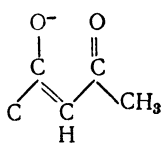
Геометрическая форма молекул, образованных переходными элементами при степенях заполнения d-оболочки центрального атома d^0, d^5 и d^{10}

Координационное число	Форма молекулы	Число d-электронов	Пример
2	Линейная	10	$Ag(NH_3)_2^+$
3	Равносторонний треугольник	5	$Fe[N(SiH_3)_2]_3$
		10	$[Cu(CN)_2^-)_n$
4	Тетраэдр	0	$TiCl_4$
		5	$FeCl_4^-$
		10	$ZnCl_4^{-2}$
5	Тригональная бипирамида	0	$NbCl_5$
		5	$[Mn(Sal—Me)_2]_2$[a]
		10	$Zn(acac)_2H_2O$[б]
6	Октаэдр	0	WF_6
		5	FeF_6^{3-}
		10	$Zn(NH_3)_6^{+2}$

[a] Sal—Me = N-метилсалицилальдиминат;



[б] acac = ацетилацетонат.



динений непереходных элементов, у которых на валентной оболочке нет неподеленных электронов, т. е. линейная для молекул типа AX_2, треугольная для молекул типа AX_3, тетрагональная для молекул типа AX_4, тригонально-бипирамидальная для молекул типа AX_5, октаэдрическая для молекул типа AX_6 и т. д. Эти конфигурации могут быть слегка искажены из-за наличия у центрального атома внутренней *d*-оболочки, которая не имеет сферической симметрии. Как следствие этого переходные элементы проявляют гораздо меньшее разнообразие в строении своих соединений по сравнению с элементами главной подгруппы, так что тетраэдрическая и октаэдрическая конфигурации являются преимущественными. В табл. 8.2 приведены структуры различных молекул в соединениях переходных металлов, которые имеют внутреннюю сферически симметричную *d*-оболочку и у которых, следовательно, не нарушается предсказываемое расположение заданного числа электронных пар вокруг центрального атома.

8.2. ДВА ЗАМЕСТИТЕЛЯ; ЛИНЕЙНЫЕ МОЛЕКУЛЫ ТИПА AX_2

Такая геометрия молекул найдена в соединениях меди, серебра и золота в состоянии окисления +1, цинка и кадмия в состоянии окисления +2 и ртути как в состоянии окисления +1, так и +2. У этих элементов *d*-оболочка содержит 10 электронов, поэтому не следует ожидать искажений такой конфигурации из-за ее несферичности; по крайней мере они пока не обнаружены.

Особенно хорошо известна линейная конфигурация связей у соединений Ag(I), Au(I), Hg(I) и Hg(II). Такая конфигурация обусловлена сравнительно большим размером и малым зарядом внутренних остовов этих элементов, что приводит к слабому электрическому полю на поверхности остова и, следовательно, способствует стремлению минимально ограничить число электронных пар, которые могут удерживаться на валентных оболочках. Более легкие элементы в этих группах — медь, цинк и кадмий — имеют меньшие атомные остовы и более сильные электрические поля, поэтому способны удерживать на своих валентных оболочках большее число электронных пар. Таким образом, они достигают более высоких координационных чисел.

Таблица 8.3

Линейные молекулы типа AX_2

Центральный атом	Соединение
Hg(II)	ClHgCl, BrHgBr, ClHgSCN, CH_3HgCl, CH_3HgBr, CH_3HgCH_3, NCHgCN (171°), HgO (рис. 8.3), $HgNH_2Br$ (рис. 8.3)
Hg(I)	ClHgHgCl, BrHgHgBr, IHgHgI
Ag(I)	$[NCAgCN]^-$, $[H_3NAgNH_3]^+$, $[ClAgCl]^-$, AgCN (рис. 8.3)
Au(I)	$[NCAuCN]^-$, $[ClAuCl]^-$
Zn(II)	CH_3ZnCH_3, $(CO)_4CoZnCo(CO)_4$

Примечание. Валентные углы во всех случаях, кроме указанного в скобках, равны 180°.

Некоторые типичные примеры линейных молекул с центральным атомом указанных элементов приведены в табл. 8.3 и на рис. 8.2 и 8.3. В очень редких случаях, когда валентный угол у атома металла не равен 180°, это, по-

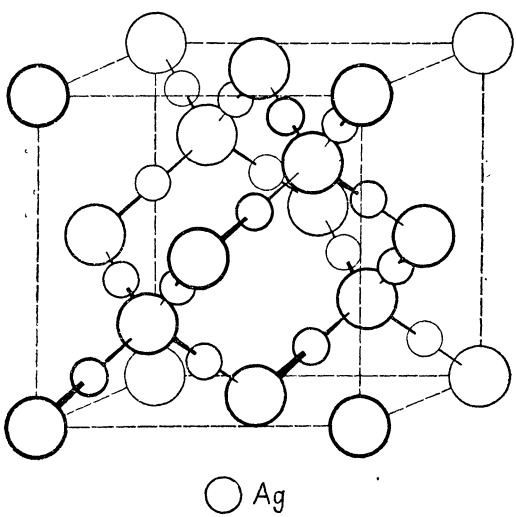


Рис. 8.2. Структура Ag_2O.

видимому, происходит из-за некоторого влияния других атомов, расположенных на больших расстояниях, и может рассматриваться как результат сильного искажения тетраэдрического расположения четырех связей, например в $Hg(CN)_2$. В окиси серебра вокруг каждого атома серебра осуществляется линейная координация двух лигандов, а вокруг атома кислорода — тетраэдрическая (рис. 8.2). Кристаллы HgO, $HgNH_2Br$ и AgCN построены из бесконечных цепей (рис. 8.3).

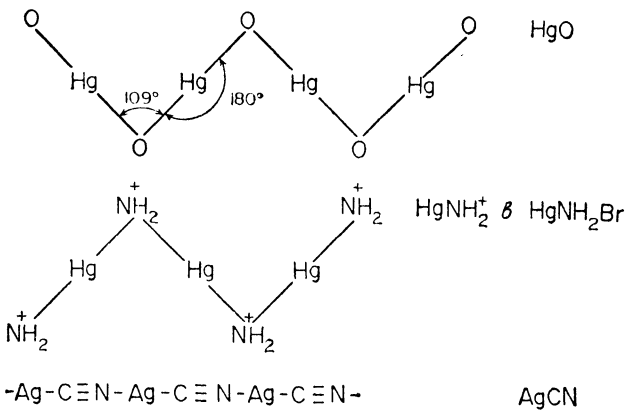


Рис. 8.3. Структура некоторых полимерных молекул с линейной координацией двух лигандов.

8.3. ТРИ ЗАМЕСТИТЕЛЯ; ПЛОСКИЕ МОЛЕКУЛЫ ТИПА AX_3 ТРЕУГОЛЬНОЙ ФОРМЫ

Эта конфигурация не является типичной, и, по-видимому, есть только два точно установленных примера. Цианид меди(II) имеет структуру спиральной цепи, которая показана на рис. 8.4. Ожидаемые значения валентных углов при атоме меди (120°) не осуществляются, так как связь Cu—N длиннее и слабее, чем связь Cu—C. Плоская тригональная конфигурация в этом случае не должна искажаться под влиянием несвязывающей *d*-оболочки, содержащей 9 электронов, поскольку последняя имеет форму вытянутого эллипсоида с круговым сечением в плоскости молекулы.

Молекула $Fe[N(SiH_3)_2]_3$, у которой несвязывающая *d*-оболочка содержит 5 электронов, имеет ожидаемую плоскую тригональную структуру.

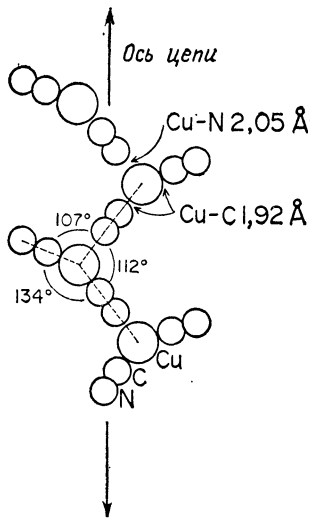


Рис. 8.4. Структура цианида меди(II) $Cu(CN)_2$. Молекулы образуют бесконечную полимерную цепь.

8.4. ЧЕТЫРЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ; ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ ТИПА AX_4

Это типичная конфигурация для соединений переходных элементов и осуществляется, когда симметричные *d*-оболочки не заселены или содержат 5 или 10 электронов, а также в случае некоторых *d*-оболочек, не имеющих сферической симметрии.

В табл. 8.4 приведены некоторые примеры тетраэдрических молекул. Вообще тетраэдрическая координация четырех лигандов наиболее обычна для оксосоединений, комплексов и для некоторых переходных элементов в низких состояниях окисления, когда небольшой заряд атомного остова приводит к ограничению числа электронных пар, удерживаемых на валентной оболочке. Галогениды меди

Таблица 8.4

Тетраэдрические молекулы типа AX_4

Степень заполнения *d*-оболочки	Соединение
d^0	$TiCl_4$, $ZrCl_4$, $VOCl_3$, CrO_2F_2, CrO_2Cl_2, CrO_3Cl^-, CrO_4^{-2}, OsO_4, OsO_3N^-, MnO_4^-, MoO_2Cl_2, MnO_3F
d^1	VCl_4, RuO_4^-
d^2	VCl_4^-, RuO_4^{-2}
d^5	$MnCl_4^-$, $FeCl_4^-$
d^6	$FeCl_4^{-2}$
d^7	$CoCl_4^{-2}$, $Co(NH_3)_4^{+2}$
d^8	$NiCl_4^{-2}$, $NiCl_2[P(C_6N_5)_3]_2$
d^{10}	$Cu(CN)_4^{-3}$, $Cu\left(SC\begin{smallmatrix}NH_2\\CH_3\end{smallmatrix}\right)_4^+ Cl^-$, $ZnCl_4^{-2}$, $Zn(CN)_4^{-2}$, $CdBr_4^{-2}$, $Hg(SCN)_4^{-2}$

и иодид серебра имеют структуру цинковой обманки с тетраэдрической координацией лигандов как вокруг атома меди или серебра, так и вокруг атома галогена. Структура иона $CuCl_3^{-2}$ представляет бесконечную цепь тетраэдров $CuCl_4$, соединенных мостиковыми атомами хлора (рис. 8.5).

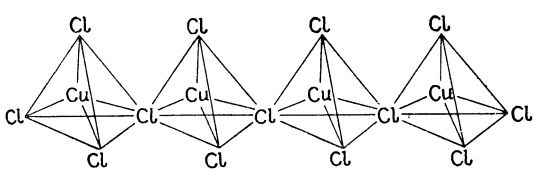


Рис. 8.5. Структура иона $(CuCl_3)_n^{-2n}$.

В твердом состоянии HgI_2 имеет плоскую структуру бесконечной решетки, состоящую из квадратных фрагментов HgI_4 с общими углами (рис. 8.6).

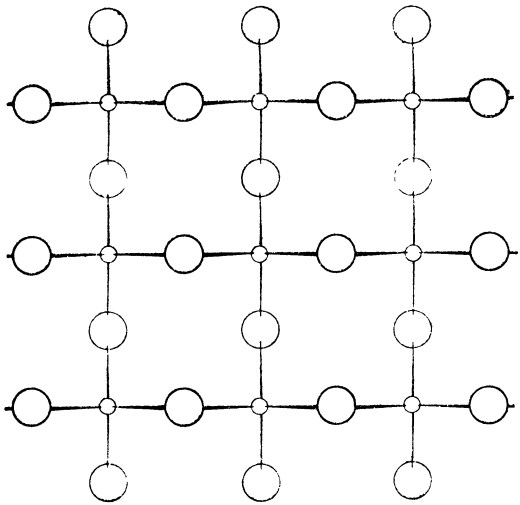


Рис. 8.6. Структура HgI_2.

8.5. ШЕСТЬ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ; ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ ТИПА AX_6

Это наиболее распространенное координационное число и конфигурация молекул в соединениях переходных элементов. Эти элементы обычно могут удерживать на своей валентной оболочке 6 электронных пар, поскольку для большинства переходных металлов заряд центрального остова по меньшей мере равен +3 и остов для этого достаточно велик. Поэтому октаэдрическая координация шести лигандов является чрезвычайно распространенной. В табл. 8.5 приведены некоторые примеры простых октаэдрических молекул.

Очень интересна ячеистая структура $Ti(OC_2H_5)_4$ с октаэдрической координацией шести лигандов вокруг каждого атома титана (рис. 8.7). Структура димерной моле-

Таблица 8.5

Октаэдрические молекулы типа AX_6

Степень заполнения *d*-оболочки	Соединение
d^0	$TiCl_6^{-2}$, TiF_6^{-2}, TaF_6^{-2}, $NbCl_6^{-}$, $NbCl_5 \cdot POCl_3$, MoF_6, WF_6, WCl_6, $MoO_2Cl_4^{-2}$
d^1	TiF_6^{-3}, VCl_6^{-2}
d^2	VF_6^{-3}, $V(NH_3)_6^{+3}$, CrF_6^{-2}, OsF_6, $ReOCl_3[P(C_2H_5)_2\ C_6H_5]_2$
d^3	$Cr(NH_3)_6^{+3}$, $Cr(CN)_6^{-3}$, $MnCl_6^{-2}$, $[Re_2OCl_{10}]^{-4}$, IrF_6
d^4	$[Mn(C_2O_4)_3]^{-3}$, PtF_6, $[Ru_2OCl_{10}]^{-4}$
d^5	$Mn(H_2O)_6^{+2}$, $Mn(SCN)_6^{-4}$, $Fe(C_2O_4)_3^{-3}$, $(CoF_6)^{-2}$
d^6	$Fe(H_2O)_6^{+2}$, $Fe(CN)_6^{-4}$, $Cr(CN)_6^{-3}$, NiF_6^{-2}, $Co(NH_3)_6^{+3}$, $Pt(NH_3)_4Cl_2^{+2}$, $PtCl_6^{-2}$, $PdCl_6^{-2}$
d^7	$Co(NH_3)_6^{+2}$, $Co(NO_2)_6^{-4}$
d^8	$Ni(NH_3)_4(NO_2)_2$, $Nipy_4Cl_2$
d^{10}	$Zn(NH_3)_6^{+2}$

кулы $TiCl_4 \cdot POCl_3$ (рис. 8.8) также характеризуется октаэдрической координацией лигандов вокруг атома титана. Подобную структуру имеет $NbOCl_3$, причем атомы кислорода образуют мостики между плоскими фрагментами Nb_2Cl_6, также содержащими мостиковые атомы хлора (рис. 8.9). Октаэдрическая координация лигандов вокруг каждого атома металла осуществляется также в тетрамерных фторидах NbF_5, TaF_5, MoF_5 (d^1), RuF_5(d^3) и OsF_5(d^3) (рис. 8.10). $NbBr_5$, $TaCl_5$ и $MoCl_5$(d^1) существуют в виде димерных молекул с мостиковыми атомами хлора, координационное число атома металла также равно 6 (рис. 8.11). Следует отметить,

что отклонение от конфигурации правильного октаэдра вокруг атомов металла связано с наличием мостиковых связей, которые более полярны, чем немостиковые, и, следовательно, отталкивают слабее. Полярность мостиковых связей возрастает в результате того, что мостиковые атомы галогена формально несут положительный заряд, который увеличивает их эффективную электроотрицательность.

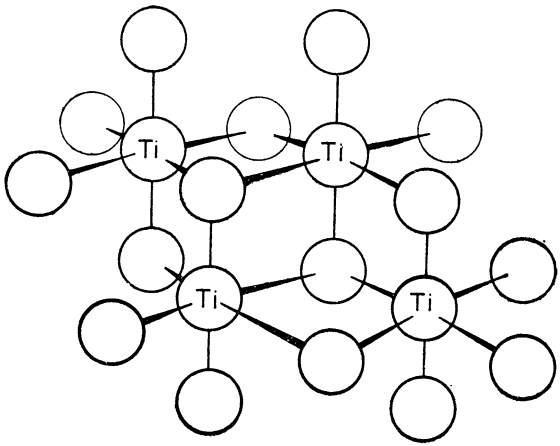


Рис. 8.7. Структура $Ti(OC_2H_5)_4$. Показаны только атомы Ti и O.

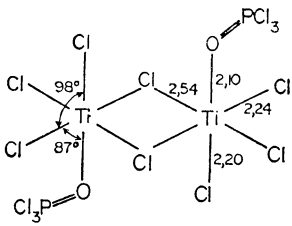


Рис. 8.8. Структура $(TiCl_4 \cdot POCl_3)_2$.

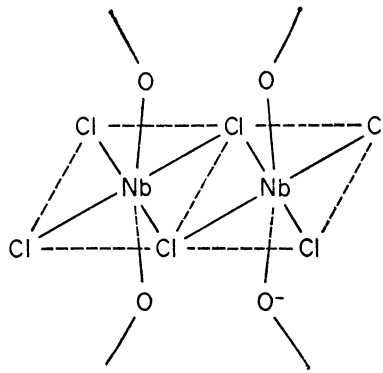


Рис. 8.9. Структура кристалла $NbOCl_3$.

Отклонение валентных углов от 90° в $POCl_3$ объясняется тем, что атомы кислорода имеют значительно более высокую электроотрицательность, чем атомы хлора. В рутиле (TiO_2) вокруг атома титана осуществляется октаэдрическая координация лигандов, а вокруг атомов кислорода — плоская тригональная (рис. 8.12). Трехокись рения $ReO_3(d^1)$

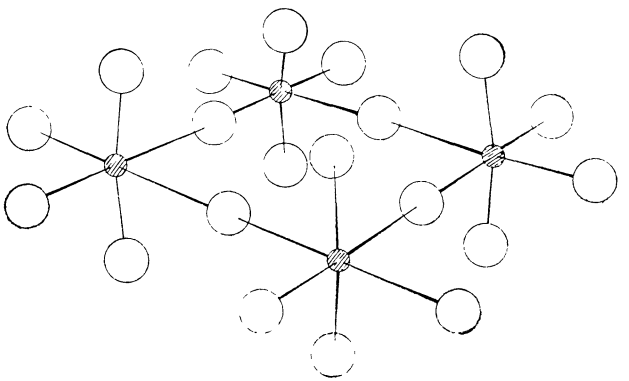


Рис. 8.10. Структуры тетрамерных фторидов NbF_5, TaF_5, $MoF_5(d^1)$ и RuF_5 (d^3), OsF_5 (d^3) (с некоторым искажением).

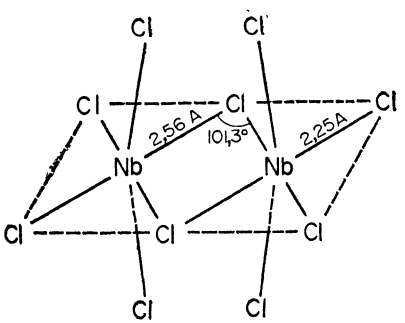


Рис. 8.11. Структура димера $NbCl_5$. Показано искажение октаэдра.

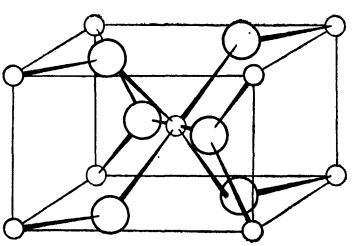


Рис. 8.12. Структура TiO_2.

имеет структуру бесконечной решетки с октаэдрической координацией лигандов вокруг атома рения. Такая же структура у $MoF_3(d^3)$, $TaF_5(d^2)$ и $NbF_3(d^2)$ (рис. 8.13).

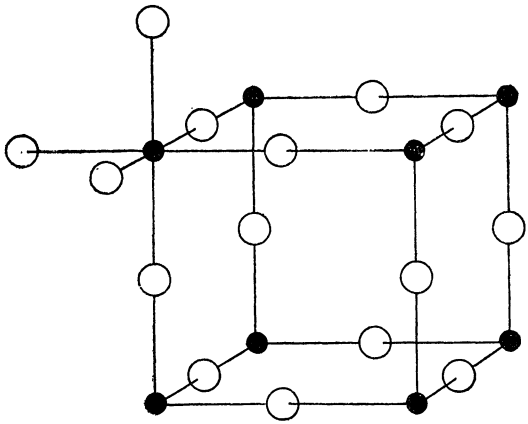


Рис. 8.13. Структура ReO_3. Каждый атом металла расположен в центре октаэдра из атомов кислорода.

8.6. ШЕСТЬ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ; ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ КОНФИГУРАЦИЯ МОЛЕКУЛ ТИПА AX_6

Вытянутая эллипсоидальная *d*-оболочка приводит к тетрагональному искажению конфигурации октаэдрических комплексов, при котором два аксиальных лиганда расположены на большем расстоянии от центрального атома, чем четыре экваториальных лиганда (рис. 8.14). В предельном случае эти два аксиальных лиганда могут вообще отсутствовать, что приводит к плоской квадратной конфигурации молекул типа AX_4. Тетрагональное искажение октаэдрической конфигурации обнаружено в соединениях элементов, у которых несвязывающие *d*-оболочки заполнены 4 или 9 электронами (табл. 8.6). Следует отметить, что все такие соединения имеют структуру трехмерной бесконечной решетки. Так, в $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ плоские квадратные фрагменты $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ соединены друг с другом мостиковыми атомами хлора, и вокруг атомов меди получается искажен-

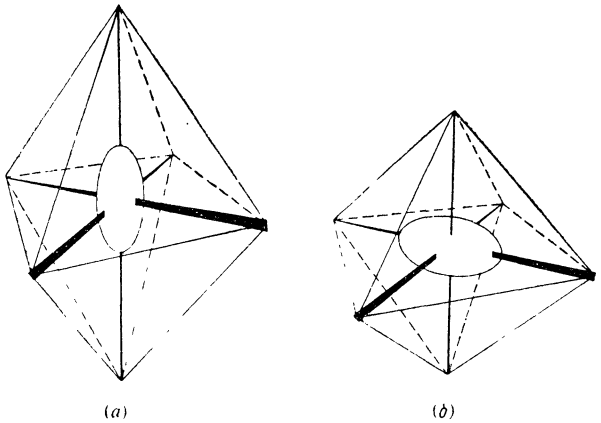


Рис. 8.14. Тетрагональное искажение октаэдрического комплекса под влиянием несферической (эллипсоидальной) *d*-оболочки.
а — вытянутая *d*-оболочка; *б* — сплюснутая *d*-оболочка.

Таблица 8.6

Тетрагонально искаженные октаэдрические молекулы типа AX_6

Степень заполнения *d*-оболочки	Соединение	Структура	Длина связей, Å	
			экваториальная	аксиальная
		Вытянутые октаэдры		
d^4	CrF_2	Искаженная структура типа рутила[a]	2,00	2,43
d^4	CrS		2,45	2,88
d^4	$CrCl_2$		2,39	2,90
d^9	CuF_2	Искаженная структура типа рутила[a]	1,93	2,27
d^9	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Рис. 8.15	2,28	2,95
d^9	$CuF_2 \cdot 2H_2O$	Рис. 8.15	1,89	2,47
d^9	$Cu(NH_3)_2Br_2$	Рис. 8.16	2,54	3,08
d^9	$CuCl_2$	Рис. 8.16	2,30	2,95
d^9	$CuBr_2$		2,40	3,18
		Сплюснутые октаэдры		
d^4	$KCrF_3$		2,14	2,00
d^9	$KCuF_3$		2,07	1,96
d^9	K_2CuF_4			

[a] Структуру рутила см. на рис. 8.12.

ная октаэдрическая конфигурация (рис. 8.15). В $CuCl_2$, например, имеются бесконечные цепи, образованные плоскими квадратными фрагментами $CuCl_4$ с общими сторонами

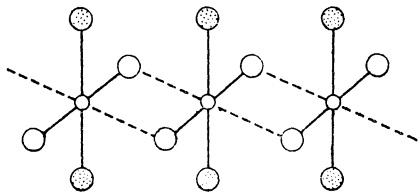


Рис. 8.15. Структура $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

квадратов, но цепи располагаются так, что два атома хлора из других цепей достраивают конфигурацию вокруг атома меди до искаженного октаэдра (рис. 8.16).

Если несвязывающая *d*-оболочка имеет форму сплюснутого эллипсоида, тетрагональное искажение октаэдра проявляется в том, что два аксиальных лиганда располагаются на более коротких расстояниях от центрального атома, чем четыре экваториальных лиганда (рис. 8.16). Известно лишь несколько примеров структур такого типа, в том числе $KCrF_3$, $KCuF_3$ и K_2CuF_4 (табл. 8.6). В каждом из этих соединений вокруг катиона металла осуществляется тетрагонально искаженная октаэдрическая конфигурация, причем четыре межатомных расстояния в экваториальной плоскости длиннее двух других (в аксиальном направлении).

8.7. ЧЕТЫРЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ; ПЛОСКАЯ КВАДРАТНАЯ КОНФИГУРАЦИЯ МОЛЕКУЛ ТИПА AX_4

Плоская квадратная конфигурация возникает при взаимодействии вытянутой эллипсоидальной несвязывающей *d*-оболочки с валентной оболочкой. Она может рассматриваться как предельный случай искажения октаэдрического комплекса, в котором аксиальные лиганды вытолкнуты несвязывающей *d*-оболочкой на очень большое расстояние, или как результат нарушения тетраэдрической конфигурации четырех электронных пар валентной оболочки,

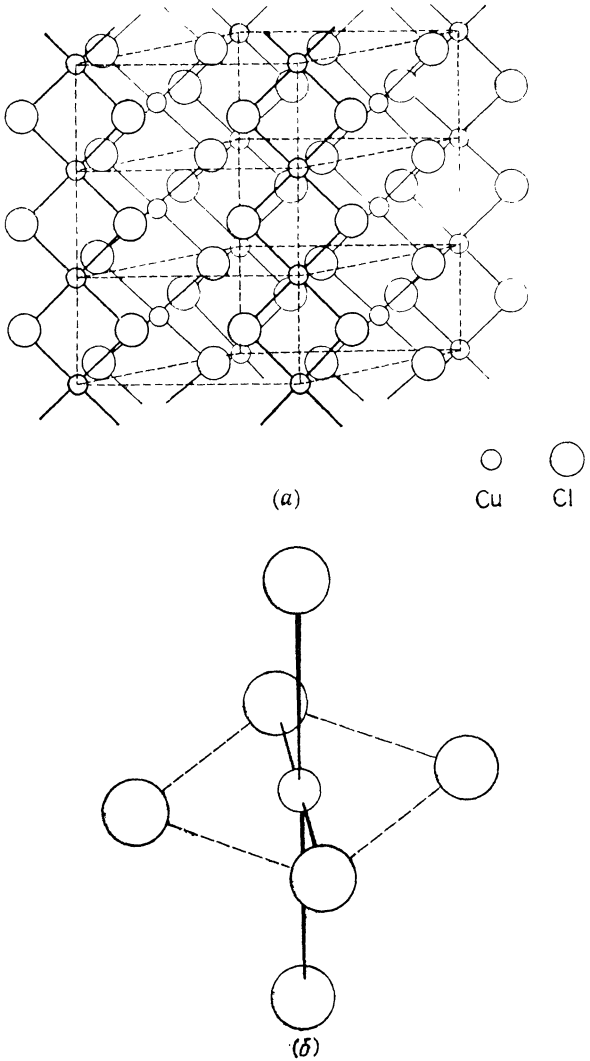


Рис. 8.16.

а — структура $CuCl_2$; *б* — конфигурация лигандов вокруг атома Cu в $CuCl_2$.

при котором они, отталкиваясь, удаляются от оси второго порядка тетраэдра*, достигая плоского квадратного расположения (рис. 8.17).

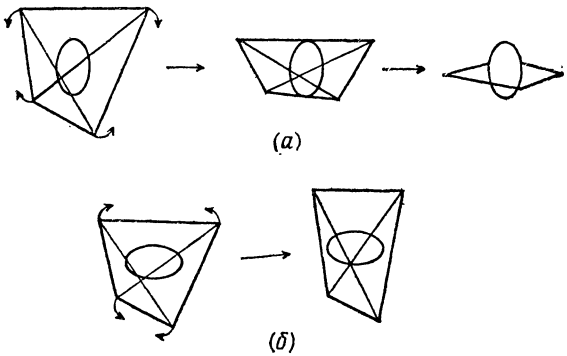


Рис. 8.17. Искажение тетраэдрической конфигурации расположения четырех электронных пар валентной оболочки под влиянием эллипсоидальной d-оболочки.
а — вытянутая d-оболочка; *б* — сплюснутая d-оболочка.

Если искажение мало, следует ожидать конфигурацию несколько сплюснутого тетраэдра. Напротив, если d-оболочка имеет форму сплюснутого эллипсоида, то тетраэдр станет вытянутым (рис. 8.17).

Среди соединений Ni(II) (d^8), Pt(II)(d^8) и Pd(II)(d^8) имеется много примеров плоской квадратной конфигурации молекул. В табл. 8.7 приведены некоторые из них.

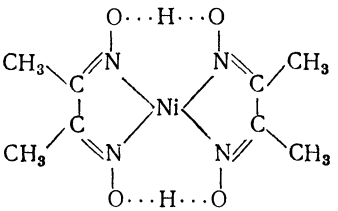
Единственный известный пример промежуточной конфигурации между тетраэдрической, обусловленной взаимодействием между четырьмя связывающими парами электронов, и плоской квадратной, определяемой сильным взаимодействием с эллипсоидальной d-оболочкой, — ион $CuCl_4^{-2}$, который имеет структуру неправильного тетраэдра с валентными углами 120 и 104°.

---

* При этом может быть выбрана любая из трех эквивалентных осей второго порядка в тетраэдре. — *Прим. ред.*

Таблица 8.7

Плоские квадратные молекулы типа AX_4

Ni(II)	$Ni(CN)_4^{-2}$  *бис*-(Диметилглиоксимато)никель(II) $[Ni(DMG)_2]$
Pd(II)	$PdCl_4^{-2}$, $Pd(NH_3)_4^{+2}$, $Pd(NH_3)_2Cl_2$
Pt(II)	$Pt(NH_3)_4^{+2}$, $Pt(NO_2)_4^{-2}$, $Pt(NH_3)_2Cl_2$, $PtCl_4^{-2}$, $Pt(CN)_4^{-2}$, $[P(C_2H_5)_3]_2PtCl_2$, $[P(C_2H_5)_3]_2PtHBr$

8.8. ПЯТЬ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ; МОЛЕКУЛЫ ТИПА AX_5, ИМЕЮЩИЕ КОНФИГУРАЦИИ ТРИГОНАЛЬНОЙ БИПИРАМИДЫ И ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ПИРАМИДЫ

Если несвязывающая *d*-оболочка не заселена или имеет 5 или 10 электронов, по-видимому, конфигурация расположения лигандов будет представлять правильную тригональную бипирамиду, в которой аксиальные связи длиннее экваториальных. В табл. 8.8 приведены некоторые примеры соединений такого строения. Данные для галогенидов ниобия и тантала недостаточно точны, чтобы выявить различие в длинах аксиальных и экваториальных связей.

В ионе $CdCl_5^{-3}$ не обнаружено предсказываемого различия в длинах аксиальных и экваториальных связей, равных 2,53 и 2,56 Å соответственно. Действительно, если придавать значение наблюдаемой разнице, то оказывается, что она имеет противоположный знак. Другие соединения являются или хелатными комплексами, или имеют мостики из лигандов, поэтому на их длины связей влияет много факторов.

Таблица 8.8

Тригонально-бипирамидальные молекулы типа AX_5, образованные переходными элементами при степенях заполнения *d*-оболочки центрального атома d^0, d^5 и d^{10}

Степень заполнения *d*-оболочки	Соединение
d^0	$NbCl_5$, $NbBr_5$, $TaCl_5$, $TaBr_5$, $KVO_3 \cdot H_2O$, V_2O_5
d^5	$[Mn(Sal—Me)_2]_2$
d^{10}	$\left[CdCl_5^{-3}\right]_2$, $Zn(acac)_2H_2O$, $[Zn(Sal—Me)_2]_2$

В кристаллах $KVO_3 \cdot H_2O$ атом ванадия окружен пятью атомами кислорода, которые образуют искаженную тригональную бипирамиду. Каждая тригональная бипирамида

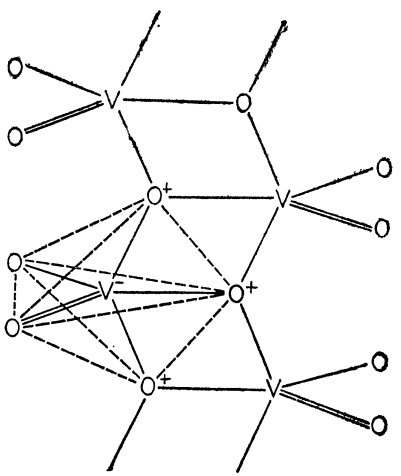


Рис. 8.18. Структура $KVO_3 \cdot H_2O$.

имеет общие ребра с соседними тригональными бипирамидами, образуя бесконечную цепь, как показано на рис. 8.18. Если принять, что все связи ковалентны, то атомы будут

иметь формальные заряды, приведенные на рисунке. Длины двух связей V—O равны 1,63 Å, тогда как длины остальных трех связей лежат в интервале 1,93—1,99 Å. Эти три более длинные связи направлены к атомам кислорода, которые имеют формально положительный заряд и образуют каждый по три связи с атомами ванадия, являющиеся существенно одинарными. Две короткие связи направлены к атомам кислорода, которые не образуют связей

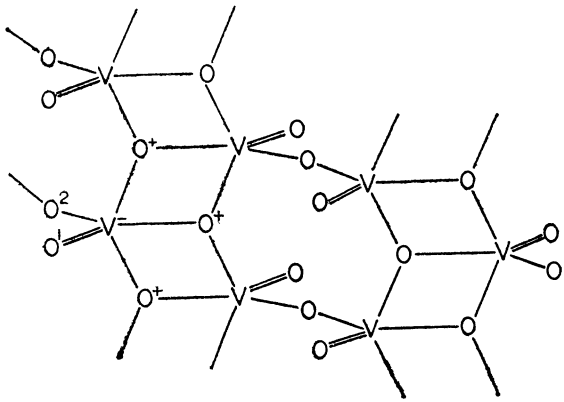
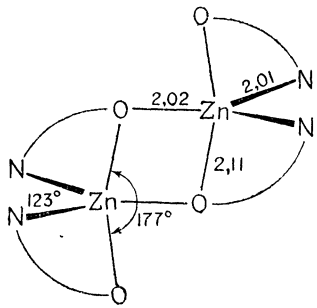


Рис. 8.19. Структура V_2O_5.

с другими атомами ванадия. Разумно предположить, что они имеют некоторую двоесвязанность, на что указывает их длина. Две кратные связи и вызывают наблюдаемые искажения тригональной бипирамиды, уменьшая углы между одинарными связями от ожидаемого значения 90 до 74°. Это тем более понятно, если учесть, что одинарные связи направлены к чрезвычайно электроотрицательным атомам O^+, которые оттягивают связывающие электронные пары от атомов ванадия, ослабляя их взаимное отталкивание.

Структура V_2O_5 (рис. 8.19) подобна структуре иона $(VO_3^-)_n$. Она содержит такую же бесконечную цепь из тригональных бипирамид с общими ребрами, но эти цепи соединены друг с другом через атомы кислорода, расположенные в вершинах. Таким образом, образуется трехмерный комплекс и в окружении атома ванадия имеется три раз-

личных типа атомов кислорода. Атом O^1 связан только с одним атомом ванадия, и связь VO^1, длина которой равна 1,54 Å, является в сущности двойной. Длина этой связи близка к межатомному расстоянию VO в молекуле $VOCl_3$. Атом кислорода O^2 присоединен к двум атомам ванадия связями, относительно которых разумно предположить,



Лиганд:

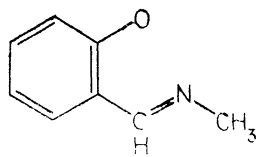


Рис. 8.20. Строение комплекса N-метилсалицилальдимина с цинком(II).

что они имеют некоторую двоесвязанность. Их длина равна 1,77 Å, а валентные углы при атоме кислорода составляют 125°, что также указывает на то, что эти связи в некоторой степени двойные. Три другие связи имеют длину 1,85—2,02 Å и могут считаться одинарными связями с очень электроотрицательными атомами O^{+}. Димерные комплексы марганца(II), цинка(II) и кобальта(II) с N-метилсалицилальдимином изоморфны и изоструктурны. Было показано, что комплекс цинка существует в виде димерных молекул (рис. 8.20), в которых вокруг каждого атома цинка образуется конфигурация слегка искаженной тригональной бипирамиды. Как и следовало ожидать, длина аксиальных

связей металл—кислород больше экваториальных, а угол между экваториальными связями составляет приблизительно 120°.

По-видимому, единственным, известным исключением из правила, согласно которому пять лигандов в соединениях переходных элементов, имеющих сферические *d*-

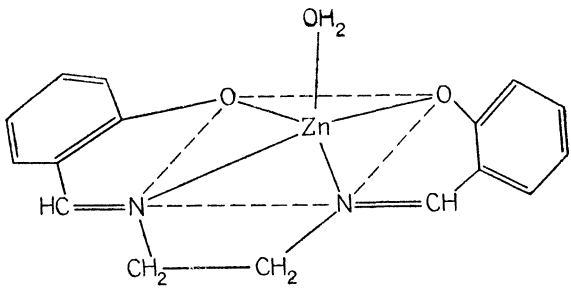


Рис. 8.21. Моногидрат N,N″-дисалицилиденэтилендиаминцинка.

оболочки, должны образовывать структуру типа тригональной бипирамиды, служит моногидрат N,N″-дисалицилиденэтилендиаминцинка, конфигурация которого соответствует тетрагональной пирамиде. При этом атом цинка расположен на расстоянии 0,34 Å над основанием квадратной пирамиды, а молекула воды — в аксиальном положении относительно атома цинка на расстоянии 2,13 Å, тогда как другие связи металл—кислород имеют длину 1,94 Å (рис. 8.21). Как показывает рисунок, такая конфигурация обусловлена, очевидно, тем, что четыре координируемые группы тетрадентатного лиганда не могут одновременно располагаться в четырех вершинах тригональной бипирамиды. Как и во всех молекулах со структурой тетрагональной пирамиды, в которых отсутствует неподеленная пара электронов, занимающая шестую вершину октаэдра, атом металла расположен над плоскостью основания. В идеальном случае валентный угол между аксиальным лигандом и лигандами, лежащими в основании, составляет примерно 100°. Как видно из рис. 8.22, взаимодействие между вытянутой эллипсоидальной *d*-оболочкой и валентной обо-

лочкой будет заставлять электронные пары последней избегать вершин эллипсоида, и, следовательно, конфигурация тригональной бипирамиды будет менее устойчива по

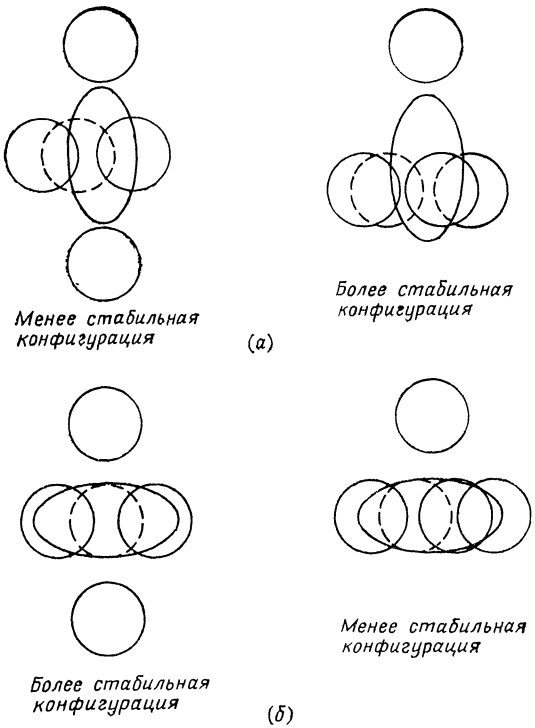


Рис. 8.22. Влияние несферической (эллипсоидальной) d-оболочки на конфигурацию расположения 5 электронных пар валентной оболочки.

а — вытянутая d-оболочка; *б* — сплюснутая d-оболочка.

сравнению с квадратной пирамидой, у которой в таком положении находится только одна электронная пара. Таким образом, если валентная оболочка сильно взаимодействует с d-оболочкой, в случае 5 электронных пар предпочтительна конфигурация квадратной пирамиды, а не тригональная бипирамида. Дополнительное отталкивание d-

оболочкой аксиальной электронной пары в квадратной пирамиде будет приводить к тому, что аксиальная связь окажется длиннее, чем экваториальные. Однако влияние сплюснутой эллипсоидальной d-оболочки должно было бы еще сильнее стабилизовать конфигурацию тригональной бипирамиды по сравнению с квадратной пирамидой. При

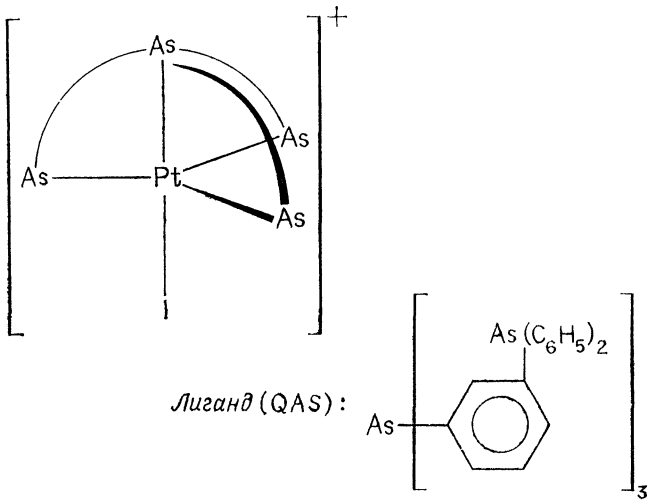


Рис. 8.23. Строение иона $Pt(QAS)I^+$ [QAS= *трис*-(*о*-дифениларсинофенил)арсин].

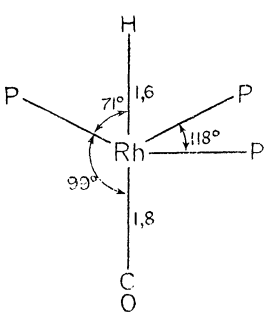
этом следовало бы ожидать уменьшения разницы в длинах аксиальных и экваториальных связей, так что она могла бы стать очень небольшой или даже изменить знак по отношению к наблюдаемому для элементов главной подгруппы. К сожалению, неясно, какие факторы определяют вытянутую или сплюснутую форму d-оболочки. Однако можно предсказать, что в конфигурации квадратной пирамиды аксиальная связь будет, скорее всего, длиннее, чем экваториальные, а если найдена конфигурация тригональной бипирамиды, то между длинами аксиальных и экваториальных связей может быть только очень небольшое различие. Более того, аксиальные связи могут быть для этой конфигурации даже короче экваториальных.

Таблица 8.9

Тригонально-бипирамидальные молекулы, образованные переходными элементами при неполностью заселенной (несферической) внутренней *d*-оболочке центрального атома

Соединение	Степень заполнения *d*-оболочки	Структура	Длина связей, Å	
			аксиальная	экваториальная
$[Co(Sal—Me)_2]_2$	d^7	Рис. 8.19		
$[Pt(QAS)I]^+$	d^8	Рис. 8.23		
$Pt(SnCl_3)_5^{-3}$	d^8		2,54	2,54
$Co(CNCH_3)_5^+$	d^8		1,87	1,87
$RhH(CO)[P(C_6H_5)_3]_3$	d^8	Рис. 8.24		
$CuCl_5^{-3}$	d^9		2,30	2,39
$[Cu(bipy)_2I]^+$	d^9		2,20	2,02

В табл. 8.9 приведены примеры соединений с пятью лигандами и несферической *d*-оболочкой центрального атома, для которых установлена структура тригональной бипирамиды. Для ионов $Pt(SnCl_3)_5^{-3}$ и $Co(CNCH_3)_5^+$ можно, по-видимому, пренебречь разницей в длинах аксиальных и экваториальных связей, а в случае $CuCl_5^{-3}$ аксиальные связи, вероятно, немного короче экваториальных. В трифенилфосфиновом комплексе карбонилгидрида родия (рис. 8.24) фосфиновые лиганды находятся в экваториальных положениях, но несколько сдвинуты к атому водорода, что согласуется с высказанным выше постулатом, согласно которому связывающая электронная пара



Лиганд $P{:}P(C_6H_5)_3$

Рис. 8.24. *трис*-(Трифенилфосфин)карбонилгидрид родия.

связи X—H занимает меньше места, чем другие связывающие пары при том же центральном атоме. Для комплекса кобальта(II) с N-метилсалицилальдимином установлена такая же структура, как и для соответствующего комплекса цинка (рис. 8.20).

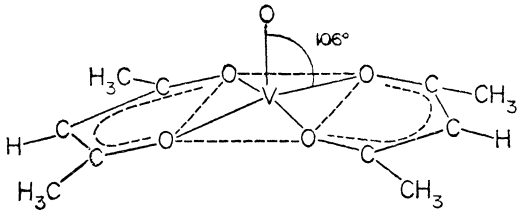
В табл. 8.10 приведены примеры молекул с пятью лиган-

Таблица 8.10

Молекулы типа квадратной пирамиды, образованные переходными элементами при неполностью заселенной (несферической) *d*-оболочке центрального атома

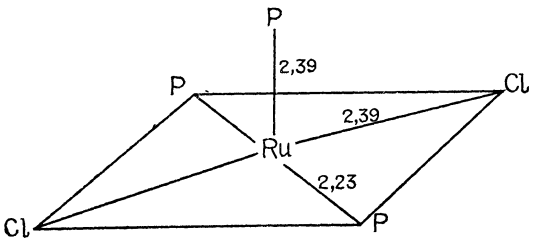
Соединение	Степень заполнения *d*-оболочки	Длина связей, Å		Расстояние от основания квадратной пирамиды до атома металла	№№ рисунков
		аксиальная	экваториальная		
$VO(acac)_2$	d^1	1,56	1,97		8.25
$RuCl_2[P(C_6H_5)_3]_3$	d^6	2,39	2,23		8.26
$PdBr_2[P(C_6H_5)_3]_3$	d^8	2,93	2,52		8.27
$TriarsNiBr_2$	d^8	2,69	2,37		8.28
$Ni(DEAS)_2$	d^8	1,93	2,04	0,36	8.29
$Cu(DMG)_2$	d^9	2,43	1,94		8.30
$Cu[S_2CN(CH_3)_3]_2$	d^9	2,71	2,32	0,4	8.31
$Cu(salicyl\text{-}en)_2$	d^9	2,41	2,01		8.32
$IrCl(CO)(SO_2)[P(C_6H_5)_3]_2$	d^8			0,21	8.33

дами и несферической *d*-оболочкой центрального атома, для которых установлена конфигурация тетрагональной пирамиды. Почти во всех случаях атом металла расположен на значительном расстоянии от основания пирамиды, и аксиальная связь длиннее, чем связи, лежащие в основании пирамиды. Исключения представляют комплексы $Ni(DEAS)_2$, у которого аксиальная связь немного короче связей, лежащих в основании, что пока трудно объяснить, и *бис*-(ацетилацетонато)оксованадий(IV) с очень короткой аксиальной связью. Хотя *d*-оболочка в последнем случае содержит всего лишь один электрон, это не должно было бы вызвать сколь-нибудь заметного искажения конфигура-

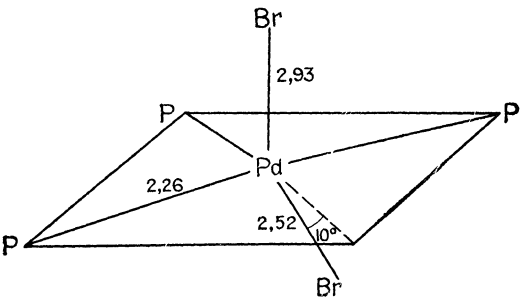


Р и с. 8.25. *бис*-(Ацетилацетонато)оксованадий(IV).

V — O(акс.) 1,56 Å; V — O(экв.) 1,97 Å.



Р и с. 8.26. Дихлоро-*трис*-(трифенилфосфин)рутений(II).



Р и с. 8.27. Дибромо-*трис*-(трифенилфосфин)палладий(II).

ции правильной тригональной бипирамиды, характеризующей расположение связывающих электронных пар. Короткая связь VO является, однако, кратной связью, порядок которой по меньшей мере равен 2. В тригональной бипирамиде такая связь всегда должна занимать экваториальное положение, что приводит к искажению тригональной би-

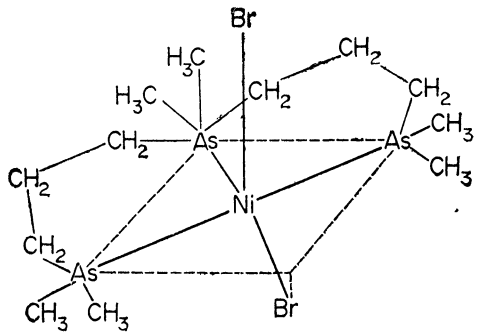


Рис. 8.28. Комплекс дибромида никеля с триарсином (Triars $NiBr_2$).

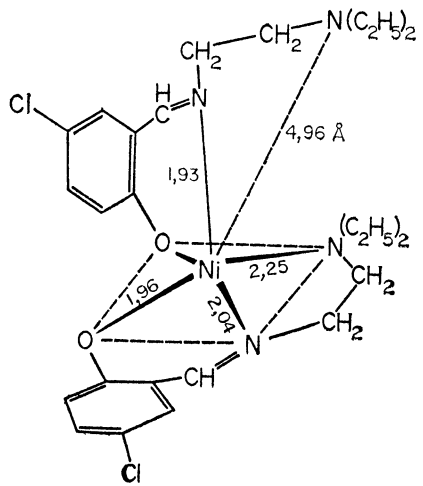


Рис. 8.29. Комплекс Ni(II) с N-β-диэтиламинэтил-5-хлорсалицилальдимином состава 1 : 2 [Ni(DEAS)$_2$].

пирамиды до образования тетрагональной пирамиды (ср. с. SOF_4, стр. 191). По-видимому, в данном случае происходит сильное искажение такого типа. Кроме того, единственный *d*-электрон может занимать, по крайней мере частично, вакантное шестое положение в октаэдре. Очень интересно расположение SO_2-группы в комплексе $Cl(CO)(SO_2)Ir[P(C_6H_5)_3]_2$, так как оно наглядно демонстри-

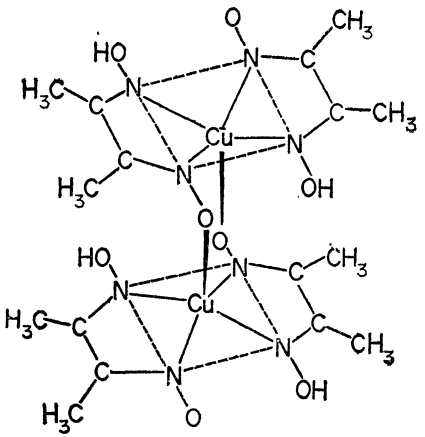


Рис. 8.30. *бис*-(Диметилглиоксимато)медь(II) $[Cu(DMG)_2]$.

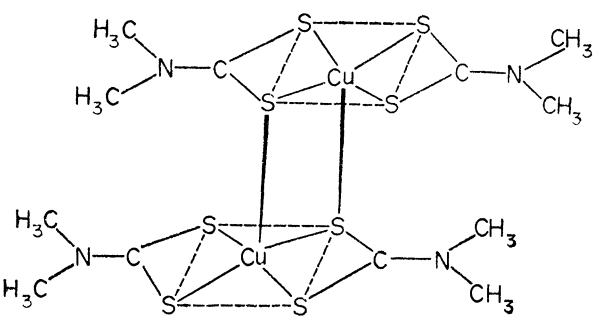


Рис. 8.31. *бис*-(Дитиокарбамато)медь(II).

Cu — S (в основании) 2,32 Å; Cu — S (мост.) 2,71Å.

рует влияние неподеленной пары на стереохимию атома серы: две двойные связи, одинарная связь и неподеленная пара электронов расположены вокруг атома серы таким образом, что образуется почти правильная тетраэдрическая конфигурация (рис. 8.33).

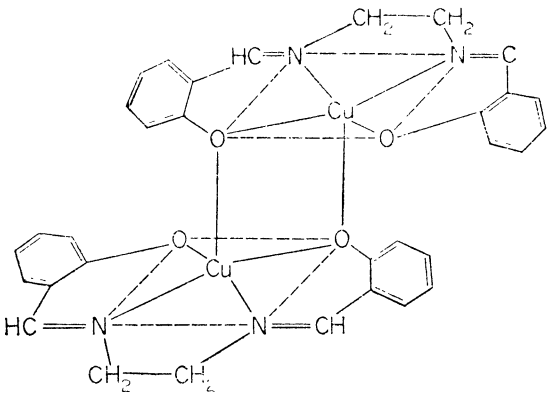


Рис. 8.32. Димерная молекула N,N-дисалицилиденэтилендиамин-меди $[Cu(salicyl\text{-}en)_2]$.

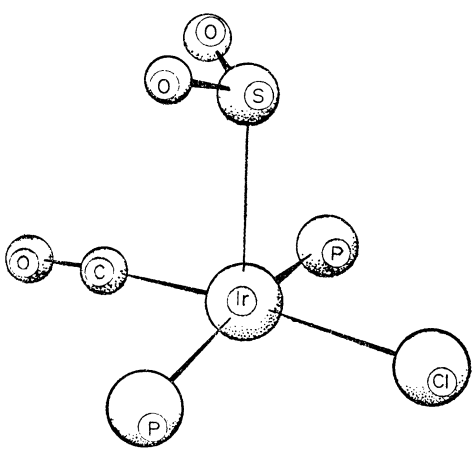
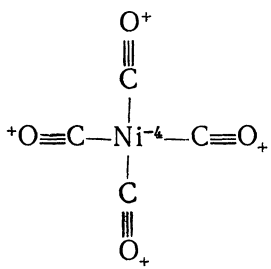


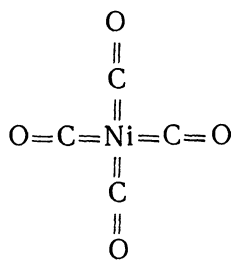
Рис. 8.33. Координация лигандов вокруг атома иридия в $IrCl(CO)(SO_2)[P(C_6H_5)_3]_2$.

8.9. КАРБОНИЛЫ МЕТАЛЛОВ

Многие переходные металлы образуют карбонилы, начиная с таких простых соединений, как $Ni(CO)_4$ и $Fe(CO)_5$, а также более сложные многоядерные соединения, которые содержат несколько атомов металла или кроме карбонильных групп имеют еще и другие лиганды. Простейший подход к описанию этих соединений основан на представлении, согласно которому атом металла имеет нулевое состояние окисления и каждая карбонильная группа образует одну связь с атомом металла, используя неподеленную пару электронов атома углерода. Однако расстояния металл—углерод всегда довольно короткие, вследствие чего общепринято мнение, что формально несвязывающие d-электроны атома металла вовлекаются в образование кратных связей с карбонильными группами и несвязывающая d-оболочка фактически становится незаселенной (d^0). Поэтому строение $Ni(CO)_4$ лучше описать структурой (2), а не (1). Таким образом, конфигурацию этих молекул можно предсказать, используя простые правила, сформулирован-



(1)



(2)

ные для соединений с незаполненной d-оболочкой. Следовательно, следует ожидать тетраэдрическую конфигурацию для молекул $M(CO)_4$, тригональную бипирамиду для молекул $M(CO)_5$ и октаэдр для молекул $M(CO)_6$. Эти предсказания действительно оправдываются, как показывают данные табл. 8.11.

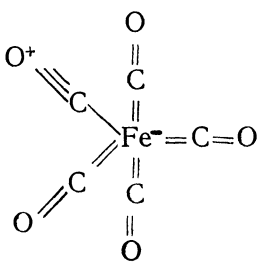
Единственной неожиданной особенностью этих данных является то, что экваториальные связи в $Fe(CO)_5$ (3) немного длиннее, чем аксиальные, в то время как для соеди-

Таблица 8.11

Структуры некоторых одноядерных карбонилов металлов

Молекула	Структура	Длина связи М—С, Å	
$Ni(CO)_4$	Тетраэдр	1,84	
$Cr(CO)_6$	Октаэдр	1,92	
$Mo(CO)_6$	»	2,06	
$W(CO)_6$	»	2,06	
		Экваториальная	Аксиальная
$Fe(CO)_5$	Тригональная бипирамида	1,84	1,80
$Co(SiCl_3)(CO)_4$	То же	1,76	1,80

нений, у которых *d*-оболочка остается незаполненной (d^0), наблюдается обратная тенденция. Однако следует отметить, что у атома железа имеется только 8 *d*-электронов, которых недостаточно, чтобы с каждой карбонильной группой образовать действительно двойные связи; поэтому одна из валентных связей обозначена в (3) как одинарная.



(3)

Поскольку в тригональной бипирамиде аксиальное и экваториальное положения не эквивалентны, можно предположить, что степень двоесвязности должна быть разной в экваториальном и аксиальном направлениях, и, повидимому, она несколько больше в аксиальном направлении, чем в экваториальном. Однако структура молекулы $Co(SiCl_3)(CO)_4$ соответствует предсказываемой по обыч-

ным правилам (рис. 8.34). Электроотрицательная группа $SiCl_3$ занимает аксиальное положение, и длина аксиальной связи CO больше, чем экваториальной. Более того, атом Co

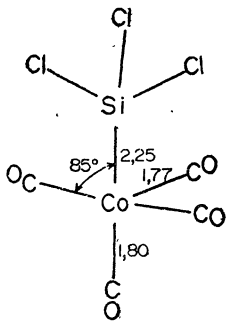


Рис. 8.34. Структура молекулы $Co(SiCl_3)(CO)_4$.

находится на 0,15 Å ниже плоскости экваториальных CO-групп вследствие большего их отталкивания аксиальной связью Co—C по сравнению с одинарной связью Co—Si.

Очень интересна структура молекулы $Zn[Co(CO)_4]_2$ с линейной группировкой Co—Zn—Co из атомов металла; вокруг каждого атома кобальта осуществляется конфигурация тригональной бипирамиды (рис. 8.35). Длина аксиальных связей Co—C (1,78 Å) и в этом случае немного больше длины экваториальных связей (1,75 Å).

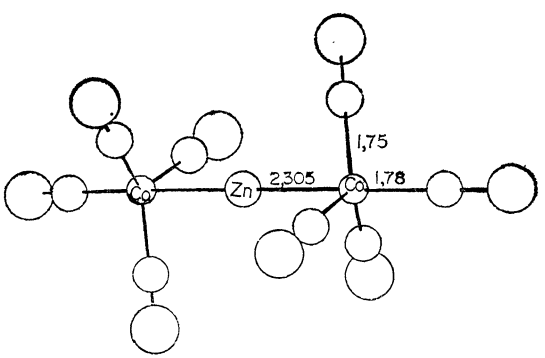


Рис. 8.35. Структура молекулы $Zn[Co(CO)_4]_2$.

На рис. 8.36 показаны структуры нескольких двухъядерных карбонилов металлов. В каждом случае имеется связь металл—металл, а карбонильные группы могут быть также мостиковыми, образуя при этом с каждым атомом металла только одинарные связи. Все оставшиеся несвязывающие d-электроны атома металла используются на

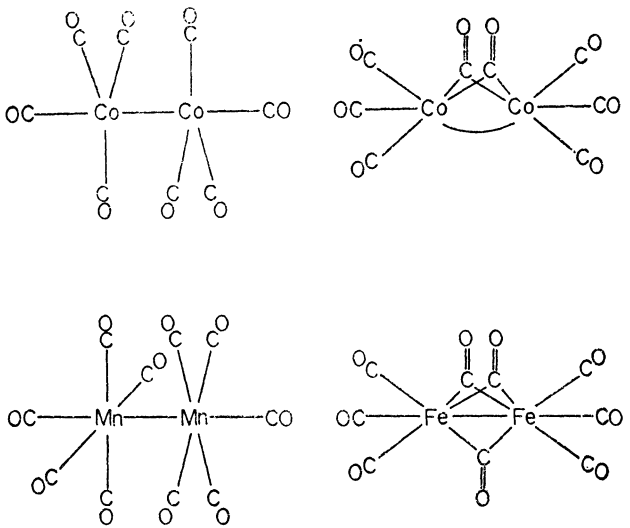


Рис. 8.36. Структуры некоторых двухъядерных карбонилов металлов.

образование двойных связей с концевыми карбонильными группами, так что каждый атом металла имеет эффективную конфигурацию типа d^0. Для двухъядерного карбонила кобальта найдены две структурные формы: в кристаллическом состоянии — с простой одинарной связью металл—металл, а в растворах — с мостиковыми карбонильными группами. В первом случае вокруг каждого атома кобальта осуществляется конфигурация тригональной бипирамиды, а во втором — октаэдрическая координация, если принимать во внимание изогнутую связь металл—металл. Октаэдрическую конфигурацию образуют связи вокруг каждого атома марганца в $Mn_2(CO)_{10}$, в то время как в двухъядер-

ном карбониле железа каждый атом железа окружен 7 лигандами с координацией 1-3-3, если учитывать связь железо—железо. Такую конфигурацию можно рассматривать как результат искажения октаэдрического расположения карбонильных лигандов в присутствии связи металл—металл.

В трех- и многоядерных карбонилах атомы металлов часто имеют координационное число больше 6. Более того, при образовании многоядерных кластеров, в которых атомы металла удерживаются вместе связями металл—металл, валентные углы могут сильно деформироваться, поэтому нецелесообразно обсуждать строение таких соединений на столь элементарном уровне. Некоторые примеры молекул со связями металл—металл рассмотрены в разд. 8.11.

8.10. ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Некоторые металлы образуют ряд интересных перекисных соединений, в которых перекисная группа играет роль бидентатного лиганда. Однако вследствие того, что расстояние О—О очень мало, примерно 1,4 Å, две электронные

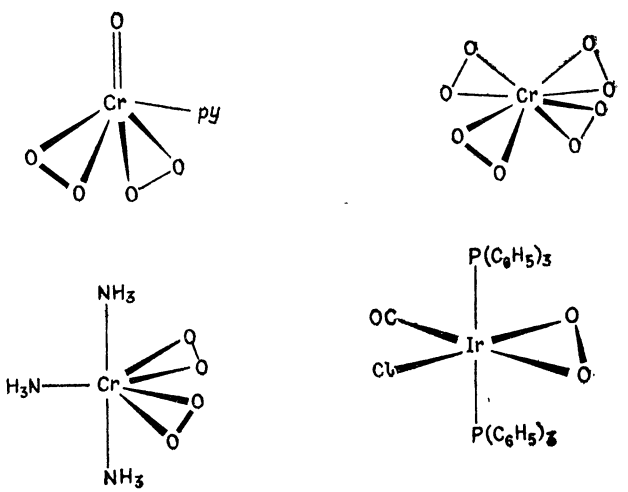


Рис. 8.37. Структуры молекул некоторых перекисных соединений металлов.

пары связей атома металла расположены очень близко друг к другу и ведут себя подобно парам в двойной связи. Если принять, что это действительно так, то конфигурации таких перекисных соединений подчиняются известным правилам (рис. 8.37). Таким образом, конфигурацию молекулы $CrO(O_2)_2py$ можно считать тетраэдрической. Ион CrO_8^{-3}, который имеет бисфеноидную структуру, также можно рассматривать как сплюснутый тетраэдр, в котором угол между «дважды связанными» группами O_2 из-за сильного отталкивания между ними увеличен от тетраэдрического до измеренного экспериментально значения 140°. В молекуле $Cr(O_2)_2(NH_3)_3$ вокруг центрального атома хрома конфигурация лигандов тригонально-бипирамидальная, в которой, как и следовало ожидать, «дважды связанные» группы O_2 располагаются в экваториальных положениях. Для комплексных соединений $Ir(O_2)Cl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$ и $Ir(O_2)I(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$ установлена подобная структура тригональной бипирамиды.

8.11. СВЯЗИ МЕТАЛЛ — МЕТАЛЛ И КЛАСТЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Природа связей между атомами металла в общем не является необычной, хотя первоначально считалось, что эти связи встречаются очень редко и довольно специфичны. Так же как и у элементов-неметаллов в образовании таких связей могут участвовать одна, две или три связывающие электронные пары. Особенностью связи металл—металл является лишь то, что она может, очевидно, осуществляться даже 4 связывающими электронными парами. Так, в ионе $Re_2Cl_8^{-2}$ (рис. 8.38) имеется, по-видимому, четверная связь. Нейтральный атом рения имеет 7 электронов, и можно считать, что при образовании аниона он приобретает один дополнительный электрон. На связи с атомами хлора используются 4 из этих 8 электронов, и у каждого атома рения остается еще по 4 электрона. Поскольку соединение диамагнитное и длина связи рений—рений очень мала (2,24 Å), Коттон предположил, что между двумя атомами металла образуется четверная связь. В таком случае она должна осуществляться четырьмя парами электронов, расположенных в углах квадрата в плоскости, перпендику-

лярной направлению связи Re—Re, как показано на рис. 8.38. Эта связь объясняет также экспериментально наблюдаемое строение молекулы, которое на первый взгляд представляется необычным, поскольку атомы хлора двух частей молекулы образуют заслоненную конфигурацию. Четыре электронные пары четверной связи достраивают конфигурацию электронных пар вокруг каждого атома рения до почти квадратной антипризмы, поэтому они обязательно должны располагаться в шахматном порядке по отношению к обоим наборам из четырех пар электронов,

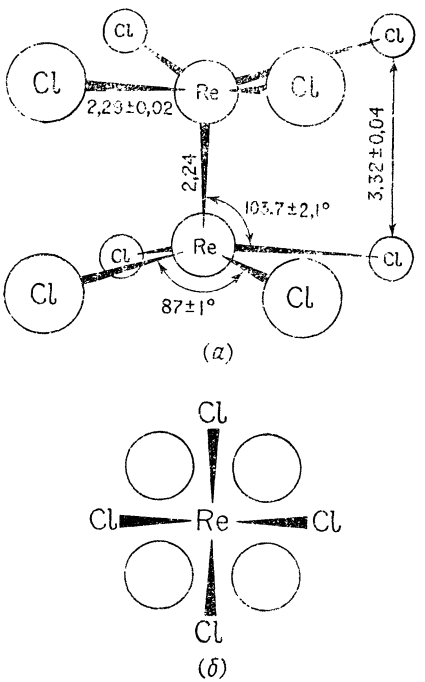


Рис. 8.38.

а — структура аниона $Re_2Cl_8^{-2}$; *б* — вид вдоль направления связи Re — Re в анионе $Re_2Cl_8^{-2}$, показывающий шахматное расположение 4 связей Re — Cl и 4 электронных пар четверной связи.

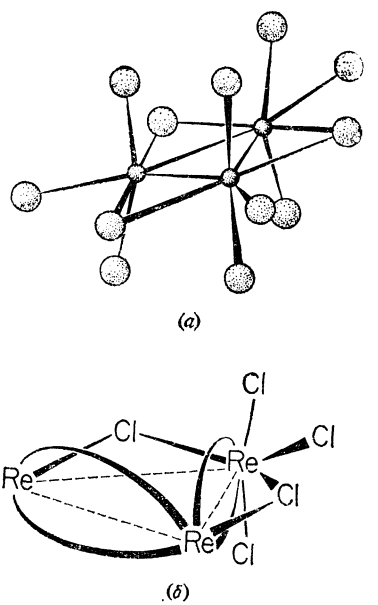


Рис. 8.39.

а — структура аниона $Re_3Cl_{12}^{-3}$; *б* — связи в ионе $Re_3Cl_{12}^{-3}$. Для наглядности показаны все связи Re — Cl только у одного атома Re и опущена одна двойная связь Re—Re.

связывающих атомы хлора. Отсюда следует, что конфигурация относительного расположения этих наборов должна быть заслоненной. Известен также тримерный анион $Re_3Cl_{12}^{-3}$, в котором атомы рения образуют треугольник,

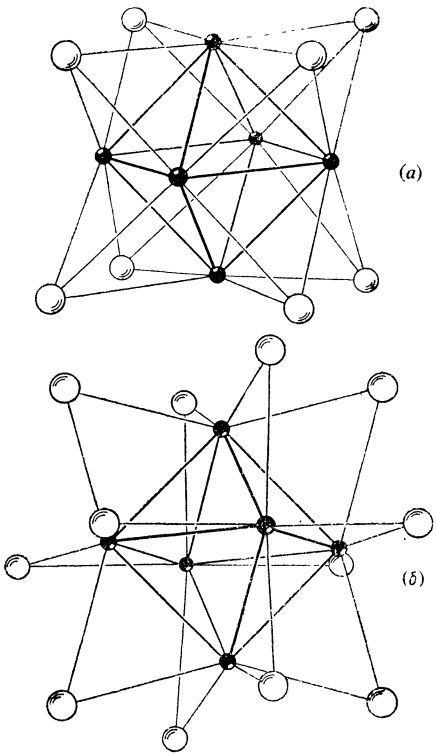


Рис. 8.40. Структуры катионов $Mo_6Cl_8^{+4}$ (а) и $Ta_6Cl_{12}^{+2}$ (б).

как показано на рис. 8.39. Характер связей в этом соединении можно описать подобным образом, но в этом случае каждый атом рения образует 2 двойные связи с соседними атомами металла и 5 связей с атомами хлора, две из которых мостиковые, так что в результате 9 электронных пар вокруг каждого атома рения образуют конфигурацию трехшапочной тригональной призмы. Такая же структура

молекул обнаружена у $ReCl_3$, в котором тримерные фрагменты Re_3Cl_9 связаны мостиковыми атомами хлора, и в ионах $Re_3Cl_{11}^{-2}$ и $Re_3Cl_{10}^{-}$, которые получаются из $Re_3Cl_{12}^{-3}$ при потере одного или двух концевых атомов хлора соответственно. Оставшиеся при этом в указанных ионах 8 связей вокруг каждого атома рения образуют конфигурацию квадратной антипризмы.

Октаэдрические кластеры из атомов металла найдены также в ионах $Mo_6Cl_8^{+4}$ и $Ta_6Cl_{12}^{+2}$ (рис. 8.40). Если под-

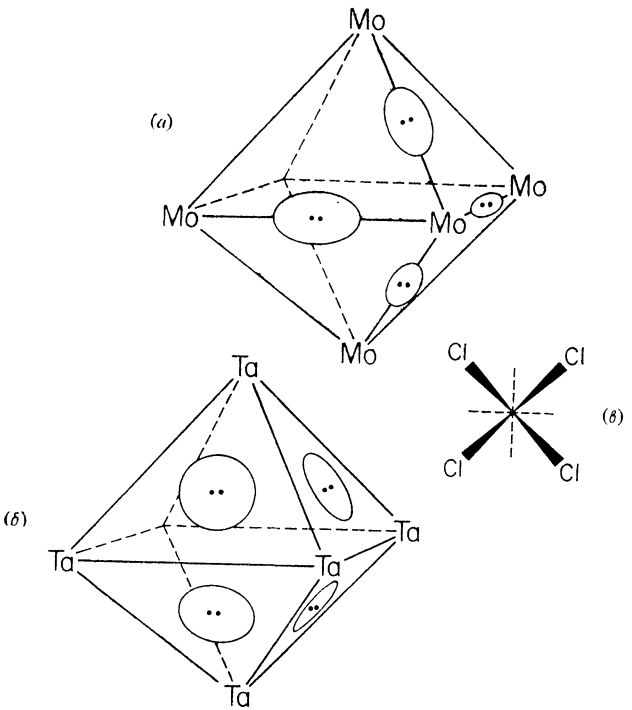


Рис. 8.41.

а — двухцентровые связи металл —металл кластера Mo_6 в $Mo_6Cl_8^{+4}$; *б* — трехцентровые связи металл — металл кластера Ta_6 в $Ta_6Cl_{12}^{+2}$; *в* — вид вдоль направления оси четвертого порядка в октаэдрах $Mo_6Cl_8^{+4}$ и $Ta_6Cl_{12}^{+2}$, показывающий расположение связей металл — металл (пунктирные линии) и металл — хлор.

считать электроны в $Mo_6Cl_8^{+4}$, то окажется, что из 36 электронов от 6 атомов молибдена 8 должны использоваться на образование связей с атомами хлора, а 4 электрона потеряны, что дает соответствующий положительный заряд. При этом всего остается 24 электрона — как раз необходимое число электронов для образования 12 связей по ребрам октаэдра. Таким образом, каждый атом молибдена образует, по-видимому, четыре связи металл—металл по ребрам октаэдра, а связи с четырьмя атомами хлора,

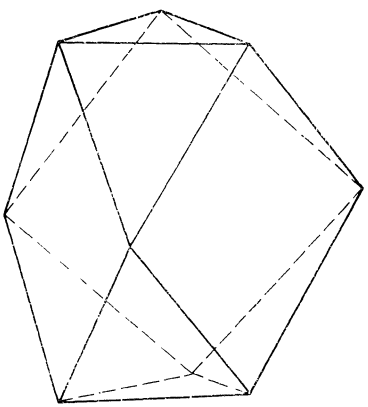


Рис. 8.42. Конфигурация трехшапочной тригональной призмы для иона Bi_9^{+5}.

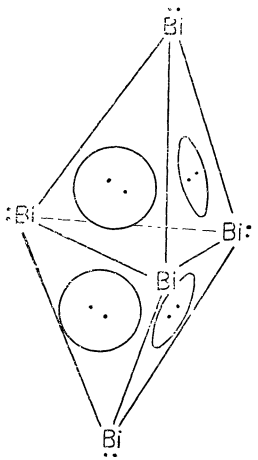


Рис. 8.43. Предполагаемые конфигурация и связи в ионе Bi_5^{+3}.

которые лежат над гранями октаэдра и являются мостиками между атомами молибдена, достраивают конфигурацию 8 электронных пар вокруг каждого атома молибдена до приблизительно квадратной антипризмы (рис. 8.41). Для катиона $Ta_6Cl_{12}^{+2}$ (рис. 8.40) подобный подсчет электронов показывает, что на связь металл—металл в октаэдре Ta_6 приходится 16 электронов, которые образуют 8 трехцентровых связей на гранях октаэдра. На ребрах октаэдра располагается 12 мостиковых атомов хлора, которые

достраивают, таким образом, конфигурацию электронных пар вокруг каждого атома тантала до квадратной антипризмы (рис. 8.41).

Интересным типом кластерных соединений являются гомополиатомные катионы, такие, как Bi_5^{+3} и Bi_9^{+5}. Ион Bi_9^{+5} обнаружен в соединении, которое ранее принимали за монохлорид висмута, но оно, как показало рентгенографическое исследование, соответствует формуле $Bi_{24}Cl_{28}$ и содержит ионы Bi_9^{+5}, $BiCl_5^{-2}$ и $Bi_2Cl_8^{-2}$. Катион имеет структуру трехшапочной тригональной призмы, а атомы висмута располагаются в вершинах этого многогранника. Как видно из рис. 8.42, в нем 8 треугольных граней и 3 приблизительно квадратные грани. Ион имеет 40 электронов, или 20 электронных пар, 9 из которых можно считать неподеленными, по одной на каждый атом висмута. При этом на образование связей в многограннике остается 11 электронных пар. Их можно распределить в кластере Bi_9^{+5} по одной на каждую грань, что приводит к 8 трехцентровым и 3 четырехцентровым связям. Кластер Pb_9^{-4} изоэлектронен Bi_9^{+5} и, по-видимому, имеет такое же строение. Конфигурация иона Bi_5^{+3} неизвестна, но можно предположить, что он имеет конфигурацию тригональной бипирамиды, так как у этого иона 22 электрона, или 11 электронных пар, 5 из которых могут быть неподеленными, по одной на каждый атом висмута, а оставшиеся пары можно распределить по одной на каждую из 6 треугольных граней тригональной бипирамиды (рис. 8.43).

Известно много других кластерных соединений, в частности среди карбонилов переходных металлов, но детальное обсуждение их конфигураций выходит за пределы этой книги. Кроме того, не всегда можно легко понять их строение, используя те простые представления, которые обсуждались выше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication, No. 11, The Chemical Society, London, 1958.

Supplement, Special Publication No. 18, The Chemical Society, London, 1965.

Коттон Ф., Уилкинсон Дж., Современная неорганическая химия, «Мир», М., 1969.
Muetterties E. L., Schunn R. A., Quart. Rev. Chem. Soc., **20**, 245 (1966).
Pauling L., Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell University Press, 1960.
Wells A. F., Structural Inorganic Chemistry, 3rd Ed., Oxford University Press, 1962.

ГЛАВА 9

Сравнение модели локализованных электронных пар с другими теориями химической связи и строения молекул

В течение последних 30 или более лет для химиков стало привычным рассматривать конфигурации молекул с точки зрения направленности атомных орбиталей или соответствующих наборов гибридных орбиталей, полученных на основе атомных орбиталей. Этот метод, развитый в основном Полингом и широко известный как метод валентных связей, получил широкое распространение, и в рамках этого метода рассмотрено большинство молекулярных структур. В последнее время значительное внимание было уделено методу молекулярных орбиталей, согласно которому электроны в молекуле занимают орбитали, охватывающие всю молекулу. Хотя этот метод очень удобен при описании энергетических состояний молекулы, он является менее плодотворным и популярным при рассмотрении геометрической конфигурации молекул, хотя его применение для этих целей несомненно расширяется. Поэтому следует обсудить соотношение этих альтернативных подходов к описанию геометрии молекул с идеями, изложенными в данной книге.

9.1. АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ (АО)

Электрон описывается волновой функцией ψ, которая для любой системы может быть получена в явном виде решением уравнения Шредингера для данной системы. Физический смысл волновой функции можно определить двумя альтернативными, но полностью эквивалентными способами. Если принять, что электрон не находится в каком-либо определенном месте, а размыт в пространстве, занимаемом волной, то величина ψ^2 в данной точке будет про-

порциональна электронной плотности в этой точке. Напротив, если предположить, что в любой момент электрон находится в каком-то определенном месте, то его координаты, согласно принципу неопределенности Гейзенберга, установить точно нельзя, и величина ψ^2 в какой-то точке будет пропорциональна вероятности нахождения электрона в этой точке.

Для атома водорода решение уравнения Шредингера дает вид волновой функции ψ для каждого разрешенного энергетического состояния атома. Это и есть атомные орбитали атома водорода. Каждая орбиталь однозначно определена тремя квантовыми числами n, l и m. Этим квантовым числам может быть приписан следующий физический смысл.

Квантовое число n является мерой энергии орбитали и указывает номер оболочки, на которой находится электрон, т. е. $n = 1$ для K-оболочки, $n = 2$ для L-оболочки и т. д., а также определяет число узлов на орбитали, которое равно $n - 1$.

Квантовое число l является мерой орбитального углового момента электрона и указывает также число узловых поверхностей, т. е. определяет форму орбитали. Возможные значения для l равны $n - 1$, $n - 2$, ..., 0. При описании любой орбитали первым приводится главное квантовое число n, а затем следует обозначение l, согласно следующему правилу:

$$\begin{array}{cccccc} l = 0, & 1, & 2, & 3, & 4, & 5 \\ s & p & d & f & g & h \end{array}$$

Третье квантовое число m указывает ориентацию орбитали в пространстве относительно некоторого фиксированного направления и может принимать значения $-l$, $(-l + 1)$, ..., -1, 0, 1, ..., $(l - 1)$, l.

Таким образом, K-оболочка имеет только одну орбиталь — 1s-АО, у которой отсутствуют узлы, и ψ максимальна на ядре и уменьшается с увеличением расстояния от ядра (рис. 9.1). Такую орбиталь можно представить набором концентрических сфер, окружающих ядро, а каждая сфера представляет поверхность с постоянной величиной ψ. Распределение электронной плотности определяется

величиной ψ^2, поэтому подобной схемой с набором сфер изображается распределение электронной плотности в орбитали. В таком случае сечение через центр ядра дает набор контуров электронной вероятности (или вероятностей элек-

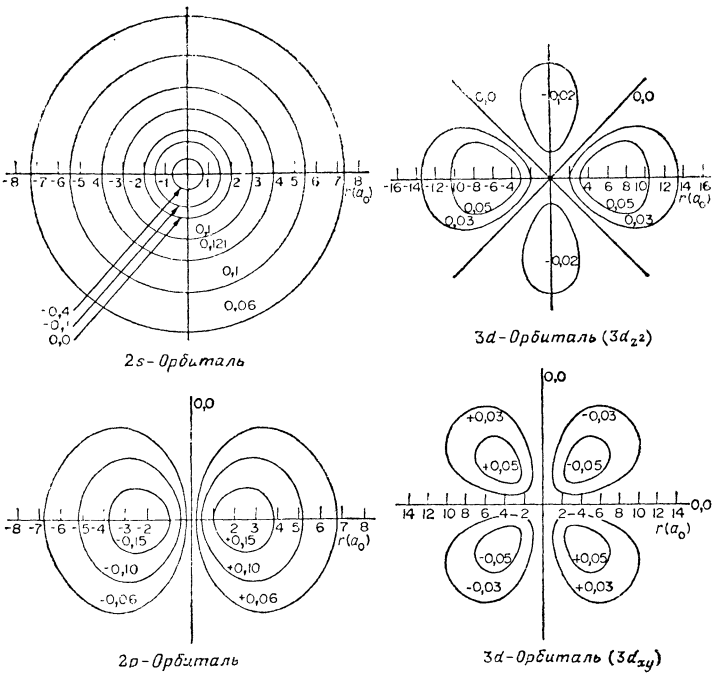


Рис. 9.1. Форма некоторых атомных орбиталей.

тронной плотности) (рис. 9.1). Одним таким контуром можно приближенно представить форму орбитали, если провести его так, чтобы он охватил бо́льшую часть общей электронной плотности, например 90 или 99%.

Для L-оболочки $n = 2$, и l может принимать значения 0 или 1. Если $l = 1$, для m возможны три значения: -1, 0, $+1$. Следовательно, мы имеем одну $2s$-орбиталь и три $2p$-орбитали. Поскольку у каждой орбитали при $n=2$ имеется один узел, в случае $2s$-орбитали он будет сферическим и

не изменит углового распределения электронов, которое по-прежнему можно представить сферой. У каждой p-орбитали узловая поверхность проходит через ядро, поэтому p-орбитали удобно изобразить контурами с постоянной электронной плотностью, как показано на рис. 9.1. Каждая орбиталь обладает цилиндрической симметрией относительно своей оси, а три p-орбитали, соответствующие трем возможным значениям квантового числа m, обозначаются $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ соответственно. Для M-оболочки $n = 3$, и возможные значения l равны 0, 1, 2. Следовательно, M-оболочка состоит из одной $3s$-, трех $3p$- и пяти $3d$-орбиталей, а число узловых поверхностей для них равно 0, 1 и 2 соответственно. На рис. 9.1 показана форма $3d$-орбиталей.

В случае других атомов предполагают, что их орбитали имеют в общем примерно такую же форму, а электроны размещаются на этих орбиталях по два при условии, что у них в соответствии с принципом Паули спины противоположны. Вследствие экранирующего эффекта во всех других атомах, кроме водорода, s-, p- и d-орбитали при одинаковых главных квантовых числах уже не обладают одинаковой энергией; по энергиям они располагаются в ряд $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $4s$, $3d$ и т. д., что приводит к электронным конфигурациям для элементов от калия до криптона, приведенным в табл. 8.1.

9.2. ПЕРЕКРЫВАНИЕ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Согласно теории валентных связей в приложении к молекулам, однократно заселенная орбиталь атома может перекрываться с орбиталью другого атома, содержащей также один электрон, что приводит к образованию области перекрывания, где вероятность найти оба электрона очень велика. Таким образом, увеличенная в этой области электронная плотность создает электростатическое притяжение, удерживающее вместе два ядра. С другой стороны, это можно представить как смешение двух орбиталей, т. е. их объединение, что приводит к образованию орбитали локализованной связи, охватывающей два ядра и содержащей

электронную пару, которая осуществляет ковалентную связь между ядрами.

Направленность химических связей в пространстве определяется свойствами p-АО, поскольку именно p-орбитали имеют направленный характер. Можно предположить, например, что атом кислорода использует две свои однократно заселенные p-орбитали на перекрывание с двумя тоже однократно заселенными орбиталями атома водорода,

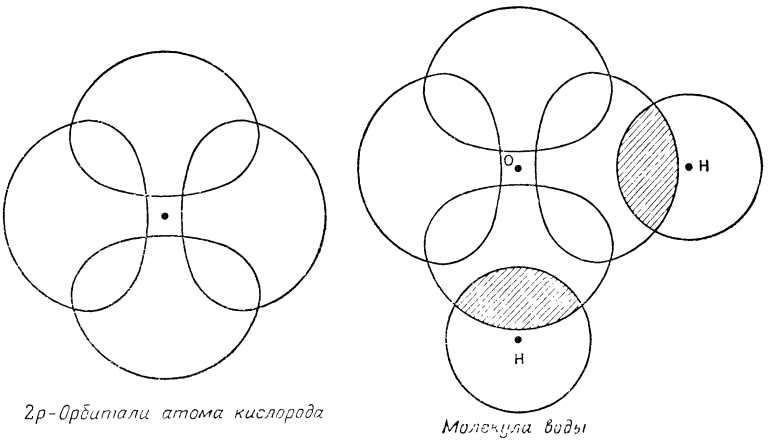


Рис. 9.2. Изображение молекулы воды в методе валентных связей.

образуя под прямым углом две связи OH, что приводит к угловой конфигурации молекулы (рис. 9.2). Подобным образом три однократно заселенные орбитали атома азота образуют три связи, расположенные под прямыми углами, что обусловливает пирамидальные конфигурации в соединениях трехвалентного азота.

9.3. ГИБРИДНЫЕ ОРБИТАЛИ

Рассмотрение атома углерода в методе валентных связей связано с двумя трудностями. Во-первых, атом углерода имеет основное состояние $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ и, следовательно, должен образовывать только две связи, тогда как

обычно он образует четыре связи. Эти связи, очевидно, должны возникать при участии четырех неспаренных электронов возбужденного состояния $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$, энергия которого выше основного состояния примерно на 97 ккал. Во-вторых, следовало бы ожидать, что три p-орбитали будут образовывать три связи, расположенные под прямыми углами, а сферическая s-орбиталь — связь в каком-то неопределенном направлении, что не соответствует наблюдаемой тетраэдрической направленности четырех связей. Полинг и Слейтер показали, что можно составить такую комбинацию указанных s и p атомных орбиталей, которая сконцентрировалась бы в основном в одном направлении, т. е. в этом направлении могла бы максимально перекрываться с другой орбиталью и приводила бы, по-видимому, к возникновению прочной связи (рис. 9.3). Если это сделать, то оказывается, что можно построить еще три такие орбитали, эквивалентные первой; все четыре будут направлены к вершинам тетраэдра. Иначе говоря, можно сразу потребовать, чтобы все четыре орбитали были эквивалентными. В любом

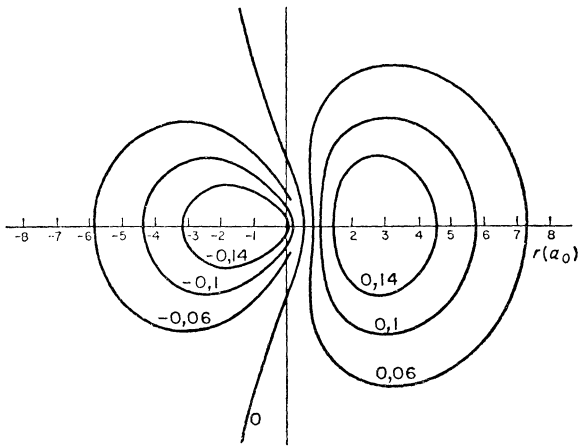


Рис. 9.3. Гибридная sp^3-орбиталь.

случае получится тот же набор тетраэдрически направленных орбиталей. Они обозначаются как гибридные sp^3-орбитали. При подходящем выборе осей эти орбитали имеют простую форму:

$$\psi_{sp^3}(1) = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}),$$

$$\psi_{sp^3}(2) = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}),$$

$$\psi_{sp^3}(3) = \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}),$$

$$\psi_{sp^3}(4) = \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}).$$

Полученный набор орбиталей полностью эквивалентен набору атомных орбиталей, из которых он построен, но преимущество его состоит в том, что он лучше описывает возможность атома углерода образовывать тетраэдрически направленные связи. Подобным образом можно построить гибридные орбитали, комбинируя одну s- и одну p-орбиталь:

$$\psi_{sp}(1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} + \psi_{2x} + \psi_{2p_x}),$$

$$\psi_{sp}(2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} - \psi_{2x} - \psi_{2p_x}).$$

Такие орбитали (рис. 9.4) называют гибридными sp-орбиталями. Из одной s- и двух p-орбиталей можно построить третий набор гибридных орбиталей, которые лежат в одной плоскости под углом 120° по отношению друг к другу и названы гибридными sp^2-орбиталями (рис. 9.5). Гибридные sp-орбитали, лежащие на прямой, используются для описания связей в линейных молекулах, таких, как BeH_2 (рис. 9.6), которая образуется при возбуждении атома бериллия в состояние $2s2p$. Набор гибридных sp^2-орбиталей привлекается при рассмотрении связей в такой молекуле, как BH_3, которая образуется из возбужденного состояния атома бора $2s2p_x2p_y$ (рис. 9.6).

Поскольку из таких простых соображений следует, что валентный угол в молекулах воды и аммиака должен быть

равным 90°, что значительно меньше наблюдаемых значений 104,5 и 107,5°, обычно считают, что при рассмотрении связей в этих молекулах лучше использовать набор четырех гибридных sp^3-орбиталей. Тогда за образование связей в молекуле воды ответственны две гибридные sp^3-орбитали,

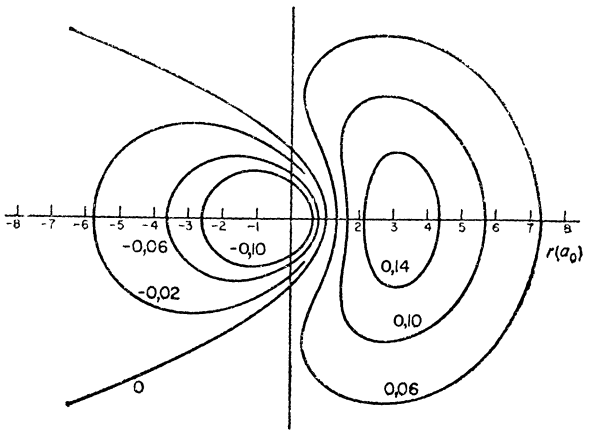


Рис. 9.4. Гибридная *sp*-орбиталь.

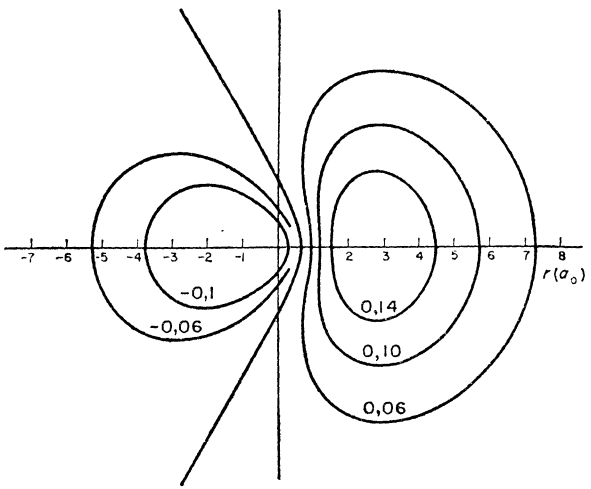


Рис. 9.5. Гибридная sp^2-орбиталь.

а две другие заняты двумя несвязывающими электронными парами. Аналогично связи в аммиаке образуются за счет трех тетраэдрически направленных орбиталей, а одна ор-

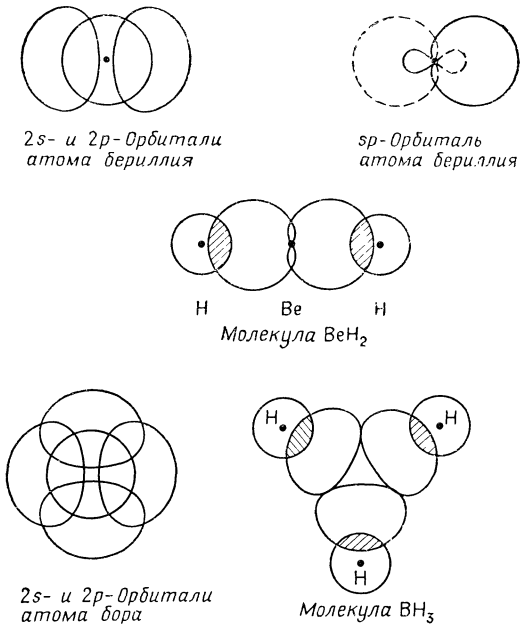


Рис. 9.6. Схема образования молекул BeH_2 и BH_3 согласно методу валентных связей.

биталь несет неподеленную пару. Конечно, такое описание указанных молекул очень близко к идеям, использованным в данной книге и основанным на представлении о тетраэдрической конфигурации расположения четырех локализованных электронных пар.

9.4. ПРИНЦИП ПАУЛИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ

Недостатком описания молекулярных систем при помощи атомных орбиталей является то, что при этом подразумевается, будто электроны занимают орбитали независимо,

хотя это, конечно, не так. Электроны влияют друг на друга вследствие электростатического отталкивания и, что, пожалуй, более важно, вследствие требований принципа Паули. Этот принцип утверждает, что волновая функция ψ для любой системы должна быть антисимметрична относительно перестановки координат любых двух электронов. В случае когда у этих двух электронов спины одинаковы, спиновая часть волновой функции симметричная, а поэтому радиальная часть должна быть антисимметричной:

$$\psi(x_1, x_2, x_3 \ldots) = -\psi(x_2, x_1, x_3 \ldots).$$

Если у двух электронов координаты одинаковы, т. е. $x_1 = x_2 = x$, то

$$\psi(x, x, x_3 \ldots) = -\psi(x, x, x_3 \ldots);$$

поэтому

$$\psi(x, x, x_3 \ldots) = 0.$$

Таким образом, два электрона с одинаковыми спинами не могут находиться в одной и той же точке пространства и вообще будут стремиться избегать друг друга. Если принять, что два электрона, занимающие разные атомные орбитали, независимы, полную волновую функцию можно представить в виде произведения атомных волновых функций. Однако такое простое произведение волновых функций является плохой волновой функцией в том смысле, что оно не удовлетворяет принципу Паули. Так, если электрон 1 занимает орбиталь a, а электрон 2 с тем же спином — орбиталь b, то функция $\psi = a(1)b(2)$ не антисимметрична относительно перестановки электронов, поскольку $a(1)b(2) \neq -a(2)b(1)$. Однако можно легко удовлетворить требованиям принципа Паули, если выбрать подходящие антисимметричные комбинации атомных волновых функций. Для двух электронов, которые обладают одинаковым спином и занимают орбитали a и b соответственно, подходящей антисимметричной волновой функцией будет следующая:

$$\psi = a(1)\,b(2) - a(2)\,b(1),$$

которую удобнее записать в виде определителя

$$\psi = \begin{vmatrix} a(1) & a(2) \\ b(1) & b(2) \end{vmatrix}.$$

Очевидно, что эта функция должна быть антисимметричной, так как

$$a(2)\,b(1) - a(1)\,b(2) = -[a(1)\,b(2) - a(2)\,b(1)]$$

или просто потому, что определитель изменяет знак при перестановке любых двух столбцов. Используя такую антисимметричную волновую функцию, можно рассчитать наиболее вероятное распределение электронов в любой системе.

В качестве примера рассмотрим два электрона с одинаковыми спинами — один на $2s$-орбитали и другой, на $2p$-орбитали, которую мы будем считать $2p_z$-орбиталью. Поскольку в основном представляет интерес угловое распределение электронов, для простоты можно использовать водородоподобные волновые функции, принимая, что их радиальные части идентичны. Следовательно, можно записать, что $\psi_{2s} = R$ и $\psi_{2p} = \sqrt{3}\,R\cos\theta$.

Тогда волновая функция будет иметь вид

$$\psi = R(1)\sqrt{3}\,R\cos\theta(2) - R(2)\sqrt{3}\,R\cos\theta(1),$$

а угловая зависимость запишется как

$$\psi(\theta) = \text{const}\,[\cos\theta(2) - \cos\theta(1)].$$

Тогда

$$\psi^2(\theta) = \text{const}\,[\cos\theta(2) - \cos\theta(1)]^2.$$

Эта функция имеет максимум при $\theta(1) = 0°$ и $\theta(2) = 180°$ или когда $\theta(1) = 180°$, а $\theta(2) = 0°$. Таким образом, с учетом требований принципа Паули наиболее вероятно такое относительное расположение двух электронов, когда они удалены друг от друга на 180°. Еще проще получить тот же результат, если решать задачу, используя гибридные sp-орбитали, поскольку они имеют максимумы, отстоящие друг от друга на 180°. Преимущество в описании системы при помощи гибридных sp-орбиталей заключается в том, что оно дает более наглядную картину относительного распределения двух электронов, чем использование атомных

орбиталей. Это обусловлено тем, что две атомные орбитали сильно перекрываются в пространстве и волновая функция в виде простого произведения является соответственно очень плохим приближением для полной волновой функции системы (рис. 9.6). Таким образом, нельзя получить истинного относительного распределения электронов, если считать, что они независимо занимают $2s$- и $2p$-орбитали. Большая область перекрывания двух орбиталей является тем местом в пространстве, где два электрона, будь их движение независимым, имели бы определенную вероятность находиться в одной и той же точке пространства, что противоречит принципу Паули. Однако простое произведение волновых функций двух гибридных орбиталей представляет сравнительно хорошее приближение, потому что эти две орбитали перекрываются в очень небольшой области; в соответствии с этим распределение одного электрона можно считать в значительной степени независимым от другого.

Если использовать атомные орбитали, то выражение для вероятности ψ^2 одновременного нахождения двух электронов в любой данной точке запишется в виде

$$\psi^2 = [s(1)\,p(2) - s(2)\,p(1)]^2 = [s(1)^2\,p(2)^2 + s(2)^2\,p(1)^2] - 2s(1)\,p(2)\,s(2)\,p(1) = P_c - P_e.$$

Можно считать, что член P_c соответствует классическому представлению электрона в любом из распределений s^2 и p^2 (т. е. возможности нахождения любого электрона на любой орбитали). Член P_e соответствует неклассическому, или «обменному», вкладу в вероятность распределения. Величина этого члена, пропорциональная перекрыванию двух орбиталей, определяет ту величину, на которую истинное распределение отличается от «классического». Когда оба электрона находятся в одной и той же области перекрывания орбиталей, они расположены довольно близко друг к другу. В этом случае член P_e имеет большую положительную величину, $\psi^2 = P_c - P_e$ соответственно мало, т. е. вероятность найти два электрона в одной и той же области перекрывания двух орбиталей мала. Однако если два электрона находятся в разных областях перекрывания, то член P_e имеет отрицательную величину, потому что p-орбиталь имеет в этих двух областях противоположные

знаки, и вероятность ψ^2 велика. Здесь опять-таки проявляется стремление двух электронов находиться дальше друг от друга. В случае использования гибридных орбиталей функция плотности вероятности будет иметь вид

$$\psi^2 = [sp_1(1)\,sp_2(2) - sp_1(2)\,sp_2(1)]^2 = [sp_1(1)^2\,sp_2(2)^2 +$$

$$+ sp_1(2)^2\,sp_2(1)^2] - 2sp_1(1)\,sp_2(2)\,sp_1(2)\,sp_2(1) = P'_c - P'_e.$$

Эта полная функция вероятности ψ^2 и функция, рассчитанная на основе атомных орбиталей, конечно, идентичны, но относительные вклады P'_c и P'_e не равны вкладам P_c и P_e. В случае использования гибридных орбиталей первый член P'_c также можно рассматривать как аналог классической функции распределения электронов по одному на каждой орбитали, а второй член P'_e — как неклассический, или «обменный», вклад, который определяет ту величину, на которую истинное распределение отличается от классического. «Обменный» член зависит от перекрывания орбиталей, и, когда оно мало, этот член мал — тогда классическое распределение довольно хорошо соответствует истинному.

В общем классическая интерпретация распределения электронов в гибридных орбиталях гораздо лучше соответствует наиболее вероятному распределению, чем классическая интерпретация распределения электронов в атомных орбиталях. В предельном случае набор полностью локализованных орбиталей, которые не перекрываются, должен соответствовать распределению электронов в системе, поскольку при этом принцип Паули учитывался бы автоматически.

9.5. НЕКОТОРЫЕ ТРУДНОСТИ, СВЯЗАННЫЕ С МЕТОДОМ ГИБРИДНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Если привлечь d-орбитали, метод гибридных орбиталей можно распространить на рассмотрение геометрии молекул, обусловленной более высокими координационными числами, такими, как 5 и 6. Можно показать, например, что шесть октаэдрически направленных гибридных орбиталей строятся из набора АО $sp^3d_{x^2-y^2}\,d_{z^2}$; пять гибридных ор-

биталей, составляющих конфигурацию тригональной бипирамиды, — из набора АО $sp^3d_{z^2}$, а пять гибридных орбиталей, образующих конфигурацию квадратной пирамиды, — из набора АО $spd_{x^2-y^2}$. Теперь становятся очевидными еще некоторые трудности, связанные с использованием метода гибридных орбиталей. Во-первых, конфигурация, определяемая набором гибридных орбиталей, зависит от подбора d-орбиталей, а в каждом конкретном случае нельзя a priori указать пути для такого выбора. Во-вторых, в случае набора гибридных орбиталей, определяющих конфигурацию тригональной бипирамиды, не все орбитали эквивалентны, поскольку три экваториальные орбитали не могут быть эквивалентны двум аксиальным. Однако нельзя указать вид этих орбиталей в явной форме, так как относительные вклады s- и d_{z^2}-орбиталей двух аксиальных или трех экваториальных орбиталей могут меняться произвольным образом.

Перекрывание гибридной орбитали с орбиталью лиганда дает лишь очень приближенное представление о связывающей орбитали, и можно показать, что орбитали, образованные из такой линейной комбинации, не удовлетворяют уравнению Шредингера, поскольку они неортогональны. Таким образом, метод гибридных орбиталей — это просто метод построения набора локализованных орбиталей с учетом принципа Паули из атомных орбиталей каждого атома. Он в некоторой степени соответствует представлениям химиков о независимых химических связях и локализованных неподеленных парах, которые определенным образом ориентированы в пространстве. Поэтому представляется разумным взять за основу описания электронов в молекулах непосредственно принцип Паули и использовать то обстоятельство, что электроны с одинаковым спином стремятся избегать друг друга и, следовательно, будут занимать разные области пространства. Представление о том, что электрон с данным спином окружен областью пространства, из которой он выталкивает другие электроны с таким же спином, давно принято и названо ямой Ферми. И действительно, оно играет важную роль в методике, использованной Германном и Скилма для расчета распределения зарядов в атомах методом самосогласованного поля. Такие области пространства в первом приближении можно считать

сферически симметричными и, следовательно, отождествить с жесткими сферическими орбиталями, представление о которых использовалось в данной книге. Для того чтобы удовлетворить требованиям принципа Паули, ямы Ферми или жесткие сферические орбитали должны размещаться в пространстве так, чтобы они не перекрывались и были как можно дальше друг от друга. Эти допущения создают, очевидно, фундамент для рассмотрения распределения электронных пар, на котором и базируется изложение материала данной книги.

9.6. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (МЕТОД МО)

При рассмотрении молекулы методом МО электроны размещают по орбиталям, охватывающим всю молекулу, т. е. по молекулярным орбиталям. Обычно получают приближенную форму и энергии этих МО, составляя подходящие линейные комбинации атомных орбиталей (метод МО ЛКАО). Так, для молекулы H_2 две молекулярные орбитали можно построить из 1 *s*-орбиталей атома водорода (рис. 9.7).

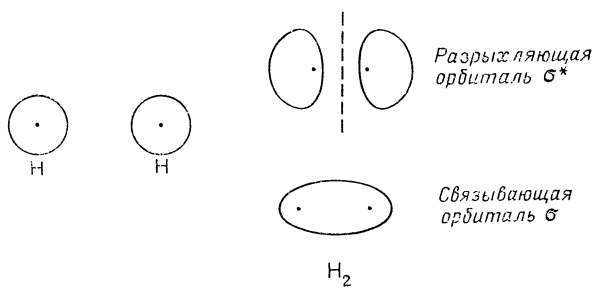


Рис. 9.7. Связывающая и разрыхляющая орбитали для молекулы водорода.

Эти две орбитали обозначаются как связывающая орбиталь σ и разрыхляющая орбиталь σ*. Поскольку электронная плотность у σ*-орбитали сосредоточена главным образом у двух ядер, а не между ними, возникает стремление расталкивания ядер, т. е. разрыхления. В молекуле H_2 разрыхляющая орбиталь не заселена, поэтому образует-

ся стабильная молекула. Такие же орбитали можно использовать для описания молекулы He_2, но так как в этом случае имеется четыре электрона, разрыхляющая орбиталь также должна быть заселена. Поэтому между двумя ядрами не возникает связи, т. е. молекула He_2 нестабильна. Из

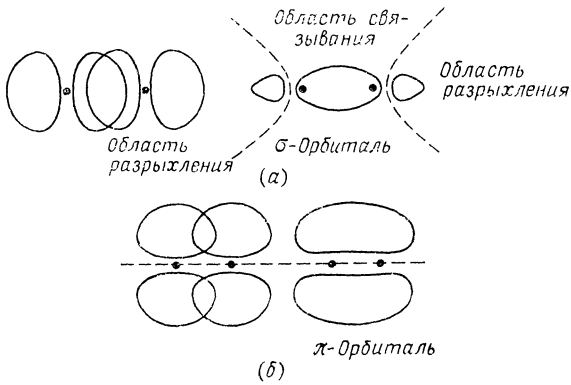


Рис. 9.8. Образование σ- и π-орбиталей при перекрывании p-АО. *а* — образование σ-орбитали при перекрывании двух p-АО концами; *б* — образование π-орбитали при боковом перекрывании двух p-АО.

p-АО также можно составить комбинации, являющиеся молекулярными орбиталями σ- и π-типов (рис. 9.8). Поэтому для ряда простых двухатомных молекул можно использовать схему энергетических уровней, приведенную на рис. 9.9. Так, например, молекула азота, у которой 10 валентных электронов, имеет следующую конфигурацию: $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^2(\pi 2p)^2$. Поскольку участие σ2$s$-электронов в образовании связи исключено присутствием двух электронов на разрыхляющей σ*-орбитали 2s, то эти две орбитали фактически эквивалентны двум несвязывающим парам электронов у каждого атома азота. В сумме получаем три связывающие пары электронов, т. е. возникает тройная связь. В молекуле кислорода добавляется еще два электрона, которые, очевидно, должны заселить пару вырожденных π*-орбиталей 2p. Согласно правилу Гунда, электроны будут располагаться по одному на каждой орбитали и будут неспаренными. Это послужило объяснени-

ем парамагнетизма молекулы O_2 и явилось одним из первых успехов метода молекулярных орбиталей. Таким образом, в молекуле кислорода кроме несвязывающих 2s-

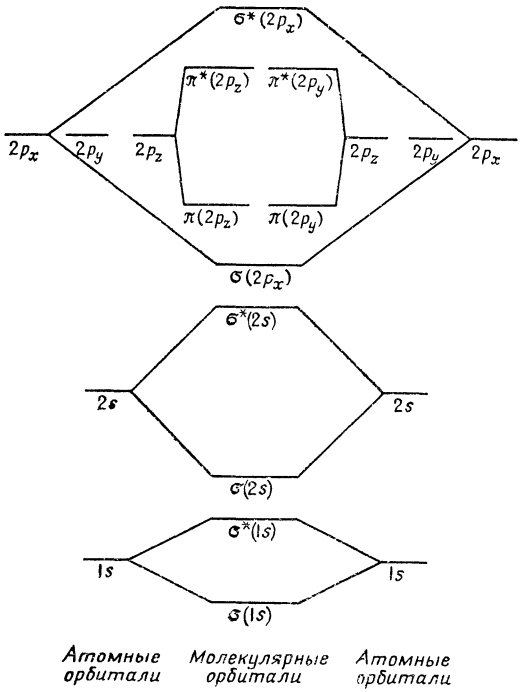


Рис. 9.9. Упрощенная качественная диаграмма энергетических уровней для двухатомной молекулы, например N_2.

электронов имеются еще три поделенные пары и два неспаренных разрыхляющих электрона. Это точно соответствует точечной диаграмме распределения электронов, представленной на стр. 110.

В общем виде молекулярные орбитали многоатомных молекул можно получить методами теории групп, используя свойства симметрии молекулы. На рис. 9.10 показаны МО молекулы воды. Эта схема энергетических уровней

предполагает, что молекула имеет угловую конфигурацию. Диаграмма энергетических уровней для линейной геометрии молекулы НОН была бы такой, как на рис. 9.11. Вывод о том, какую форму — линейную или изогнутую —

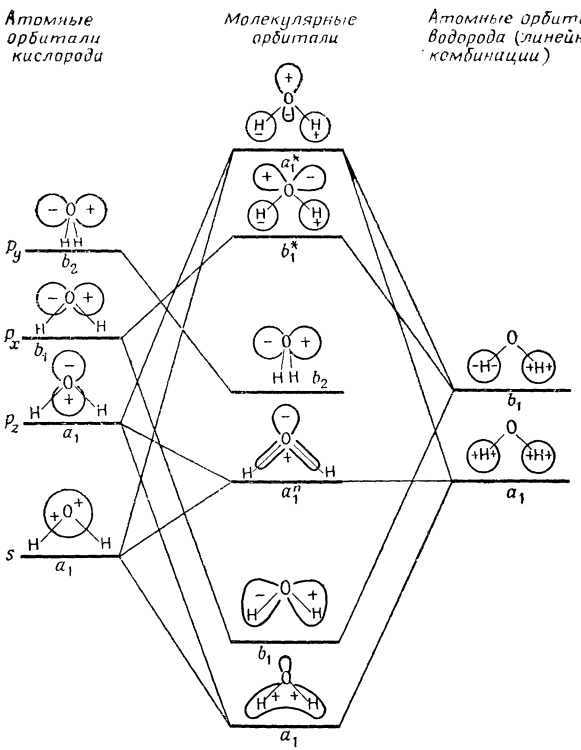


Рис. 9.10. Диаграмма энергетических уровней и молекулярные орбитали для молекулы воды.

следует ожидать для молекулы воды, должен в данном случае основываться на том, какая диаграмма энергетических уровней будет приводить к наименьшей энергии молекулы. π-Орбитали линейной молекулы — это просто несвязывающие p-орбитали атома кислорода, а в изогнутой молекуле b_2-орбиталь соответствует p-орбитали атома кислорода.

Однако a_1^n-орбиталь, хотя в основном сконцентрирована на атоме кислорода и в значительной степени является несвязывающей, в действительности простирается в какой то мере по всей молекуле и, следовательно, имеет некоторый связывающий характер. Отсюда мы приходим к выводу,

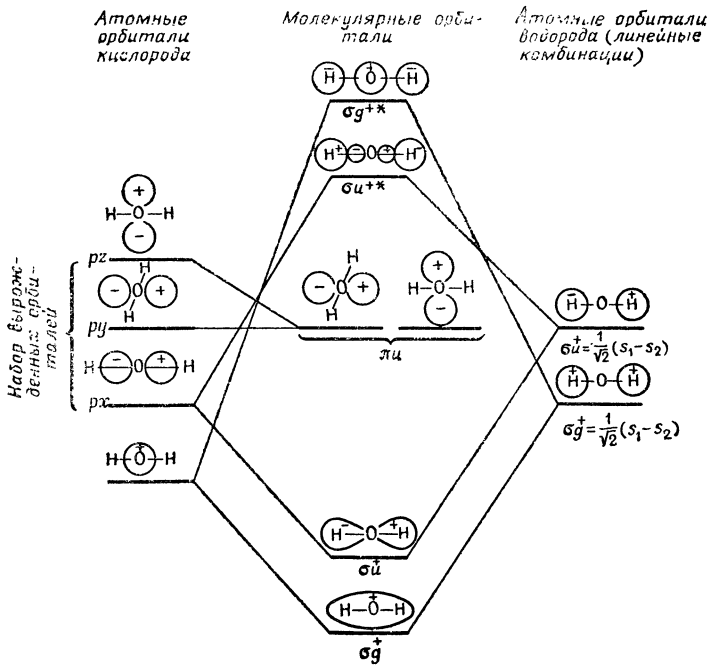


Рис. 9.11. Диаграмма энергетических уровней и молекулярные орбитали для гипотетической линейной молекулы воды.

что более стабильной будет угловая конфигурация молекулы, а не линейная. Очевидно, однако, что этот результат получить не так легко, как методом, рассмотренным в данной книге, или даже методом валентных связей. В общем случае предсказать конфигурацию любой многоатомной молекулы можно только на основе сопоставления относительных энергий различных предполагаемых конфигураций. Для сложных молекул, особенно с низкой симметрией,

определение относительных энергий различных молекулярных орбиталей становится достаточно трудным и неопределенным, поэтому возникает неопределенность в предсказании конфигурации молекулы. По-видимому, достаточно справедливо сказать, что метод МО пока еще не является пригодным для общего предсказания геометрических конфигураций молекул.

Следует отметить, что для линейной конфигурации молекулы воды взаимодействие между связывающими электронными парами минимально, но зато две несвязывающие пары электронов сконцентрированы на *p*-орбиталях атома кислорода, что приводит к их максимальному взаимодействию. Когда молекула изгибается, две несвязывающие электронные пары могут несколько раздвинуться, что ослабит их взаимодействие. Согласно другому предельному случаю, полученному на основе метода валентных связей, две связи образуются за счет двух *p*-орбиталей, а несвязывающие пары остаются на 2*s*- и 2*p*-орбиталях атома кислорода, т. е. на максимальном удалении, что можно легко видеть, если использовать альтернативные, но эквивалентные гибридные *sp*-орбитали. Истинный почти тетраэдрический валентный угол является результатом минимизации взаимодействия между всеми четырьмя парами электронов в валентной оболочке атома кислорода, которые в разумном приближении можно рассматривать как четыре по существу эквивалентные пары. Именно такого рода идеи и лежат в основе данной книги.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Daudel R., The Fundamentals of Theoretical Chemistry, Pergamon Press, 1968.
Gillespie R. J., *Nyholm R. S.*, Progress in Stereochemistry, Vol. II, Butterworth, London, 1958.
Lennard-Jones J. E., Adv. Sci., **51**, 136 (1954).
Linnett J. W., Wave Mechanics and Valency, Methuen, 1960.
Козманн У., Введение в квантовую химию, ИЛ, М., 1960.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азота соединения 132
Алюминия соединения 154

Бериллия соединения 114
Бора соединения 120
Брома соединения 194

Валентные углы
влияние неподеленных пар 52,55
— электроотрицательности лигандов 61
в гидридах 77
в молекулах, содержащих кратные связи 63
— типа AX_4E и AX_3E_2 87
при центральном атоме, имеющем незаполненную валентную оболочку 75
Валентных связей метод 255
Висмута соединения 167
Волновая функция 36, 252, 261

Галлия соединения 154
Германия соединения 161

Дипольный момент 34, 133
Доделя ячейка 38

Жестких сфер модель 45, 82

Индия соединения 154
Инертных газов соединения 203

Йода соединения 194

Карбонилы металлов 240
Касающихся сфер модель 46
Кислорода соединения 143
Кластерные соединения 245
Корреляция зарядов 38
Кремния соединения 161
Ксенона соединения 204

Лития соединения 112
Льюиса диаграммы 12

Многогранники правильные 26
Молекулярных орбиталей метод 266
Мышьяка соединения 167

Оболочки валентные 12, 18
вторичные 109, 188
расположение электронных пар 18
d-Оболочки, несвязывающие 209
эллипсоидальные 213, 222, 224, 226, 232
Октета правило 14
Олова соединения 161
Орбитали 12, 38—40

атомные 252
гибридные 256, 264
двойной связи 64, 69, 142
жесткие 45, 93
молекулярные 266
неподеленной пары 54
несвязывающие 54
разрыхляющие 266
связывающие 47
трехцентровые 78, 79, 118
тройной связи 64
Остов атомный 12, 102

Паули принцип 36, 255, 260
Перекисные соединения 244
Переходных элементов соединения 213
Плотность вероятности распределения электронов 252, 263, 264
Псевдовращение 89, 203

Радикалы свободные 108
Радиус
атомных остовов 48, 53, 62
ионный 53
ковалентный 31, 48

Свинца соединения 161
Связи
длина в молекулах типа AX_5, AX_4E и AX_3E_2 85
длина в молекулах типа AX_5E 60
изогнутые 116, 144, 146, 164, 171, 174, 243
кратные 63, 105
— длина 32, 109
металл—металл 245
многоцентровые 78
порядок 32
трехцентровые 78, 79, 118, 124, 248—250
трехэлектронные 74
четверные 245
энергия 32, 33, 106
Селена соединения 183
Серы соединения 183
Силовая постоянная 33, 34
Спин электрона 36, 255, 261
корреляция 38

Сурьмы соединения 167

Таллия соединения 154
Теллура соединения 183
Теория отталкивания валентных электронных пар 18

Углерода соединения 126

Ферми яма 265, 266
Фосфора соединения 167
Фтора соединения 148

Хлора соединения 194

Щелочноземельные металлы, соединения 151 и сл.
Щелочные металлы, соединения 151 и сл.

Электронейтральности принцип 102
Электронные конфигурации атомов 11, 210
Электронные пары
валентные 14, 15, 18
неподеленные 14, 15
влияние на валентные углы 52, 55
— на длины связей 60, 61
делокализация на вакантные орбитали 121, 134, 143, 144, 146, 149, 164
отталкивание 56, 59
несвязывающие 14, 15
неэквивалентность 52
радиусы 47, 48, 53, 62
размеры облаков 47
расположение на валентных оболочках 18, 92
— на поверхности сферы 94
связывающие 14, 15
стереохимически инертные 156, 165, 193
Электроотрицательность атомов 15, 17, 61, 78, 89
Энергия связей 32, 33, 106

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5

Предисловие автора 9

Глава 1. **Химическая связь** 11

1.1. Электронная структура атомов 11
1.2. Связь, осуществляемая электронной парой. Диаграммы Льюиса 12
1.3. Ионная и ковалентная связи. Электроотрицательность 15
1.4. Расположение электронных пар на валентных оболочках 18
1.5. Конфигурация молекул 20
1.6. Правильные многогранники 26
1.7. Характеристики химической связи 31

Список литературы 35

Глава 2. **Принцип Паули и заполненные орбитали** . . 36

2.1. Спин электрона и принцип Паули 36
2.2. Расположение электронов на валентных оболочках 39
2.3. Перекрывание и взаимное проникновение электронных облаков 46
2.4. Размеры облаков электронных пар 47

Список литературы 51

Глава 3. **Влияние неэквивалентности электронных пар** 52

3.1. Несвязывающие или неподеленные пары электронов и валентные углы 52
3.2. Неподеленные пары валентных оболочек, образующие октаэдрическую и тригонально-бипирамидальную конфигурации 56
3.3. Изменение валентных углов в зависимости от электроотрицательности лигандов 61
3.4. Кратные связи 63
3.5. Валентные углы при центральном атоме, имеющем незаполненную валентную оболочку 75

3.6. Валентные углы в гидридах 77
3.7. Многоцентровые связи 78

Список литературы 80

Глава 4. **Валентные оболочки, содержащие пять электронных пар; молекулы типа AX_5, AX_4E, AX_3E_2 и AX_2E_3** 81

4.1. Расположение пяти электронных пар . . . 81
4.2. Свойства молекул, имеющих пять электронных пар на валентной оболочке центрального атома . . 84
4.3. Внутримолекулярный обмен лигандами (псевдовращение) 89

Список литературы 91

Глава 5. **Валентные оболочки, содержащие более шести электронных пар** 92

5.1. Размещение от 7 до 12 электронных пар на валентной оболочке 92
5.2. Семь электронных пар 95
5.3. Восемь электронных пар 99
5.4. Девять электронных пар 101

Список литературы 101

Глава 6. **Геометрия молекул, образованных элементами второго периода (от лития до неона)** 102

6.1. Размер атомного остова и координационное число 102
6.2. Кратные связи 105
6.3. Стабильные молекулы с неспаренными электронами 108
6.4. Геометрия молекул с центральным атомом от лития до фтора 110
6.5. Литий 112
6.6. Бериллий 114
6.7. Бор 120
6.8. Углерод 126
а) Тетраэдрические молекулы CX_4 126
б) Пирамидальные молекулы CX_3E 127
в) Плоские тригональные молекулы CX_3 . . . 127
г) Линейные молекулы CX_2 130
6.9. Азот 132
а) Тетраэдрические молекулы NX_4 132
б) Пирамидальные молекулы NX_3E 132
в) Угловые молекулы NX_2E_2 136
г) Плоские молекулы NX_3 136
д) Угловые молекулы NX_2E 138
е) Линейные молекулы NX_2 140
6.10. Кислород 143
а) Тетраэдрические молекулы OX_4 143
б) Пирамидальные молекулы OX_3E 144

в) Угловые молекулы OX_2E 145
г) Угловые молекулы OX_2E_2 145
6.11. Фтор 148

Список литературы 150

Глава 7. **Геометрия молекул, образованных элементами третьего и последующих периодов** 151

7.1. Щелочные и щелочноземельные элементы . . 151
7.2. Алюминий, галлий, индий и таллий 154
а) Молекулы типа AX_2; линейная конфигурация 154
б) Молекулы типа AX_3; плоская тригональная конфигурация 155
в) Молекулы типа AX_3E; тригональная пирамидальная конфигурация 155
г) Молекулы типа AX_4; тетраэдрическая конфигурация 157
д) Молекулы типа AX_5; тригонально-бипирамидальная конфигурация 159
е) Молекулы типа AX_6; октаэдрическая конфигурация 160
7.3. Кремний, германий, олово и свинец . . . 161
а) Молекулы типа AX_2E; угловая конфигурация 162
б) Молекулы типа AX_3E; конфигурация тригональной пирамиды 162
в) Молекулы типа AX_4; тетраэдрическая конфигурация 163
г) Молекулы типа AX_4E; бисфеноидная конфигурация 164
д) Молекулы типа AX_5; тригонально-бипирамидальная конфигурация 165
е) Молекулы типа AX_6; октаэдрическая конфигурация 166
7.4. Фосфор, мышьяк, сурьма и висмут 167
а) Молекулы типа AX_2E 168
б) Молекулы типа AX_3 168
в) Молекулы типа AX_3E; конфигурация тригональной пирамиды 168
г) Молекулы типа AX_4; тетраэдрическая конфигурация 174
д) Молекулы типа AX_4E; бисфеноидная конфигурация 176
е) Молекулы типа AX_5; конфигурация тригональной бипирамиды 177
ж) Молекулы типа AX_5E; конфигурация квадратной пирамиды 178
з) Молекулы типа AX_6; октаэдрическая конфигурация 180
и) Молекулы типа AX_6E; конфигурация искаженного октаэдра 182
7.5. Сера, селен и теллур 183
а) Молекулы типа AX_2E; угловая конфигурация 184

б) Молекулы типа AX_3; плоская тригональная конфигурация 184
в) Молекулы типа AX_2E_2; угловая конфигурация 184
г) Молекулы типа AX_3E; пирамидальная конфигурация 185
д) Молекулы типа AX_4; тетраэдрическая конфигурация 188
е) Молекулы типа AX_4E; бисфеноидная конфигурация 190
ж) Молекулы типа AX_5; конфигурация тригональной бипирамиды 191
з) Молекулы типа AX_4E_2; плоская квадратная конфигурация 191
и) Молекулы типа AX_5E; конфигурация квадратной пирамиды 192
к) Молекулы типа AX_6; октаэдрическая конфигурация 192
л) Молекулы типа AX_6E; октаэдрическая конфигурация 193
7.6. Хлор, бром и йод 194
а) Молекулы типа AX_2E_2; угловая конфигурация 196
б) Молекулы типа AX_3E; пирамидальная конфигурация 197
в) Молекулы типа AX_4; тетраэдрическая конфигурация 198
г) Молекулы типа AX_2E_3; линейная конфигурация 198
д) Молекулы типа AX_3E_2; Т-образная конфигурация 199
е) Молекулы типа AX_4E; бисфеноидная конфигурация 200
ж) Молекулы типа AX_5; конфигурация тригональной бипирамиды 200
з) Молекулы типа AX_4E_2; плоская квадратная конфигурация 200
и) Молекулы типа AX_5E; конфигурация квадратной пирамиды 201
к) Молекулы типа AX_6; октаэдрическая конфигурация 202
л) Молекулы типа AX_6E; конфигурация искаженного октаэдра 202
м) Молекулы типа AX_7; конфигурация пентагональной бипирамиды 203
7.7. Соединения инертных газов 203

Список литературы 208

Глава 8. **Переходные элементы** 209

8.1. Несвязывающие *d*-оболочки 209
8.2. Два заместителя; линейные молекулы типа AX_2 213
8.3. Три заместителя; плоские молекулы типа AX_3 треугольной формы 215
8.4. Четыре заместителя; тетраэдрические молекулы типа AX_4 216

8.5. Шесть заместителей; октаэдрические молекулы типа AX_6 218
8.6. Шесть заместителей; тетрагональная конфигурация молекул типа AX_6 222
8.7. Четыре заместителя; плоская квадратная конфигурация молекул типа AX_4 224
8.8. Пять заместителей; молекулы типа AX_5, имеющие конфигурации тригональной бипирамиды и тетрагональной пирамиды 227
8.9. Карбонилы металлов 240
8 10. Перекисные соединения 244
8.11. Связи металл — металл и кластерные соединения 245

Список литературы 250

Глава 9. **Сравнение модели локализованных электронных пар с другими теориями химической связи и строения молекул** 252

9.1. Атомные орбитали (АО) 252
9.2. Перекрывание атомных орбиталей и образование химической связи 255
9.3. Гибридные орбитали 256
9.4. Принцип Паули и распределение электронов 260
9.5. Некоторые трудности, связанные с методом гибридных орбиталей 264
9.6. Метод молекулярных орбиталей (метод МО) . 266

Список литературы 271

Предметный указатель 272

Р. Гиллеспи
ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ

Редактор Т. А. Румянцева
Художник В. Медников
Художественный редактор Н. Г. Блинов
Технический редактор З. И. Резник
Корректор Е. Г. Литвак

Сдано в набор 3/VI 1974 г. Подписано к печати 22/XI 1974 г. Бумага тип. № 2. 84×108 1/32. = 4,38 бум. л. 14,7 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 12,53. Изд. № 3/7726. Цена 87 коп. Зак. 410.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ярославский полиграфкомбинат «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.