

ВОПРОСЫ
СОВРЕМЕННОЙ
ХИМИИ



Г.А.Крестов, Б.Д.Березин

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ



Г.А.Крестов, Б.Д.Березин

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ

Издание второе, исправленное



ЛЕНИНГРАД
„ХИМИЯ”
Ленинградское
отделение
1986

540

К 802

УДК 541

Крестов Г. А., Березин Б. Д.

Основные понятия современной химии.— 2-е изд.,
испр. — Л.: Химия, 1986. — 104 с., ил. (Вопросы со-
временной химии).

Во второе издание (1-е изд. вышло в 1983 г.) внесены исправления,
связанные с уточнением некоторых понятий и терминологии, касающихся
органической химии. Появление принципиально новых научных на-
правлений и технологических процессов часто приводят к необходимости
уточнения и пересмотра общих химических понятий. Предложена новая
современная классификация химических частиц, реагентов, реакций;
рассмотрены такие понятия, как химическое взаимодействие, структура
растворов и сплавов, комплексообразование и др.

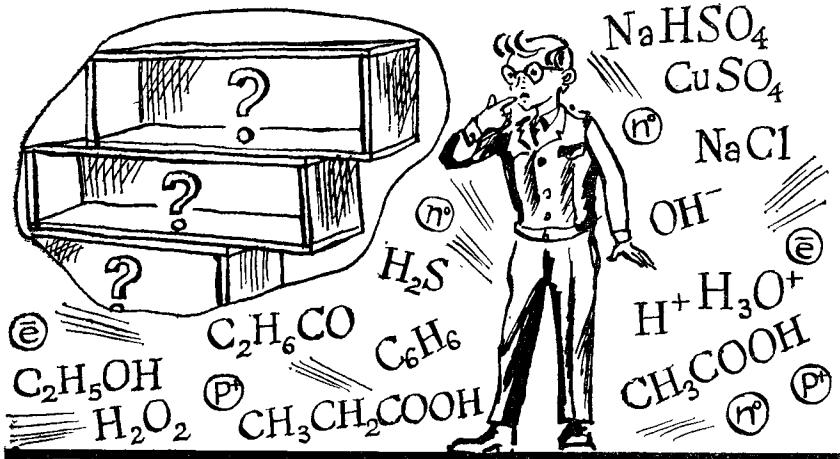
Подана студентам, преподавателям вузов. Будет интересна для
тех, кто желает расширить свои знания по химии.

Библиогр. 19 назв. Ил. 6. Табл. 4.

Рецензенты: канд. хим. наук В. А. Рабинович, канд.
хим. наук З. Я. Хавин, канд. хим. наук А. А. Потехин

К 1802000000—053 53—86
050(01)—86

© Издательство «Химия», 1983
© Издательство «Химия», 1986
с изменениями



ПРЕДИСЛОВИЕ

Научно-техническая революция в химии и химической технологии обусловлена появлением за два последних десятилетия новых научных направлений и принципиально новых технологических процессов. К ним можно отнести исследования химических реакций в плазме, расплавах, неводных и смешанных растворителях, твердофазные реакции, развитие химии редких, расеянных и актиноидных элементов, синтез многих новых перспективных классов органических и металлоорганических соединений. Для исследования структуры и свойств соединений, изучения механизмов реакций и процессов были привлечены многие новые и усовершенствованные классические методы исследования.

В химической технологии заметно увеличилось число используемых веществ и материалов, применяются новые принципы их получения, в том числе лежащие в основе малоотходных производств на базе замкнутых циклов. Все это приводит к расширению одних химических понятий и конкретизации других, к необходимости введения новых понятий и пересмотру старых.

По мере накопления фактических знаний по химии и расширения условий проведения химических реакций стали возникать трудности и противоречия в их классификации. Одни и те же соединения без указания условий проведения реакций стали относить то к кислотам или основаниям, то к комплексным соединениям или лигандам, окислителям или восстановителям. Стало трудно установить место комплексообразования и солеобразования в общей классификации реакций. В связи с этим необходимо уточнение ряда принципиальных позиций в вопросах общей классификации реакций и в определении основных понятий химии,

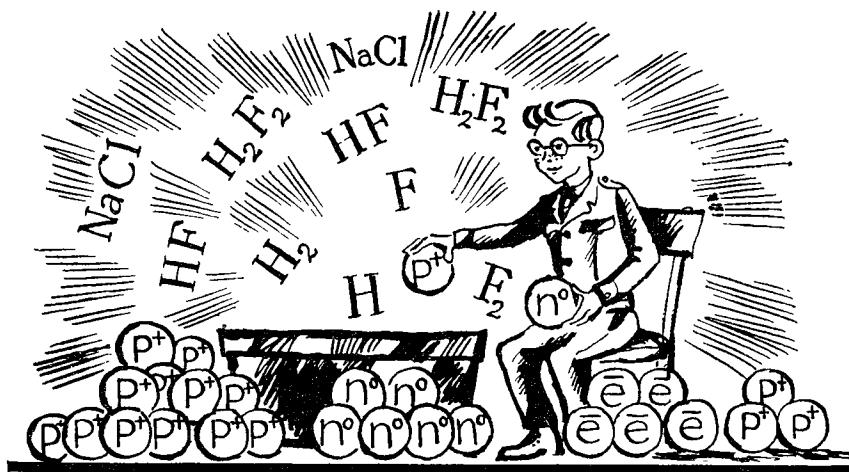
При разработке или уточнении научных понятий, а также при их использовании уместно помнить высказывание Ф. Энгельса: «Все дефиниции (*определения*. — Прим. авт.) имеют в научном отношении незначительную ценность... Однако для обыденного употребления такие дефиниции очень удобны, а подчас без них трудно обойтись; повредить же они не могут, пока мы не забываем их неизбежных недостатков» (К. Маркс и Ф. Энгельс. Сочинения. 2-е изд. М.: Госполитиздат, 1961, т. 20, с. 84).

Недостатки научных определений связаны в основном с элементами субъективизма, которые невольно вносятся при их разработке, а также с недостаточной степенью изученности того объекта, которому дается определение. По мере расширения границ науки, накопления новых научных данных определения должны становиться все более совершенными. Несмотря на то, что научные определения химических понятий, о которых пойдет речь в данной книге, не могут быть источником какой-либо новой информации, поскольку являются только обобщением известных научных фактов, они в наиболее лаконичной форме определяют основные отличительные признаки объектов химии и помогают наметить новые пути их исследования.

Используя многолетний опыт преподавания в области химии, авторы работы сделали попытку обсудить эти проблемы. Рассмотрен ряд основных понятий химии, которые, на наш взгляд, нуждаются в конкретизации и уточнении границ их применимости. Важнейшие термины и определения, которые использованы при изложении материала, вынесены в словарь, помещенный в конце книги.

Эта книга представляет собой переработанное и дополненное издание вышедшей в 1983 г. брошюры «Основные понятия современной химии». В ней более детально рассмотрена специфика жидкого состояния, модельные представления о структуре растворителей и растворов, с позиций вероятностных представлений приведены определения их структуры. Обсуждены сольвофобные эффекты. Введен новый раздел «Осадители и растворители».

В заключение авторы выражают благодарность читателям за отзывы о книге.



Глава 1 ПОНЯТИЕ О ЧАСТИЦАХ ВЕЩЕСТВА

В общем случае под веществом понимают вид материи, обладающей массой покоя. К числу важнейших частиц вещества следует отнести элементарные, атомные и молекулярные частицы, а также некоторые более сложные образования — продукты их ассоциации и агрегации.

Элементарные (фундаментальные) частицы

Этим термином в настоящее время обозначают мельчайшие объекты материи, являющиеся составными элементами атомов вещества, или же объекты, преобразующиеся в эти элементы в процессе взаимодействия друг с другом. На данном уровне развития научных представлений о строении вещества им отводится роль первичных кирпичиков мироздания. Считается, что все многообразие окружающего нас мира построено из ограниченного числа элементарных частиц. Элементарные частицы делят на три класса. К первому классу относят единственную частицу — фотон (квант электромагнитного излучения). Второй класс составляют легчайшие частицы — лептоны, образующие два семейства: электронное (электронное нейтрино, электрон) и мюонное (мюонное нейтринно, мюон). Третьему, самому многочисленному, классу принадлежат легкие и тяжелые частицы — адроны, состоящие из двух семейств: мезонного (пион, каон, мезон и др.) и барионного (протон, нейтрон, гиперон и т. д.). В настоящее время известно несколько сот элементарных частиц и делаются попытки их построения из небольшого числа частиц (кварков). В химии наибольшее значение имеют такие элементарные частицы, как электроны, протоны и нейтроны, из которых образованы атомы химических элементов.

Электрон является первой из открытых элементарных частиц. Электрон — носитель наименьшего электрического заряда (кванта электричества), равного $e = (1,6021917 \pm 0,0000070) \cdot 10^{-19}$ Кл. Масса покоя электрона m_e составляет $9,109534 \cdot 10^{-31}$ кг.

В табл. 1 приведены некоторые свойства электрона, протона и нейтрона.

Таблица 1. Характеристики некоторых элементарных частиц

Свойство	Электрон	Протон	Нейтрон
Масса покоя в m_e	1	1836	1840
Заряд e	−1	+1	0
Стабильность частицы в свободном состоянии	Стабильная	Стабильная	Нестабильная

Атомные частицы

Атомная частица представляет собой систему взаимодействующих элементарных частиц, состоящую из ядра, образованного протонами и нейтронами, и электронов.

Под атомной частицей понимается не только изолированный атом, но и производные от него: атомный (одноатомный) ион, атомный радикал, атомный ион-радикал, образующиеся вследствие ионизации или возбуждения атома и способные к самостоятельному существованию*.

Изолированный атом не имеет заряда, однако он может иметь неспаренные электроны. В последнем случае атом одновременно является атомным радикалом. Атомный ион (K^+ , S^{2-}) характеризуется наличием положительного или отрицательного заряда и образуется в результате удаления или присоединения электронов к атому. Атомный радикал ($H\cdot$, $Cl\cdot$) имеет неспаренные электроны в основном или возбужденном состоянии, а атомный ион-радикал (Cu^{2+} , V^{2+}) — заряд и неспаренные электроны.

Атомная частица является низшим, исходным уровнем химической организации материи. Следующий уровень усложнения частиц — образование из атомных частиц различных атомных ассоциатов. Атомные ($A \dots A$), атомно-радикальные ($A \dots A\cdot$), радикал-радикальные ($A\cdot \dots A\cdot$), ионно-радикальные ($A^\pm \dots A\cdot$), атомно-ионно-радикальные ($A \dots A^\pm \dots A\cdot$) ассоциаты образуются в газовой фазе в условиях отсутствия сильных взаимодействий, т. е. обычно при высоких температурах. В условиях, приближающихся к нормальным ($T = 298,15$ К, $P = 1013,25$ гПа), специфическое взаимодействие между атомными частицами зачастую приводит к образованию молекул и других молекулярных частиц.

* Последнее определяется временем жизни частицы, которое можно измерить физическими методами.

Молекулярные частицы

Молекулярная частица представляет собой систему взаимодействующих элементарных частиц, состоящую из атомных ядер и окружающих их внутренних и валентных электронов. Она образуется вследствие взаимодействия атомных частиц. Образование химических связей между атомными частицами осуществляется валентными электронами.

Под молекулярной частицей понимается наименьшая совокупность атомных частиц, химически связанных в определенном порядке, способная к самостоятельному существованию, т. е. обладающая устойчивой* структурой**.

Молекулярные частицы целесообразно классифицировать в зависимости от наличия или отсутствия заряда и неспаренных электронов на молекулы (отсутствует заряд и неспаренные электроны), молекулярные ионы (имеется заряд, отсутствуют неспаренные электроны), молекулярные радикалы или бирадикалы (отсутствует заряд, имеется один или два неспаренных электрона), молекулярные ион-радикалы (имеется заряд и неспаренные электроны). Наиболее важной частицей является молекула, из которой могут быть получены остальные молекулярные частицы.

Примером молекулярных частиц могут быть Br_2 (молекула), NO_2 , O_2 (молекулярные радикалы), NO_2^- , SO_4^{2-} (молекулярные ионы), O_2^- , Br_2^+ , Br_2^{\cdot} (молекулярные ион-радикалы). Молекула в основном энергетическом состоянии чаще всего не имеет неспаренных электронов. Однако она может переходить в свободно-радикальное состояние в результате возбуждения (воздействие света, теплоты и т. д.). В редких случаях такое возбуждение приводит к обратному процессу, когда бирадикал вследствие спаривания электронов превращается в молекулу, например $\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} {}^1\text{O}_2$. Здесь бирадикал O_2 превращается в синглетный молекулярный кислород ${}^1\text{O}_2$, не имеющий неспаренных электронов. Отнесение молекулярных частиц к отдельным видам, как и в случае атомных частиц, не является абсолютным. Так, исторически некоторые молекулярные радикалы (NO_2^{\cdot} и др.) или бирадикалы (O_2^{\cdot}) принято считать молекулами.

В химии чрезвычайно важным является понятие молекулы. Остановимся на нем подробнее.

Понятие о молекуле в химии введено в связи с необходимостью отличить ее от атома. Понятие о молекуле должно отражать число атомов их взаимное расположение и характер связи между ними (т. е. структуру), а также исключать характерные признаки других частиц (молекулярных ионов, радикалов, ион-радикалов и др.). Последнее необходимо, чтобы не вносить

* Под устойчивыми понимаются частицы, которые могут быть изучены физико-химическими методами.

** См. в словаре термин «конформации».

осложнения в классификацию молекулярных частиц. Не следует называть молекулами ионы, радикалы, ион-радикалы, а возможно, даже биполярные молекулы (аминокислоты и др.) с пространственно разделенными целочисленными зарядами. Эти частицы отличаются от молекул соответственно наличием заряда, неспаренного электрона или того и другого вместе. Частицы с семиполярной связью (оксиды аминов, сульфоксиды, сульфоны и т. п.), в которых заряды находятся на концах ковалентной связи, например $+N-O^-$, $+S-O^-$, целесообразно отнести к молекулам, а не к биполярным ионам, так как в них нет полного переноса заряда.

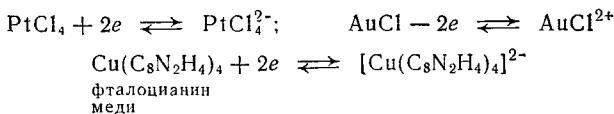
В формулировке понятия молекулы не следует указывать такой признак, как свойства, поскольку они зависят от внешних условий, растворителя, агрегатного состояния. Кроме того, две полимерные молекулы с высокой, но различной степенью полимеризации, а также два высших члена гомологического ряда по своим химическим, а иногда и физическим свойствам могут практически не отличаться друг от друга. Однако у каждого из них имеется своя молекулярная структура и каждый из них является индивидуальным соединением.

В ряде случаев нет смысла говорить о молекулах веществ в конденсированном состоянии, например в случае типичных ионных кристаллов, атомных кристаллов и т. д.

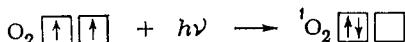
Исходя из вышесказанного можно дать следующее определение молекулы.

Молекула — это способная к самостоятельному существованию, нейтральная по заряду наименьшая совокупность атомов, связанных вследствие химического взаимодействия в определенном порядке (т. е. обладающая определенной структурой), не имеющая, как правило, неспаренных электронов.*

Молекулярным ионом следует называть молекулярную частицу, отличающуюся от молекулы наличием заряда. Заряд может возникать в результате присоединения к молекуле или отщепления от нее электрона. Примерами таких ионов и процессов их образования могут быть следующие:



Молекулярный радикал имеет неспаренные электроны ($N\cdot$, $\text{OH}\cdot$). Молекулярная частица O_2 в основном состоянии имеет два неспаренных электрона и является бирадикалом. Ее возбуждение приводит к спариванию электронов, в результате чего возникает возбужденная молекула синглетного кислорода:



* Это можно установить с помощью физических методов исследования.

Многие комплексные частицы в основном состоянии являются молекулярными радикалами, например $\text{Fe}(\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_4)_4$, $\text{Co}(\text{CO})_4$, или молекулярными ион-радикалами, например $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, CuCl_3^- .

Молекулярный ион, имеющий один или несколько неспаренных электронов в основном состоянии, целесообразно называть молекулярным ион-радикалом $(\text{H}_2\text{O}_2^+) \cdot$, $(\text{O}_2^-) \cdot$, $[\text{Zn}(\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_4)_4^-] \cdot$ и т. д. Молекулярный ион-радикал отличается от молекулы наличием неспаренного электрона (иногда нескольких электронов) и заряда.

Между молекулами, соответствующими им молекулярными радикалами и ион-радикалами существуют различия в электронной структуре и свойствах.

Несколько особое положение в ряду молекулярных частиц занимают макромолекулы полимеров. Они содержат большое число повторяющихся химически связанных друг с другом в единое целое структурных единиц — фрагментов мономерных молекул, обладающих одинаковыми химическими свойствами. Аналогичные особенности присущи молекулам высших членов гомологических рядов органических соединений, начиная с простейшего ряда насыщенных углеводородов.

Продукты ассоциации и агрегации

Дальнейшее усложнение химической организации материи идет по пути образования более сложной совокупности взаимодействующих атомных и молекулярных частиц, так называемых молекулярных ассоциатов и агрегатов, а также их комбинаций. Образование ассоциатов не изменяет фазового состава системы, а при образовании агрегатов возникает новая фаза (чаще всего твердая).

Ассоциаты существуют, как правило, в газообразном состоянии и в растворах $[(\text{HCOOH})_2, \text{H}_2\text{F}_2]$, агрегаты — в твердом $[\text{NaCl}$ (тв.), Si (тв.)] или жидким (эмulsionи) состояниях.

В молекулярных ассоциатах могут возникать как сильные (специфические), так и слабые (неспецифические) взаимодействия между атомами различных молекулярных частиц. В случае сильных взаимодействий молекулярный ассоциат может рассматриваться как молекулярная частица, более сложная, чем исходные $(\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4)$. В случае слабых взаимодействий мы имеем дело с молекулярным ассоциатом, характеризующимся наличием надмолекулярной структуры.

К атомно-молекулярным агрегатам относят молекулярные кристаллы (молекулярный агрегат), например HgCl_2 (тв.), ионные кристаллы (атомно-ионные или молекулярно-ионные агрегаты), например NaCl (тв.) или NH_4NO_3 (тв.), атомные кристаллы (атомный агрегат), например Si (тв.), металлические кристаллы (атомно-ионный агрегат со «свободными» электронами) и др. Особенность атомно-молекулярных агрегатов — возникновение в

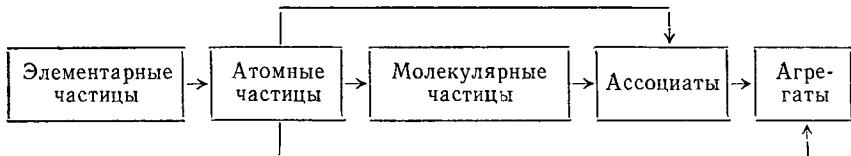
процессе их образования новой фазы с надмолекулярной (кристаллической) структурой. Наиболее определенными являются различия ионных и молекулярных кристаллов.

Молекулярные кристаллы — это агрегаты, образующиеся из молекул в результате слабых межмолекулярных взаимодействий ($HgCl_2$, нафталин, I_2 и т. д.). При нагревании они диссоциируют сравнительно легко на исходные молекулы. Однако для молекулярных кристаллов из крупных многоатомных молекул (красители, сахара и полисахариды и др.) эта особенность исчезает. Из-за большой энергии межмолекулярных взаимодействий в таких молекулярных кристаллах они не могут возгоняться без разложения.

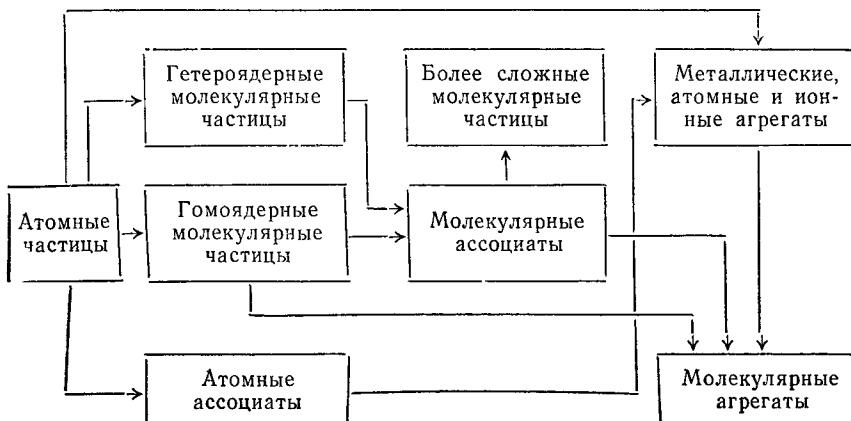
Ионные кристаллы (ионные агрегаты) образуются из ионов вследствие сильных электростатических взаимодействий. Они плавятся и возгоняются, распадаясь на более простые частицы только при довольно высоких температурах. Распад ионных агрегатов на более простые частицы обычно легче осуществляется под воздействием полярного растворителя. Под влиянием сольватации полярным растворителем агрегат теряет ионную структуру и переходит в раствор в виде стехиометрической смеси ионов, слабо взаимодействующих друг с другом.

Схема усложнения частиц вещества

Исходя из вышесказанного, можно видеть, что усложнение частиц вещества идет в направлении:



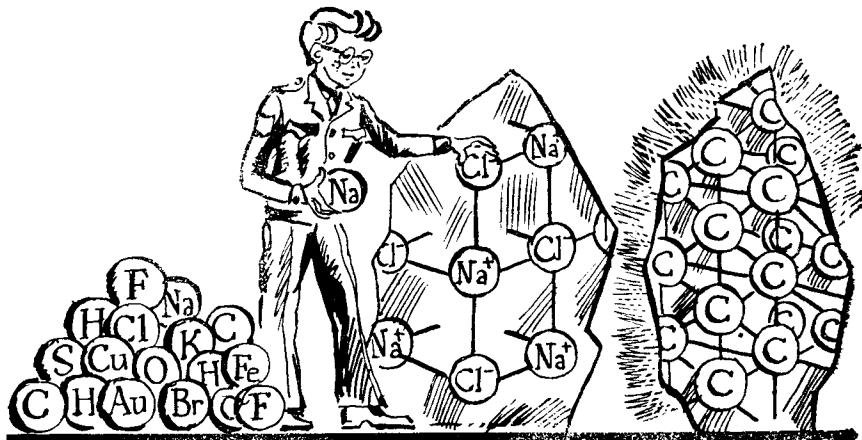
Схематически взаимосвязь атомных и молекулярных частиц, ассоциатов и агрегатов можно представить так:



Под более сложными молекулярными частицами имеются в виде молекулярные ассоциаты второго и высших порядков (например, белки) из нескольких различных по природе надмолекулярных структур.

По мере усложнения частиц в направлении: атомные частицы → молекулярные частицы → ассоциаты → агрегаты — происходит переход количества в качество. Поэтому на каждой ступени усложнения мы имеет дело с совокупностью частиц, отличающихся своей природой, свойствами, степенью связанности, прочностью связей и т. п.

Следует иметь в виду, что для веществ независимо от степени ассоциации или агрегации атомных и молекулярных частиц используются такие понятия, как простые и сложные вещества, химические соединения, которые изображаются стехиометрической формулой вещества с указанием его модификации, агрегатного состояния, внешних условий, чистоты и т. п.



Глава 2

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Вопросы химического взаимодействия и химической связи относятся к числу наиболее важных в химии и давно привлекают к себе внимание. Рассмотрим некоторые из них.

Понятие о взаимодействии

Под взаимодействием в химии понимают такое взаимовлияние (взаимное действие) атомно-молекулярных объектов, которое приводит к образованию их устойчивой совокупности (молекул, ассоциатов, агрегатов), характеризующейся определенными молекулярной и надмолекулярной структурами и способной к самостоятельному существованию.

Химическое и физическое взаимодействия

По энергии образования из атомно-молекулярных частиц определенной их совокупности, по глубине превращения или по изменению свойств исходных частиц взаимодействия условно подразделяют на два вида — сильные (химические) и слабые (физические).

Критерием (мерой оценки) химического взаимодействия в системе из атомно-молекулярных частиц может быть появление частиц с новыми свойствами, которые отсутствовали у исходных частиц, а также значение энергии их образования. Обычно появление новых свойств в результате взаимодействия относительно простых частиц наблюдается при энергиях образования новой частицы не менее 20—40 кДж/моль. Химическое взаимодействие приводит к образованию новых веществ с молекулярной структурой, а также атомно-ионных агрегатов (ионных, металлических,

ских и ковалентных), устойчивых при обычной температуре и давлении.

Физическое взаимодействие не приводит к возникновению новых свойств в системе, состоящей из атомно-молекулярных частиц, и характеризуется энергиями образования ниже 20—40 кДж/моль (слабые водородные связи, диполь-дипольное взаимодействие, силы Ван-дер-Ваальса). Слабые взаимодействия обычно не сопровождаются образованием новых структур или изменением уже существующих в системе, так как основным условием образования структуры является сильное взаимодействие и прочная связь. Следствием физического взаимодействия является переход многих газообразных веществ в жидкое состояние (благородные газы, O_2 , H_2), образование атомных или молекулярных кристаллов (бензол и большинство органических веществ, не содержащих сильно полярных группировок атомов).

Если переход веществ из парообразного в жидкое или твердое состояние сопровождается образованием химических связей, как, например, при конденсации водяного пара в жидкую воду (~ 41 кДж/моль) или паров вольфрама (~ 770 кДж/моль), то такой процесс относится к химическому. Испарение подобных веществ, связанное с разрушением химических связей, также является химическим процессом.

Абсолютного деления на физические и химические взаимодействия, естественно, провести невозможно. Ассоциаты, образованные за счет водородных связей, в ряде случаев по энергии и прочности приближаются к молекулярным частицам. В реальных системах одновременно наблюдаются оба вида взаимодействий.

Количественной мерой взаимодействия являются различия в свойствах устойчивой атомно-молекулярной совокупности по сравнению с составляющими ее атомно-молекулярными частицами в изолированном состоянии. Эти различия могут быть охарактеризованы изменением какого-либо химического свойства (структурного, термодинамического, кинетического и др.) в процессе распада (или образования) устойчивой совокупности на составные части в состоянии идеального газа.

Однако это не всегда просто сделать. Например, в растворах, где особенно сложные условия взаимодействия, не всегда имеется возможность констатировать физико-химическими методами образование или распад новых молекулярных частиц.

Границей между химическим и физическим взаимодействиями является водородная связь (Н-связь).

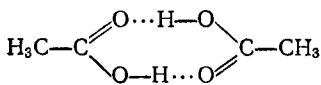
Водородная связь

Водородная связь обусловлена дополнительным взаимодействием между ковалентно связанным атомом водорода одной молекулы и электроотрицательным атомом той же самой или другой молекулы. Если водородная связь осуществляется

В пределах одной молекулы, она называется внутримолекулярной, если же между двумя молекулами, — межмолекулярной. Ковалентно связанный атом водорода не может образовать более одной водородной связи.

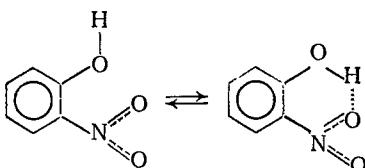
При этом фрагмент молекулы, состоящий из водорода и электроотрицательного атома (Н—А), выступает своеобразным донором атома водорода, передавая его в совместное пользование другому электроотрицательному атому (В) той же или другой молекулы. Этот последний служит акцептором атома водорода. Водородную связь обозначают системой точек, т. е. А—Н…В. Межмолекулярная водородная связь осуществляется, например, между молекулами фторида водорода, воды, спиртов, карбоновых кислот, внутримолекулярная водородная связь — в некоторых би- и полифункциональных соединениях:

Межмолекулярная Н-связь



димер уксусной кислоты

Внутримолекулярная Н-связь



о-нитрофенол

Энергия водородной связи лежит обычно в пределах 10÷40 кДж/моль и занимает промежуточное положение между энергией ван-дер-ваальсова взаимодействия (от долей до 15 кДж/моль) и энергией типичных химических связей (сотни килоджоулей на моль).

Различают «сильные» и «слабые» водородные связи. Сильная водородная связь осуществляется, например, в KHF_2 слабая — в жидким аммиаке.

Сильная водородная связь как межмолекулярная, так и внутримолекулярная достаточно глубоко воздействует на структуру и свойства реагирующих молекул и может приводить к образованию молекулярных частиц с характерными свойствами (HF_2^- , о-нитрофенол и др.). Можно считать, что в подобных случаях водородная связь осуществляет химическое взаимодействие. Образование слабой водородной связи путем взаимодействия протоноакцепторных центров с протонами очень слабополярных связей (С—Н, Si—Н и др.) целесообразно отнести к чисто физическим взаимодействиям ($|\Delta H| < 40$ кДж/моль в расчете на единичную связь).

Водородная связь имеет особо важное значение в биологических системах и образуется между молекулами белков, нуклеиновых кислот и т. п.

Специфическое и неспецифическое взаимодействия

В современной литературе по химии нашли широкое применение термины «специфическое межмолекулярное взаимодействие

ствие» и «неспецифическое (универсальное) межмолекулярное взаимодействие». Они введены в свое время отечественными физиками и хорошо обоснованы. Понятия специфического и универсального межмолекулярного взаимодействия из области спектроскопии были перенесены в теорию растворов, химическую кинетику и термодинамику. Эти термины не являются полными синонимами понятий «химическое взаимодействие» и «физическое взаимодействие».

Специфическое взаимодействие ионно-молекулярных частиц, как правило, представляет собой парное химическое взаимодействие, т. е. возникает между парой атомов двух молекул, и является строго локализованным на определенных орбиталях реагирующих частиц. Оно носит преимущественно донорно-акцепторный характер и ограничивается комплексообразованием и водородной связью. «Слабую» водородную связь также относят к специфическим взаимодействиям. Наиболее характерным признаком специфического взаимодействия является то, что в молекулах всегда можно найти центры локализации такого взаимодействия.

Универсальное (неспецифическое) взаимодействие представляет собой взаимодействие двух или более частиц за счет слабых сил, не имеющее определенных центров локализации в виде конкретных молекулярных орбиталей. В отличие от специфического универсальное взаимодействие проявляется только при массовости участвующих в нем частиц.

Химическая связь

В связи с широтой понятия химической связи до сих пор не существует его четкого определения. На наш взгляд, это понятие можно попытаться сформулировать следующим образом.

Под химической связью понимается такой вид взаимодействия между атомно-молекулярными частицами, который обусловлен совместным использованием их электронов. При этом имеется в виду, что такое обобществление электронов взаимодействующими частицами может изменяться в широких пределах.

Ковалентная связь предусматривает равное обобществление электронов двумя реагирующими частицами (степень обобществления 50 %). Поляризация (преимущественное смещение электронов к одному из двух связанных атомов) дает ионно-ковалентную (полярно-ковалентную) связь, а в пределе — ионную связь («в чистом виде» такой предельный случай никогда не реализуется).

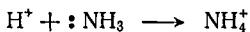
В ковалентных связях действуют электрические силы ядерно-электронного взаимодействия и магнитные силы спин-орбитального взаимодействия. В ионно-ковалентных связях они дополняются электростатическими силами притяжения разноименных зарядов. В ионных связях роль последних является основной. Здесь вклад ядерно-электронных взаимодействий невелик.

Разновидностью ионно-ковалентной химической связи является донорно-акцепторная связь.

Донорно-акцепторная связь

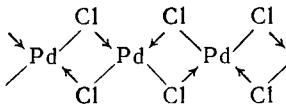
Донорно-акцепторная связь осуществляется за счет неподеленной электронной пары, предоставляемой одной из взаимодействующих атомно-молекулярных частиц на свободную орбиталь другой. Для обозначения данного типа связи используют также термин «координационная связь». Частицу, отдающую электронную пару, называют электронодонором, принимающую ее — электроноакцептором. После взаимодействия электронная пара находится в общем пользовании донора и акцептора. В качестве доноров чаще всего выступают атомно-молекулярные частицы, содержащие атомы N, O, F, Cl, а в качестве акцепторов — ионы переходных элементов.

Традиционным примером образования донорно-акцепторной связи служит образование иона аммония из аммиака, обладающего неподеленной парой электронов, и протона, имеющего вакантную *s*-орбиталь, т. е.



Донорно-акцепторная связь почти всегда является полярной. Она играет важную роль в образовании комплексных соединений, ионно-молекулярных ассоциатов и агрегатов с водородной связью.

К донорно-акцепторным связям относят также некоторые мостиковые связи, например в полимере PdCl_2



Стрелки и черточки здесь указывают только на происхождение связей, но не на их различие. Стрелка обозначает, что при образовании связей в подобных мостиковых соединениях атомы хлора кроме своего неспаренного электрона используют еще свою неподеленную пару электронов, а атомы палладия в возбужденном состоянии кроме своих холостых электронов используют еще вакантные *p*- и *d*-орбитали.

Классификация химических связей

Ионная связь хорошо описывается с позиций электростатических представлений. Ковалентная и ионно-ковалентная связи описываются в рамках метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей и классифицируются на несколько видов.

Важным в методе валентных связей является предположение о том, что при образовании молекулы в основном сохраняется электронная структура составляющих ее атомов. Поэтому химическая связь классифицируется на основе вида атомных орбиталей, участвующих в образовании связей, а также типа их

перекрывания относительно оси связи. Под перекрыванием атомных орбиталей понимается возрастание электронной плотности в промежутке между ядрами атомов, которое приводит к стягиванию положительно заряженных ядер. Химические связи подразделяют на σ -, π - и δ -связи.

σ -Связи образуются в результате перекрывания электронных орбиталей по линии, соединяющей ядра атомов (т. е. по линии связи).

π -Связи образуются путем перекрывания электронных орбиталей по линии, перпендикулярной линии связи*.

δ -Связи образуются вследствие перекрывания электронных орбиталей в плоскости, перпендикулярной линии связи.

В образовании сигма-связи (σ -связи) могут принимать участие атомные s -, p -, d - и f -орбитали. В зависимости от вида атомных орбиталей связи могут быть: σ_{s-s} , σ_{s-p} , σ_{s-d} , σ_{s-f} , σ_{p-p} , σ_{p-d} , σ_{p-f} , σ_{d-d} , σ_{d-f} , σ_{f-f} .

В образовании пи-связи (π -связи) могут принимать участие p -, d - и f -орбитали. В данном случае возможны: π_{p-p} , π_{p-d} , π_{d-d} , π_{d-f} , π_{f-f} .

Более редко образуются дельта-связи (δ -связи). Атомные s - и p -орбитали в образовании δ -связи не могут участвовать. Различают связи: δ_{d-d} , δ_{d-f} и δ_{f-f} .

Между двумя атомами возможна только одна σ -связь. Наряду с ней между теми же атомами могут возникать еще π - и δ -связи, что приводит к образованию кратных связей. Поэтому различают простую связь (кратность ее равна единице) и кратную связь (кратность ее больше единицы). Эти связи имеют существенно различные свойства.

Донорно-акцепторная связь в методе валентных связей классифицируется на дативную σ -связь ($M \leftarrow L$), дативную π -связь ($M \xleftarrow{\pi} L$), обратную дативную π -связь (back-donation, $M \xrightarrow{\pi} L$) и δ -связь в зависимости от направления электронного сдвига между центральным атомом M и лигандом L . Во многих химических соединениях, в частности в комплексных, реализуются сразу два или более типа связей, т. е. образуется кратная химическая связь.

В методе молекулярных орбиталей молекулу рассматривают как целое, а не как совокупность сохраняющих некоторую индивидуальность атомов. Считают, что каждый валентный электрон принадлежит молекуле в целом и движется в поле всех ее ядер и электронов. Электроны распределяются по молекулярным орбиталям. Под молекулярной орбиталью понимают определенное физическое состояние электрона в поле всех ядер и остальных электронов молекулы. Принципиальное отличие атомных орбиталей от молекулярных состоит в том, что первые одноцентровые, т. е. испытывают воздействие одного

* Данное определение принято в неорганической химии.

ядра атома, а вторые — двух- или более центровые, так как число ядер в молекуле не менее двух. Молекулярные орбитали различаются по энергии и симметрии.

Различие типов химических связей проявляется во многих свойствах молекул, например в энергетике молекул, в их электронных спектрах поглощения, ЯМР*-спектрах, дипольных моментах, в реакционной способности, и может быть по этим свойствам установлено.

Зарядность атомов

В результате химического взаимодействия атомов и внешних воздействий на атомах локализуются определенные заряды.

Целочисленный заряд в единицах элементарного заряда возникает на нейтральных атомах и молекулах в результате удаления электронов с атомных или молекулярных орбиталей или же заселения орбиталей электронами. Таким образом возникают ионы и ион-радикалы. В молекулах или атомах вследствие частичного смещения (поляризации) электронного облака с данной орбитали в сторону одного из ядер атомов образуются менее симметричные атомные или молекулярные орбитали, т. е. изменяется первоначальная их форма и энергия. Возникают атомные и молекулярные диполи как результат несовпадения центров положительных и отрицательных зарядов в атоме или молекуле, которые условно описываются нецелочисленными или дробными ($\delta \pm$) зарядами. Различают истинный, эффективный и формальный заряды.

Истинный (реальный) заряд ионизованного или поляризованного атома определяется его электростатическим воздействием на пробный точечный заряд (например, на электрон или протон), расположенный за пределами электронных орбиталей данного атома. Если пробный заряд помещается на любом расстоянии от ядра в пределах атома, то электростатическое воздействие характеризует эффективный заряд.

Любой другой заряд частицы, не отвечающий реальному значению, называют формальным зарядом. Его приписывают свободному атому или чаще всего атому, находящемуся в составе молекулы, после проведения над ней ряда условных операций. Для расчетов формальных зарядов допускают, что сильно полярная молекула является чисто ионной. Путем мысленного разделения молекулы на ионные составляющие возникают представления об ионах, заряд которых измеряется целыми окислительными числами (степенью окисленности). «Степень окисленности» менее удачное понятие, чем «окислительное число», поскольку окисленность (реальное распределение связывающих электронных пар по атомам соединения) определить в настоящее время невозможно.

* ЯМР — ядерный магнитный резонанс.

Окислительное число

Окислительное число представляет собой заряд атома в молекуле, который приписывают ему, исходя из предположения об ионном строении вещества. Окислительные числа — это формальные заряды, приближающиеся к истинным значениям только для одноатомных ионов в состоянии идеального газа. Целочисленный заряд атомной частицы уменьшается при перенесении ее из вакуума в конденсированную фазу. Например, при сольватации иона путем перераспределения его заряда по окружающим молекулам растворителя только формально можно считать заряд иона в растворе тем же самым, что и в вакууме.

Нахождение окислительных чисел атомов в полярных молекулах или ионах основано на том, что молекула в целом должна быть электрически нейтральной. При этом используют определенные правила:

1. Окислительное число элемента в свободном виде или в составе простого вещества равно нулю.

2. Окислительное число элемента в состоянии одноатомного иона в ионном соединении равно электрическому заряду этого иона.

3. Окислительное число элемента в сложных соединениях находят на основании значений окислительных чисел других элементов, входящих в состав данного соединения. Некоторые элементы имеют постоянные окислительные числа, например, фтор (-1), кислород (-2), щелочные металлы ($+1$), щелочноземельные металлы ($+2$). Важнейшие исключения в отношении кислорода составляют пероксиды (-1), фториды ($+2$ в OF_2). Окислительное число водорода принимают $+1$, за исключением гидридов, в которых оно равно -1 . К неполярным молекулам окислительные числа применять не следует.

Несмотря на то, что окислительные числа условны и не дают представлений об истинном распределении электронов в соединениях, использование их представляет известный интерес при решении некоторых вопросов химии (для определения эквивалентов вещества, энергии кристаллической решетки и др.).

Наряду с приведенными правилами окислительные числа (степень окисленности) можно определять, исходя из различной электроотрицательности элементов в соединениях. Не рассматривая дискуссионные стороны вопроса об электроотрицательности, коснемся лишь ряда основных положений.

Первоначально под электроотрицательностью (по Маллигену и Полингу) понимали способность атома в соединении конкурировать за обладание электронной парой с атомом-搭档ом.

Согласно одному из направлений, развитых Маллигеном, электроотрицательность атома (ЭО) в соединении является средней величиной из его потенциала ионизации I и сродства к электрону A .

Значения электроотрицательности некоторых элементов по Малликену и Полингу (приведены в скобках):

Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО
H	2,20	O	3,17	Cd	1,40
Li	0,94	S	2,41	Cu	1,36
Na	0,93	F	3,91	Zn	1,49
K	0,80				
Mg	1,32	Cl	3,00	Fe	(1,83)
B	2,01				
Al	1,81	Br	2,76	Co	(1,88)
C	2,63	I	2,56	Pd	(2,20)
Si	2,44	Ag	1,36	Pt	(2,28)
N	2,33	Au	2,54	La	(1,10)

Если атомы в соединении существенно отличаются по электроотрицательности, например Na и F, Mg и Cl, K и I, то они образуют полярные (а в пределе — ионные) соединения. Для частиц, входящих в состав этих соединений, можно определить окислительные числа.

Если значения электроотрицательности двух атомов в соединении близки (C и H, C и S, N и I и т. д.), то образуется неполярное или малополярное соединение. В этом случае окислительное число может только качественно охарактеризовать действительное распределение электронов между атомами. Примерами таких молекул служат метан и другие углеводороды, CS_2 , NI_3 и т. п. Трудности определения окислительного числа по электроотрицательностям атомов связаны с наличием различных шкал электроотрицательности, в которых значения для одних и тех же элементов существенно различны, и с зависимостью электроотрицательности атомов в соединениях от их валентности и природы окружающих партнеров.

Таким образом, необходимо четко определить границы применимости расчета окислительного числа атомов в соединениях по их электроотрицательности. Определение окислительных состояний атомов в соединениях по электроотрицательности, когда атомы имеют близкие значения электроотрицательности, условно. Однако оно бывает полезно для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций. К атомам в полярных соединениях имеет смысл применять понятие об окислительных числах.

Валентность

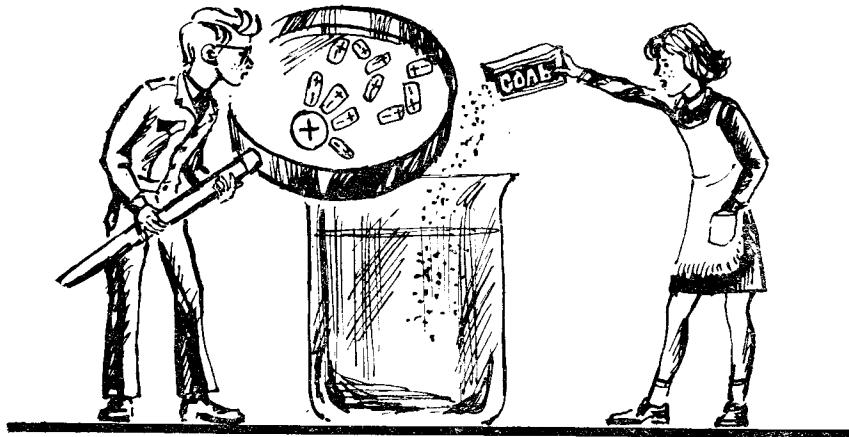
Важнейшим понятием химии является валентность, которую нередко для одноатомных ионов отождествляют с зарядностью, что вряд ли допустимо. По современным представлениям, валентность атома, одноатомного иона или радикала определяется числом его неспаренных электронов, неподеленных электронных пар и вакантных орбиталей в основном или низших возбужденных состояниях, участвующих в образовании химических связей. Можно предложить следующее определение валентности.

Под валентностью атомных частиц понимается их свойство вступать в химическое взаимодействие, количественной мерой которого является суммарное число неспаренных электронов, неподеленных электронных пар и вакантных орбиталей, участвующих в образовании химических связей.

Валентность атомной частицы не является постоянной величиной. Она может изменяться от единицы до некоторого максимального значения (максимальной валентности) в зависимости от природы частиц-партнеров и условий образования химического соединения. Максимальная валентность реализуется при образовании химических связей путем использования всех имеющихся возможностей в системе.

Число химических связей, образуемых атомной частицей в ковалентных соединениях, определяется числом орбиталей, участвующих в образовании связей. Например, в молекуле F_2 валентность фтора принимается равной единице, так как в образовании единственной химической связи $F-F$ участвует одна $2p$ -орбиталь. Эта орбиталь занимается парой связывающих электронов. В CH , CH_2 , CH_3 и CH_4 валентность углерода принимает значения от 1 до 4. Валентность 4 является для углерода максимальной и определяется четырьмя sp^3 -гибридными орбиталами, способными участвовать в образовании химической связи.

В ионных и некоторых других соединениях определение валентности атомно-молекулярных частиц встречает известные затруднения. В этих соединениях нельзя подсчитать валентность по числу связывающих орбиталей, поскольку они отсутствуют. В них валентность определяют числом ионов, находящихся в ближайшем окружении данного иона (в контакте с ним), т. е. координационным числом иона в кристалле. Тогда в ионной паре Na^+Cl^- (г.) ион натрия будет одновалентным, так как контактирует только с одним ионом хлора. В кристалле Na^+Cl^- (тв.) ион натрия будет иметь валентность, равную 6, в соответствии с координационным числом Na^+ в кристалле. Однако ненасыщаемость ионной химической связи (в отличие от насыщаемой ковалентной связи) делает оценку валентности с помощью координационного числа в значительной степени условной.



Глава 3

СТРУКТУРА ВЕЩЕСТВА

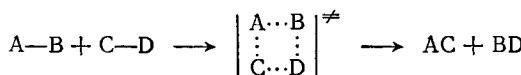
Структурные представления выступают как важнейшие при описании не только твердого состояния вещества и индивидуальных молекул в газовой фазе, но и жидкого состояния, в том числе жидких растворов.

Понятие о структуре

Основываясь на анализе физико-химических объектов, к которым применяется понятие структуры, можно сделать вывод, что материальный объект, имеющий структуру, характеризуется наличием составных частей, энергетическим взаимодействием (связью) между ними, определенным геометрическим расположением составных частей относительно друг друга, устойчивостью в пространстве и во времени. Первый признак свидетельствует о сложности объекта, наличии у него внутреннего строения. Второй признак связан с ограничением подвижности составных частей относительно друг друга и проявлением их коллективных свойств. Третий признак определяет устойчивость к сохранению симметрии независимо от расположения частицы в пространстве и во времени и создает возможность изучения структуры опытным путем. Исходя из вышесказанного, *под структурой следует понимать закономерную пространственную организацию взаимодействующих частиц вещества, устойчивую в пространстве и во времени*.

Для систем, неустойчивых во времени и пространстве (например, переходного состояния реагирующих веществ или так называемого активированного комплекса), вместо структуры пользуются понятием «конфигурация», под которой понимают

мгновенно изменяющуюся структуру (время жизни $\tau \leq 10^{-13}$ с). Реагирующая система из двух (иногда трех) частиц проходит бесчисленное множество состояний с постоянно изменяющимися расстояниями между частицами и энергиями связи между ними. Состояние реагирующей системы, отвечающее максимуму ее энергии на кинетической кривой энергия — координата реакции, называется переходным состоянием. В реакции между двумя молекулами



состояния A—B и C—D называются исходными (начальными), $[ABCD]^{\neq}$ — переходным, а AC и BD — конечными. Исходное и конечное состояния веществ характеризуются их структурой, а переходное — конфигурацией.

Целесообразно различать следующие структурные уровни организации материи: ядерная структура, атомная структура, молекулярная структура, надмолекулярная структура. В химии особое внимание уделяется атомной, молекулярной и надмолекулярной структурам.

Атомная структура

Атомная структура определяется взаимодействиями ядра атома и окружающих электронов, с одной стороны, и межэлектронными взаимодействиями, с другой. К настоящему времени структура атомов в общих чертах известна. В первом приближении *под атомной структурой (атомной частицей)* следует понимать *устойчивую совокупность ядра и окружающих его электронов, находящихся в электростатическом и электромагнитном взаимодействии друг с другом*.

Атомы элементов характеризуются определенной электронной конфигурацией, т. е. определенным распределением электронов по энергетическим уровням и подуровням (атомным орбиталям).

Последовательность заполнения электронами атомных орбиталей подчиняется определенным закономерностям: принципу Паули, принципу наименьшей энергии, в том числе правилам Гунда. Удобным является правило последовательности заполнения атомных орбиталей, сформулированное В. М. Клечковским. В соответствии с этим правилом заполнение подуровней происходит в порядке увеличения суммы главного n и орбитального l квантовых чисел. Причем при каждом значении $(n+l)$ заполнение подуровней идет в направлении возрастания n или уменьшения l .

В настоящее время известны электронные конфигурации любой атомной частицы (атома, иона). С целью записи конфигурации сначала определяют число электронов атомной частицы, затем их размещают по уровням, подуровням в соответствии

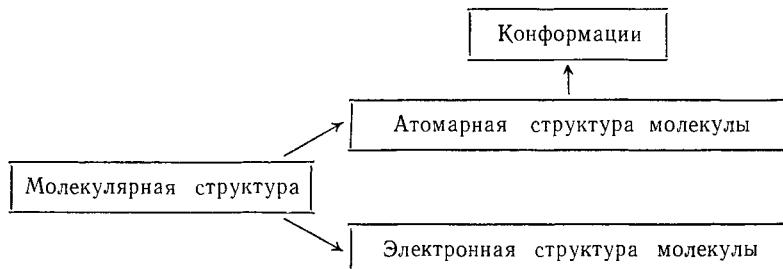
с установленными закономерностями и правилами. Данный вопрос подробно изложен в учебниках и учебных пособиях и здесь не рассматривается.

Молекулярная структура

Под молекулярной структурой понимают сочетание ограниченного числа атомов, имеющих закономерное расположение в пространстве и связанных друг с другом химической связью с помощью валентных электронов.

Глубинные слои электронов оказывают менее существенное влияние на прочность химической связи между атомами.

Обычно молекулярную структуру подразделяют на атомарную (геометрическую) и электронную структуры:



Атомарная (не атомная!) структура молекулы определяется взаимным расположением ядер атомов, межъядерными расстояниями и валентными углами (углами между химическими связями). Многие молекулы при температурах выше абсолютного нуля обладают бесконечным многообразием атомарных структур, обусловленных колебаниями атомных ядер и свободным вращением отдельных фрагментов молекул вокруг ординарных σ -связей (в молекуле этана C_2H_6 — это вращение CH_3 -групп вокруг связи $C—C$). Мгновенно возникающие структуры сложных молекул, образующиеся вследствие вращения вокруг σ -связей, называют конформациями. Их нельзя выделить ни при каких условиях, поэтому они являются не изомерами (хотя их иногда некорректно называют поворотными изомерами), а только пространственными формами одной и той же молекулы. Таким образом, атомарная структура молекулы не представляет собой нечто застывшее, а определяет постоянное движение (колебательно-вращательное) в молекуле.

На рис. 1 приведены только две конформации молекулы этана C_2H_6 — с минимальной (заторможенной) и с максимальной (заслоненной) энергией. Эти конформации отличаются на 12,5 кДж/моль.

Электронная структура молекулы определяется энергией и симметрией в распределении электронного облака всех взаимодействующих и несвязывающих электронов. В настоящее

Рис. 1. Конформации этана:
а — «заторможенная»; б — «заслоненная».

время наиболее изучены атомарные структуры молекул и в меньшей степени электронные.

Молекулярная структура характеризует стереохимические особенности молекулярных частиц, которые определяются равновесной конфигурацией пространственного расположения их ядер.

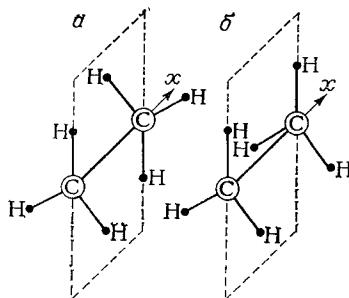
Основы теории химического строения в применении к органическим соединениям заложены А. М. Бутлеровым *, который в 1861 г. на съезде немецких врачей и естествоиспытателей прочел доклад «О химическом строении тел». В нем он высказал основную идею о том, что химические свойства вещества определяются порядком расположения атомов в молекулах, т. е. его структурной формулой, его строением.

Начало изучению стереохимии, т. е. пространственного расположения атомов в молекуле и его влияния на свойства вещества, положили работы Вант-Гоффа (1884)**, который постулировал тетраэдрическое расположение четырех связей атома углерода (или четырех атомов водорода) в метане.

Координационную теорию А. Вернера (1893)^{3*} можно считать началом неорганической стереохимии.

Успехи в области стереохимии связаны с достижениями теории химической связи и физических методов исследования молекул (спектроскопии, рентгенографии, ЯМР и др.).

Геометрическая конфигурация молекул определяется свойствами валентных электронов — их симметрией и энергией, включая сюда и взаимное отталкивание атомов и групп атомов (фрагментов молекул). Эти факторы определяют направлен-



* Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886) — выдающийся русский химик, создатель теории химического строения, глава крупнейшей казанской школы химиков-органиков. Он впервые синтезировал сахаристое вещество из простых соединений, открыл изомерию углеводородов и объяснил само явление изомерии, открыл явление полимеризации (димеризации) изобутилена. Своими блестящими экспериментами он утвердил среди химиков-органиков своего времени созданную им теорию химического строения.

** Якоб Вант-Гофф (1852—1911) — выдающийся голландский химик, один из основателей современной физической химии и стереохимии. Им созданы или значительно расширены химическая кинетика, термодинамика химических реакций, теория разбавленных растворов, учение о равновесиях в водно-солевых системах, теория пространственного расположения атомов в молекулах органических соединений. Первый лауреат Нобелевской премии по химии (1901).

^{3*} Альфред Вернер (1866—1919) — выдающийся швейцарский химик-неорганик, один из основателей химии комплексных соединений. Предложил координационную теорию комплексных соединений. Лауреат Нобелевской премии (1913).

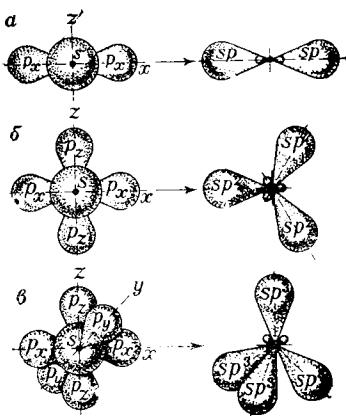


Рис. 2. Типы пространственной ориентации гибридных орбиталей:
а — sp ; б — sp^2 ; в — sp^3 .

нность химических связей в пространстве и типы этой связи (σ -, π -, δ -связь).

Наиболее наглядно атомарная структура описывается в рамках метода валентных связей (ВС).

При образовании химических σ -связей между атомами, имеющими два или более неэквивалентных неспаренных электрона, а в ряде случаев также неподеленные (несвязывающие) электронные пары на

валентной оболочке, происходит гибридизация атомных электронных орбиталей. Сущность ее заключается в том, что несколько различных орбиталей, близких по энергии, заменяются тем же числом одинаковых орбиталей, называемых смешанными или гибридными. Представление о гибридизации во многих случаях хорошо описывает геометрическую структуру молекул.

Неэквивалентными называют электроны с различным орбитальным квантовым числом ($l = 0, 1, 2, 3$). Эти электроны называют s ($l = 0$)-, p ($l = 1$)-, d ($l = 2$)- и f ($l = 3$)-электронами.

В гибридизации могут участвовать s - и p - , p - и d -, s - и d -, а также s -, p - и d -атомные орбитали. В результате гибридизации двух или более орбиталей они теряют присущие им свойства симметрии (s — шаровая, p — осевая, d — осевая или плоскостная и т. д.) и изменяют свою энергию. Гибридизация происходит в результате взаимодействия неэквивалентных электронов в процессе образования химических связей.

На рис. 2 приведены sp , sp^2 - и sp^3 -гибридизации электронов.

При sp -гибридизации вместо двух неодинаковых орбиталей, занятых s - и p -электронами, возникают две одинаковые связывающие sp -орбитали, образующие линейные химические связи. В результате sp^2 -гибридизации из одной шаровой s -орбитали и двух осевых взаимноперпендикулярных p_x - и p_y -орбиталей образуются три гибридные орбитали sp^2 -симметрии. Они направлены вдоль осей, угол между которыми составляет 120° , и лежат в одной плоскости. В случае sp^3 -гибридизации одна шаровая s -орбиталь и три взаимноперпендикулярные p -орбитали образуют четыре одинаковые гибридные sp^3 -орбитали. Их оси направлены от ядра атома к вершинам тетраэдра.

Из рис. 2 очевидно, что sp -гибридизация описывает линейные молекулы (C_2H_2 , $HgCl_2$), sp^2 -гибридизация — угловые ($SnCl_2$) и плоские молекулы (C_2H_4 , BF_3), а sp^3 -гибридизация — тетраэдрические (CH_4 , $TiCl_4$), пирамидальные (NH_3) и угловые (H_2O) молекулы.

Таблица 2. Расположение валентных электронных пар и геометрия наиболее часто встречающихся молекулярных частиц

Обозначения: А—центральный атом; Х—координирующийся атом; Е—неподеленная пара электронов.

Число электронных пар	Расположение электронных пар	Число связывающих пар	Число неподеленных пар	Атомарная структура молекулярных частиц	Пример
2	Линейное	2	0	Линейная AX_2	BeF_2
3	Плоский треугольник	3	0	Плоский треугольник AX_3	BF_3
4	Тетраэдр	4	0	Угловая AX_2E	PbI_2
		3	1	Тетраэдр AX_4	CH_4
		2	2	Тригональная пирамида AX_3E	NH_3
6	Октаэдр	6	0	Угловая AX_2E_2	H_2O
		4	2	Октаэдр AX_6	$[AlF_6]^{3-}$
				Плоский квадрат AX_4E_2	XeF_4

В химических соединениях очень широко распространены и другие виды гибридизации, такие, как d^2sp^2 , d^2sp^3 и т. д. Сама по себе гибридизация атомных орбиталей требует затраты энергии (энергетически невыгодна), однако она может окупаться при образовании химических связей гибридными орбиталями. Гибридные связи приводят к общему выигрышу энергии и поэтому более прочны, чем чистые $s-s$, $p-p$ -связи и др. Таким образом, гибридные орбитали образуют более прочные и более симметричные молекулы, чем негибридные.

За последнее время широкое распространение и признание получила теория, основанная на модели отталкивания электронных пар валентной оболочки. Эта теория наиболее наглядна. Она последовательно развита Гиллеспи и основана на фундаментальном положении, согласно которому стереохимия молекулы зависит, в первую очередь, от числа связывающих и несвязывающих (неподеленных) электронных пар на валентной оболочке. Теория отталкивания валентных электронных пар охватывает систему правил, которые в простой форме могут объяснить и предсказать основные характерные особенности стереохимии молекул. Основное правило состоит в том, что электронные пары, взаимно отталкиваясь, принимают такое расположение, при котором они максимально удалены друг от друга.

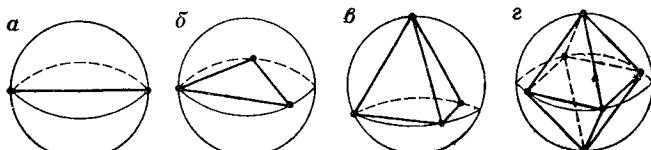


Рис. 3. Расположение точек с максимальным взаимным удалением на поверхности:
а—линейное; б—правильный треугольник; в—тетраэдр; г—октаэдр.

Такому размещению валентных электронных пар соответствует расположение точек на поверхности сферы с максимальным удалением их друг от друга. Примером может служить рис. 3.

В зависимости от числа связывающих и неподеленных пар указанные конфигурации могут привести к нескольким геометрическим формам молекул (табл. 2).

Сказанное свидетельствует о том, что атомарная (геометрическая) и электронная структуры молекул теснейшим образом связаны между собой.

Надмолекулярная структура

Надмолекулярная структура атомно-молекулярных частиц отличается от молекулярной структуры большей сложностью состава и симметрии. Надмолекулярная структура образуется в системах из двух или большего числа молекул со слабым взаимодействием между ними. Молекулы в надмолекулярной структуре связаны силами специфического (водородная связь) или неспецифического (диполь-дипольное, ван-дер-ваальсово) взаимодействия. Однако в случае очень крупных молекул (макромолекул) суммарные силы связи между молекулами (молекулярными структурами) могут оказаться очень большими. Это наблюдается в белках, нукleinовых кислотах, полисахаридах и т. п. В этих случаях возникают сложные комбинации молекулярных структур (надмолекулярные структуры). Разделение этих надмолекулярных структур на отдельные молекулы (молекулярные структуры) происходит обычно более легко (нередко бывает достаточно воздействия растворителя), чем разделение молекул на атомы или радикалы.

Структура жидкости

В настоящее время внутреннее строение жидкостей выяснено только в самых общих чертах. Оно более сложно, чем строение газов и кристаллов.

Первые попытки создания теории жидкого состояния основывались на представлениях о возможности непрерывного перехода от газа к жидкости. При этом имелась в виду близость жидкого состояния с газовым в форме плотных флюидных состояний, а не аналогия жидкости с разреженным газом. Однако в дальнейшем область применения слабо взаимодействующего газа неправомерно расширилась, что привело к представлениям о бесструктурности жидкости. Жидкое состояние при таком подходе рассматривалось как неупорядоченное. Отличие от газообразного сводилось только к разной плотности частиц. В дальнейшем наиболее существенные результаты теории жидкого состояния получены на основе представлений о жидкости как разупорядоченном твердом теле, в котором продолжает существовать близкий порядок, в то время как дальний, характер-

ный для твердого состояния, нарушен тепловым движением. Эта идея выдвинута в 20-х годах ленинградским ученым Я. И. Френкелем*. Ближний и дальний порядок характеризует упорядоченность во взаимном расположении атомов и молекул в жидкостях и твердых телах. Упорядоченность соседних частиц на расстояниях, сравнимых с межатомными, называют близким порядком, упорядоченность последующих частиц — дальним порядком.

Однако и этот подход не является строгим. Представления о квазикристалличности жидкости не вытекают из данных эксперимента, а сам термин включает в себя широкий круг понятий. Квазикристалличность — такое же неприемлемое понятие, как и бесструктурность жидкостей.

Таким образом, не следует буквально понимать близость жидкого и кристаллического состояний. Жидкость как плотная нерегулярная структура более своеобразна, чем допускается квазикристаллическими представлениями. Она имеет многочисленные и подвижные молекулярные образования (ассоциаты). В ней более благоприятные условия для обмена энергией и молекулярных перестроек.

При выяснении особенностей жидкого состояния широко используют структурные представления. Для этой цели применяют конкретные модели строения жидкости. Однако, как следует из вышесказанного, специфика жидкого состояния допускает только вероятностную трактовку структуры жидкости с выявлением ее наиболее характерных черт.

Структуру жидкости следует рассматривать как единую систему, имеющую смысл начиная с некоторого элементарного объема, содержащего минимально предельное число частиц (вещества), где распределение их подчиняется законам статистики. Дальнейшее увеличение числа частиц при сохранении постоянства внешних условий общей структуры не изменяет.

Исходя из вышесказанного, можно дать следующее определение структуры жидкости.

Под структурой жидкости (ее химической организацией) понимают статистическую упорядоченность взаимодействующих атомно-молекулярных частиц в элементарном объеме при заданных условиях, характеризующуюся определенным близким и дальним окружением относительно выбранной частицы, природой межчастичных взаимодействий и степенью их связности.

Типичным примером жидкости, для которой структурные особенности выступают на передний план, является жидкая вода.

* Яков Ильич Френкель (1894—1952) — известный советский физик, член-корреспондент АН СССР. Выполнил крупные работы в области квантовой теории металлов. Заложил основы теории ферромагнетизма. Ему принадлежат фундаментальные труды по теории жидкого состояния (кинетическая теория жидкости), атмосферному электричеству, физике атмосферы, земному магнетизму, био- и астрофизике.

Особенность структуры жидкой воды проявляется в пространственной сетке водородных связей с тетраэдрическим расположением ближайших соседей, наличии пустот с частичным заполнением их молекулами воды, разной степени связанности ее молекул, кооперативном характере водородной связи воды. В связи с этим жидкую воду обладает особыми свойствами по сравнению, например, с теми, которых следовало бы ожидать из характера их изменений в ряду соединений H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te . Так, ее температуры плавления и кипения должны быть равны около 173 и 353 К соответственно вместо 273 и 373 К, наблюдавшихся на опыте. С указанными особенностями связаны максимальная плотность воды при 277 К, высокое значение диэлектрической проницаемости и другие свойства.

Структура твердых тел

В твердом состоянии атомно-молекулярные частицы образуют правильную упорядоченную структуру. Они не могут перемещаться или вращаться (может быть заторможенное вращение). Для них характерны колебания с ограниченной амплитудой около некоторого среднего положения. Конкретная структура твердых тел зависит от вида образующих их атомно-молекулярных частиц и внешних условий.

В молекулярных кристаллах обычно соблюдается принцип плотнейшей упаковки. Последняя является энергетически наиболее выгодной, так как приводит к тесному сближению молекул и к их наиболее сильному взаимодействию. Простейшую модель молекулярного кристалла можно представить в виде плотнейшей упаковки твердых шаров одинакового размера (рис. 4).

Заметное отклонение структуры молекулярного кристалла от плотнейшей упаковки наблюдается, например, когда между мо-

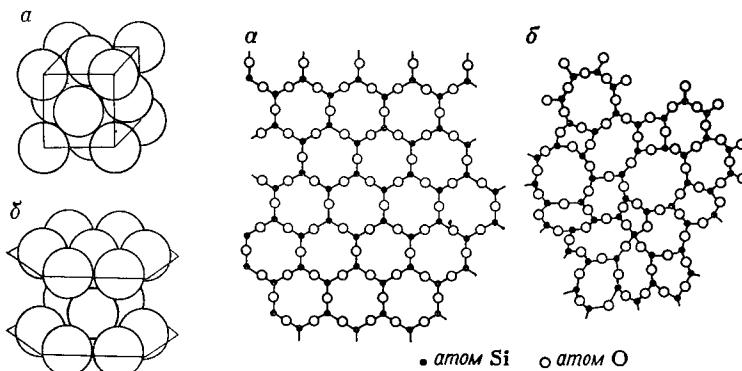


Рис. 4. Расположение сфер в плотнейшей кубической (а) и гексагональной (б) упаковке.

Рис. 5. Строение кристаллического (а) и аморфного (б) диоксида кремния.

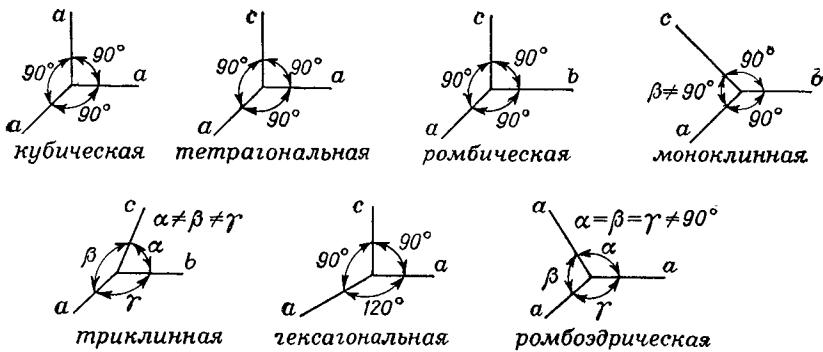


Рис. 6. Геометрические характеристики семи кристаллических систем.

молекулами образуется водородная связь. Типичным примером может быть лед.

Твердые вещества с надмолекулярной структурой подразделяют на аморфные и кристаллические.

Для твердых веществ в аморфном состоянии характерен лишь близкий порядок, проявляющийся в согласованности расположения соседних частиц на расстояниях, сравнимых с размерами молекул. Строение кристаллического и аморфного диоксида кремния схематически показано на рис. 5.

Отличие жидкого состояния от аморфного заключается в том, что в жидкости происходит интенсивный обмен местами между соседними атомами или молекулами (самодиффузия), замедляющийся с увеличением ее вязкости. Поэтому твердое вещество в аморфном состоянии рассматривают как переохлажденную жидкость с очень высокой вязкостью.

Кристаллическое состояние твердого вещества в отличие от аморфного характеризуется как близким, так и дальним порядком. При этом упорядоченность в кристаллах выражается правильным геометрическим расположением частиц, из которых состоит твердое тело.

Каждый кристалл образует плоские грани. Относительные длины ребер и углы между гранями элементарной ячейки кристалла являются характеристиками типа кристалла. Для его описания пользуются системой трех координатных осей, направленных вдоль ребер кристалла. Ребра элементарной ячейки имеют длины a , b , c и углы α , β , γ между ними (рис. 6).

Семь систем координатных осей характеризуют семь пространственных кристаллических систем или сингоний (табл. 3).

Анализ и классификация кристаллов по группам симметрии выполнены Е. С. Федоровым* (1910). Им установлен факт су-

* Евграф Степанович Федоров (1853—1919) — крупный русский ученый, один из основоположников современной структурной кристаллографии, геометр, петрограф, минералог и геолог, академик Российской Академии наук (1919). Разработал теорию геометрического строения кристаллов.

Таблица 3. Геометрическая характеристика кристаллов

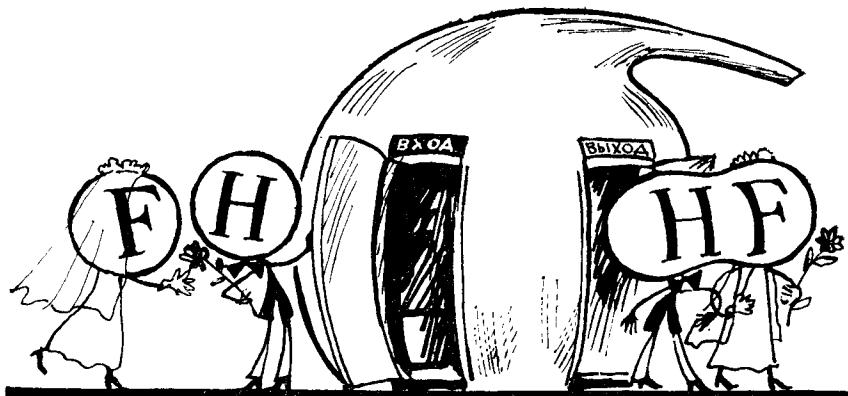
Кристаллическая система (сингония)	Число классов кристаллов	Соотношение констант элементарной ячейки
Триклиниальная	2	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Моноклиниальная	3	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
Ромбическая	3	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	7	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбоэдрическая	6	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Гексагональная	6	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Кубическая	5	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

ществования 32 классов кристаллических систем, объединяющих сходные виды кристаллов. А всего существует 230 форм кристаллических решеток.

Распределение числа форм кристаллических решеток по сингониям и классам неравномерно. Как правило, чем проще химическая формула вещества, тем выше симметрия его кристалла.

Усложнение химической формулы ведет к понижению симметрии кристалла. Главной причиной такого поведения кристаллов является плотность упаковки. Чем она выше, тем более устойчива и вероятна структура кристалла. Свободное пространство здесь оказывается наименьшим.

Наряду с геометрической характеристикой кристаллических решеток широкое распространение получила классификация их по виду химической связи между атомно-молекулярными частицами кристалла (на ионные, ковалентные, молекулярные, металлические и промежуточные между ними).



Глава 4

СТРУКТУРА РАСТВОРОВ И СОЛЬВАТАЦИЯ

Представления о структуре раствора позволяют оценить роль растворителя в сольволитических реакциях и на этой основе решать вопросы термодинамики и кинетики химических реакций в растворах. Эти представления особенно широко используют при изучении явления сольватации в растворах. Поэтому оба понятия — «сольватация» и «структура раствора» — рассматриваются в этой главе. Целесообразно прежде всего остановиться на анализе понятия «сольватация».

В настоящее время имеется определенный экспериментальный материал, который позволяет достаточно конкретно подойти к явлению сольватации атомных и молекулярных объектов и попытаться определить взаимосвязи с близкими по характеру или часто сопутствующими ей явлениями. Рассмотрим сначала сольватацию соединений, которые в растворах распадаются на ионы. К ним применяют понятие «ионная сольватация».

Ионная сольватация

Под ионной сольватацией следует понимать совокупность изменений, связанных с образованием ионного раствора определенной химической структуры и заданного состава из ионов в газообразном состоянии и жидкого растворителя. В работе [10] указаны основные моменты, которые следует учитывать при описании явления сольватации, а также существующие трудности. Приведенное определение строго фиксирует начальное и конечное состояния системы. Кроме того, в нем в общем виде сформулированы те изменения, которые происходят при сольватации. Вместе с тем желательна конкретизация этих изменений.

Наиболее существенным элементом ионной сольватации является координация молекул растворителя вокруг иона с образованием в ближнем окружении химических связей. При сольватации ионов типа тетраалкиламмония ($[N(CH_3)_4]^+$ и др.) эти связи практически ионные для всех известных растворителей. В случае таких ионов, как Co^{3+} , ионы платиновых металлов и некоторых других, со многими растворителями, например жидким аммиаком и водой, образуются комплексные частицы с ковалентными связями. Понятия сольватации и комплексообразования для них неразделимы. Если учесть, что ближнее взаимодействие ион — растворитель сопровождается переходом электронов с орбиталей донора на орбитали акцептора, то станет ясным, что явление сольватации смыкается с окислением — восстановлением.

В процессе взаимодействия ион — растворитель происходит существенное изменение структуры растворителя. В ряде случаев может изменяться и строение самого многоатомного иона. Под влиянием ионов поляризация (протонизация) связи $X-H$ в молекуле растворителя возрастает вплоть до отщепления протона. Этот процесс есть не что иное, как кислотно-основное взаимодействие, конечной стадией которого является сольволиз (гидролиз). Об этих явлениях речь пойдет в главе 5.

Реальный процесс сольватации может сопровождаться ионной ассоциацией, поскольку в растворе мы имеем дело со стехиометрической смесью взаимодействующих противоположно заряженных ионов. Ионная ассоциация является одной из стадий образования твердой фазы.

Таким образом, явление сольватации — это сложный по механизму процесс, который охватывает разнообразные типы химического взаимодействия. Вместе с тем крайние случаи этих взаимодействий, сопровождающиеся разрывом или образованием химических связей (сольволиз, ассоциация и диссоциация, протонирование), из понятия сольватации исключаются. Поэтому, если определить ионную сольватацию как совокупность изменений, связанных с образованием ионного раствора определенного состава из ионов в газообразном состоянии и жидкого растворителя, при которых не происходит разрыва химических связей в ионах растворяющего вещества и молекулах растворителя, а также образования ассоциатов и агрегатов, то из понятия ионной сольватации автоматически исключаются многие сопутствующие ей процессы.

Определенный интерес представляют понятия об идеальной и реальной сольватации. В случае идеальной сольватации и образуется раствор, обладающий свойствами бесконечно разбавленного, в котором первоначальная структура основной массы растворителя не нарушена. В случае реальной сольватации по мере накопления в растворе первично сольвированных ионов структура самого растворителя резко изме-

няется. Изменение происходит вследствие взаимодействия первично сольватированных ионов с молекулами растворителя дальнего окружения. При этом возможно образование второй, третьей и следующих координационных областей сольватации иона.

Сольватация незаряженных частиц

Некоторые особенности имеет сольватация молекул. Следует различать органические и неорганические молекулы. Для неорганических молекул $[HgCl_2, Zn(CH_3COO)_2, HCN]$ и др.] в процессе сольватации характерны все те же явления, которые свойственны ионной сольватации. Им свойственно образование связей с молекулами растворителя в результате донорно-акцепторных взаимодействий, водородной связи и т. д. Сопутствующие явления (сольволиз, окисление — восстановление, протонирование, диссоциация и ассоциация) могут здесь наблюдаться с той лишь разницей, что, как правило, они выражены слабее. К важным исключениям относятся диссоциация, которая может быть очень сильной в случае таких молекул, как HCl , H_2SO_4 , ассоциация с образованием осадков и окисление — восстановление. Для молекул может наблюдаться молекулярная ассоциация, которую в литературе иногда некорректно называют полимеризацией. Все эти сопутствующие явления из понятия сольватации должны быть исключены. В случае неорганических молекул образование 2-, 3-, ..., i -й координационных областей вследствие отсутствия сильных электростатических взаимодействий менее вероятно, чем при сольватации ионов. Изменение структуры самого растворителя также менее существенно.

Если сольватация ионов и неорганических молекул происходит в основном в результате координационных взаимодействий, образования водородной связи (специфическая сольватация), то сольватация малополярных органических молекул осуществляется благодаря диполь-дипольным и дисперсионным взаимодействиям (универсальная сольватация). Поэтому молекулы растворителя оказываются слабо связанными с сольвацирующимися малополярными молекулами. В этом случае сольватация напоминает процесс конденсации, т. е. переход вещества из парообразного состояния в жидкое. В свою очередь конденсацию можно рассматривать как автосольватацию самих молекул растворителя. В случае сольватации органических молекул происходит образование непрочных связей между молекулой и растворителем, вследствие чего явление лучше описывается понятием «кинетическая сольватация».

Возникающие связи молекула — растворитель во многих случаях мало отличаются от тех, которые связывают молекулы растворителя друг с другом. Легко заметить, что и в этом случае при сольватации не происходит разрыва химических связей внутри сольватируемых молекул и в молекулах растворителя.

Определение сольватации

Исходя из вышесказанного, под сольватацией следует понимать всю сумму энергетических и структурных изменений, происходящих в системе в процессе перехода газообразных молекул, ионов, радикалов или атомов в жидкую фазу растворителя с образованием однородного раствора, имеющего определенный химический состав и структуру. Из сольватации следует исключить те изменения, которые сопровождаются разрывом химических связей в растворимых частицах и молекулах растворителя, а также изменения, связанные с образованием ассоциатов и агрегатов.

Энергетические изменения при сольватации в большей степени обусловлены энタルпийными характеристиками, а структурные изменения — энтропийными характеристиками сольватации. Оба вида этих изменений отражают суммарные изменения энергии Гиббса в процессе сольватации и определяются химической структурой раствора.

Понятие о структуре раствора

Строение и структура растворов, а также их свойства зависят в основном от природы растворителя и растворенного вещества, его концентрации, температуры, добавок неэлектролита и других воздействий. Обычно при изучении свойств растворов, в том числе строения и структуры, их подразделяют на две большие группы: растворы неэлектролитов и растворы электролитов.

Под структурой раствора следует понимать статистическую упорядоченность сложной равновесной системы растворитель — растворенное вещество — продукты их взаимодействия в элементарном объеме при заданных условиях, характеризующихся определенным ближним и дальним окружением относительно выбранных частиц раствора разной природы, типом внутри- и межчастичных взаимодействий, степенью их связности.

Структуру растворов неэлектролитов описывают на основе идей о доминирующем влиянии структур компонентов раствора. Здесь выделяют несколько областей, которые определяются либо структурой чистых компонентов, либо структурой их смеси.

Структуру растворов электролитов рассматривают обычно на основе модельных представлений о строении сольватированной частицы (иона) в растворе. Наиболее важным здесь является признание сольватных образований в качестве первой структурной составляющей в растворе.

Такое описание структуры растворов неэлектролитов и электролитов является приближенным, поскольку систему не рассматривают как единую, состоящую из взаимодействующих час-

тиц растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия. Вместе с тем оно плодотворно и позволяет решать многие важные вопросы теории растворов.

В понятии структуры различают обычно два аспекта — геометрический и силовой. Первый описывает взаимное расположение частиц в растворе и характеризуется числами координации, значениями координатных углов, задающих взаимную ориентацию и т. п. Второй связан с потенциальной энергией межчастичного взаимодействия и отражает энергетическую неравноценность различных построений.

Реальные растворы обладают молекулярной и надмолекулярной структурами. В области ближней сольватации в случае ионов или полярных молекул проявляется молекулярная структура сольвата, а для удаленных молекул — надмолекулярная. Причина образования разных структур состоит в наличии неравнозначных взаимодействий: сильных в первом случае и слабых — во втором. В области дальней сольватации атомно-молекулярных частиц наблюдается надмолекулярная структура, обусловленная более слабыми межмолекулярными взаимодействиями. В растворах ионных, полярных и неполярных соединений различные молекулярные и надмолекулярные структуры взаимосвязаны и составляют единую сложную структуру раствора.

Взаимосвязь структуры раствора и сольватации

Определяющими факторами структуры раствора являются координация молекул растворителя около растворенной частицы, а также взаимодействия растворитель — растворитель, частица — частица. Эти же факторы определяют явление сольватации атомно-молекулярных частиц в растворах. В связи с этим структура раствора и сольватация частиц в нем оказываются тесно связанными друг с другом. Эта взаимосвязь нашла отражение в определении сольватации, которое предполагает, что в процессе сольватации могут разрываться только те связи (водородные, ион-дипольные, диполь-дипольные и т. д.), которые участвуют в создании надмолекулярных структур в растворе.

При сольватации одноатомных незаряженных частиц, например благородных газов, слабо взаимодействующих с молекулами растворителя, разрушение старых и образование новых надмолекулярных структур приводит к возникновению новых полостей в структуре растворителя, в которых эти частицы размещаются. При сольватации многоатомных незаряженных частиц (например, метана) происходят дополнительные изменения структуры растворителя, вызванные вращением частиц. При сольватации заряженных частиц вследствие перераспределения зарядов разрушается собственная структура растворителя и

формируются новые структуры связанного растворителя. Эти вопросы подробно обсуждены в работах [9–11].

Сольватация частиц в растворах накладывает отпечаток на все химические реакции и физико-химические процессы, которые в них протекают. Она влияет на скорость и равновесия химических реакций в растворах, на процессы растворения, осаждения, обмена, комплексообразования и др. Например, переход от воды к органическим растворителям, таким, как спирты, эфиры, карбоновые кислоты и ряд других, сильно сдвигает равновесия диссоциации кислот $\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^-$ и комплексов $\text{ML} \rightleftharpoons \text{M} + \text{L}$ влево, в результате чего кислоты становятся менее сильными, а комплексы — более устойчивыми.

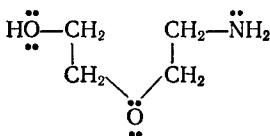
В то время как малополярные молекулы (N_2 , O_2 , CO) намного легче растворяются в органических растворителях, чем в воде, растворимость солей металлов в них резко уменьшается. Эти правила не знают исключений и обусловлены неодинаковым характером сольватации в различных по природе растворителях.

Дело в том, что сольватация вызывает изменение состояния реагирующих частиц (образование сольватокомплексов, перераспределение зарядов, поляризацию и т. п.), а также приводит к созданию определенной среды, в которой протекают химические реакции или физико-химические процессы. Происходит изменение как структуры растворителя, так и структуры самих реагентов. Все стороны многогранной взаимосвязи сольватации и структуры трудно рассмотреть в рамках данной книги. Остановимся только на некоторых аспектах этой взаимосвязи.

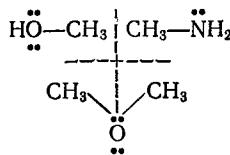
Влияние структуры растворителя весьма отчетливо проявляется на термодинамических характеристиках процесса сольватации частиц. Об этом свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные о зависимостях различных термодинамических параметров от состава растворителя, температуры, давления и т. п. Анализ этих данных показывает, что термодинамические характеристики, связанные со структурными изменениями растворителя при сольволитических реакциях, значительны по величине, различны по знаку и зачастую определяют протекание реакций. Здесь четко проявляется взаимосвязь структуры с сольватирующей способностью растворителя. Например, можно найти, вероятно, немного исключений из правила: чем сильнее структурирован растворитель, тем сильнее он сольватирует полярные молекулы.

При анализе взаимосвязи структуры растворителя и сольватации в нем различных атомно-молекулярных частиц, особенно со сложной молекулярной структурой, следует иметь в виду, что большинство индивидуальных растворителей являются полифункциональными. Они могут содержать как полярные, так и неполярные группы. Например, одноатомные спирты имеют полярную функциональную гидроксильную группу и неполярную — алкильный радикал. Если первая из них склонна к структурированию растворителя и сильной специфической сольватации по-

лярных молекул (или отдельных их фрагментов), то вторая не способна в заметной степени к этим взаимодействиям и может сольватировать лишь неполярные молекулы или их фрагменты (универсальная сольватация). Не удивительно поэтому, что низшие спирты хорошо растворяют как полярные, так и неполярные молекулы. В связи с этим можно рассматривать полифункциональные растворители как смесь полярных и неполярных растворителей с чрезвычайно прочной связью компонентов. По-видимому, можно создать смеси монофункциональных растворителей, моделирующие свойства би- и полифункциональных растворителей. В приведенном ниже примере трифункциональный растворитель может быть смоделирован смесью трех монофункциональных:



β -амино- β' -гидроксидиэтиловый эфир



модельные молекулы

Сольватационные эффекты

Весьма интересным является влияние сольватации и структуры сольватов на физико-химические свойства растворенных веществ. Это влияние проявляется в так называемых сольватационных эффектах, в основе которых лежит изменение физико-химических свойств частиц в результате перенесения их из газовой фазы в растворитель или из одного растворителя в другой, отличающийся полярностью и сольватирующей способностью.

Сольватационные эффекты известны давно. Однако не всегда им уделялось должное внимание. Общим случаем является сольватационный эффект, характеризующий влияние растворителя на самые разнообразные оптические свойства веществ.

Одним из проявлений сольватационных эффектов может служить сольватационный эффект электронного возбуждения. Он известен под названием сольватохромного, а также сольватофлуорохромного эффекта. Физическая сущность его заключается в различном сдвиге полос в электронных спектрах поглощения и испускания молекул при сольватации их основного и возбужденного состояний. Сдвиг измеряется относительно положения полос молекул в газовой фазе. По сольватохромному эффекту можно судить о степени сольватационного воздействия растворителя, его сольватирующей способности, о характере сольватации не только всей молекулы в целом, но и отдельных ее фрагментов.

При протекании химических реакций в растворах наблюдается сольватокинетический эффект. Этот эффект проявляется в изменении активационных параметров и скоростей химических реакций при переходе от газовой фазы

к раствору или при замене одного растворителя другим. Одним из проявлений сольватокинетического эффекта является так называемый кинетический компенсационный эффект. Он характеризуется снижением энергии активации реакций в растворах по сравнению с теми же газофазными реакциями. При этом дополнительная сольватация веществ в переходном состоянии приводит к выигрышу энергии и частично компенсирует энергетические затраты на активацию реагентов. Непременным условием проявления компенсационного эффекта является высокая степень участия растворителя в процессе сольватации исходных реагентов и частиц в переходном состоянии.

Влияние растворителя на термодинамические характеристики химических реакций проявляется в различных сольватационных термодинамических эффектах. Количественной мерой указанных эффектов является разность в термодинамических характеристиках реакций в газовой фазе и в растворе (в двух растворах, один из которых принят за стандартный). Причем

$$\Delta\Delta Y = \Delta Y_p - \Delta Y_g = \sum \Delta Y_{\text{сольв}}$$

Здесь Y — это энергия G , энталпия H , энтропия S , теплоемкость C_p ...; индексы « p » и « g » относятся к характеристике реакций в растворе и газовой фазе.

Сравнительная термодинамическая характеристика реакций в двух разных растворителях по этому уравнению выражается через термодинамические характеристики переноса:

$$\sum \Delta Y_{\text{пер}} = \Delta Y_p - \Delta Y_{p, \text{ст}}$$

Для выявления роли растворителя в химических реакциях необходимо знание сольватационных характеристик (характеристик переноса) каждого реагента.

Сольвофильная и сольвофобная сольватация

В последние годы в научной химической литературе появился ряд перспективных понятий, не включенных еще в общий обиход. К их числу относятся понятия «сольвофильная сольватация» и «сольвофобная сольватация». Эти понятия описывают явления сольватации веществ в неводных растворителях. Для водных растворов давно используют понятия «гидрофильная гидратация» и «гидрофобная гидратация». Термин «гидрофильный» относится к веществам, имеющим склонность взаимодействовать с водой, гидратироваться ею. Термин «гидрофобный» означает отсутствие склонности вещества взаимодействовать с водой, гидратироваться ею.

Сольвофильный реагент — это такой, который имеет склонность сольватироваться данным неводным растворителем (например, ацетоном, диметилсульфоксидом или бензолом).

Сольвофобный реагент, наоборот, не имеет или имеет очень низкую склонность сольватироваться данным неводным растворителем.

В зависимости от конкретного растворителя (ацетон, диметилсульфоксид, бензол и т. д.) реагент может быть ацетонофильным или ацетонофобным, диметилсульфоксидофильным или диметилсульфоксидофобным, бензолофильным или бензолофобным и т. д.

В случае присутствия в растворе молекул сложного строения, содержащих наряду с полярными группами электронодонорного или электроноакцепторного типа ($-\text{OH}$, $=\text{CO}$, $-\text{S}=\text{O}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{F}$, $=\text{N}-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{N}=\text{N}-$ и др.) также и слабополярные группировки ($-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ и др.), состояние этих молекул в растворе будет отличаться рядом особенностей, обусловленных сложностью сольватации таких молекул. Сказанное особенно справедливо для бинарных и многокомпонентных растворителей *. В этом случае сложная молекула (реагент), попавшая в среду полярного растворителя, может быть рассмотрена (и такое рассмотрение наиболее плодотворно!) одновременно как сольвофильный и как сольвофобный реагент, жестко связанные друг с другом химической связью. Ее полярная часть будет сольватирована сольвофильно, а неполярная часть — сольвофобно (если речь идет о воде, то соответственно гидрофильно и гидрофобно). Если в качестве среды будет выступать неполярный растворитель, то сольватация отдельных частей растворенной молекулы изменится на обратную.

Под сольвофильной сольватацией нужно понимать сольватацию неполярной части молекулы неполярным растворителем и сольватацию полярной части молекулы полярным растворителем. Под сольвофобной сольватацией следует понимать сольватацию неполярной части молекулы полярным растворителем и сольватацию полярной части молекулы неполярным растворителем. В бинарном или многокомпонентном растворителе переменного состава будет возникать конкуренция этих видов сольватации между собой, что может привести к изменению химических свойств реагента. В качестве реагента может выступать любая атомно-молекулярная частица.

Широкое распространение получили термины гидрофобная гидратация и гидрофобное взаимодействие.

Гидрофобная гидратация характеризует усиление взаимодействия между молекулами воды дальнего окружения под действием частиц растворенного вещества (добавки неэлектролитов, благородных газов, ионов тетраалкиламмония). Эффекты стабилизирующего действия неполярных частиц, крупных органических и комплексных ионов обнаружены в нашей лаборатории в неводных растворах. Гидрофобные и подобные им

* Бинарный растворитель состоит из смеси двух индивидуальных растворителей, многокомпонентный — более чем из двух.

эффекты являются специфическим свойством растворителей, имеющих пространственную сетку водородных связей.

Гидрофобное взаимодействие характеризует взаимодействие между неполярными (гидрофобными) группами молекул, вызывающих гидрофобную гидратацию. Термин, на наш взгляд, не совсем удачен.

В заключение отметим, что рассмотренные выше эффекты оказывают большое влияние на изменение термодинамических и кинетических свойств растворов.



Глава 5

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Без четкой классификации химических реакций и соединений затруднено успешное изучение и развитие химии, ее плодотворное преподавание. Поэтому вопросам классификации всегда уделялось большое внимание. Принимая во внимание, что всякая классификация является условной (между классами соединений и химических реакций имеются не только различия, но и сходство), целесообразно использовать предложенную ниже классификацию химических реакций и реагентов.

Общая классификация

На основе проведенной ранее классификации частиц и рассмотрения характерных признаков реакций можно заключить, что химические реакции представляют собой процессы переноса электронов, электронных пар, а также протонов или атомно-молекулярных частиц от одних реагентов к другим с изменением их химической природы. Целесообразно классифицировать химические реакции на пять типов:

- I. Реакции переноса электронов с изменением окислительных чисел атомов (окислительно-восстановительные реакции).
- II. Реакции переноса электронных пар с образованием донорно-акцепторных связей.
- III. Реакции переноса протонов с изменением кислотных (основных) свойств частиц.
- IV. Реакции переноса атомно-молекулярных частиц без изменения числа связей (реакции атомно-молекулярного обмена).
- V. Реакции переноса атомно-молекулярных частиц с измене-

нием числа связей: а) реакции диссоциации; б) реакции ассоциации; в) реакции агрегации.

Наряду с реакциями переноса одного вида частиц возможны реакции переноса нескольких видов частиц одновременно. Это сложные химические реакции.

Вышеуказанные классификации охватывают все виды химических взаимодействий в неорганической и большую часть взаимодействий в органической химии. Однако специфика реакций органических соединений требует создания для них более детальной классификации.

Рассмотрим подробно отдельные типы химических реакций.

Реакции переноса электронов с изменением окислительных чисел атомов

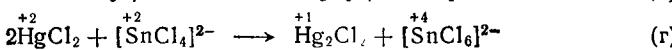
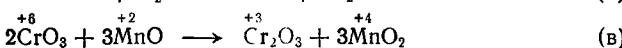
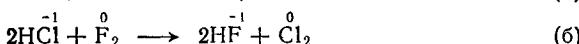
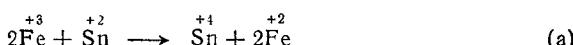
Окислительно-восстановительные реакции сопровождаются полным или частичным переносом (потерей или присоединением) электронов от одного атома к другому с изменением их окислительных чисел в пределах одной или нескольких атомно-молекулярных частиц. Характерной особенностью этих реакций является изменение окислительных чисел, по крайней мере, пары атомов:



Согласно электронной теории, окислением называют потерю электронов ($\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2e$), а восстановлением — присоединение электронов ($\text{Br}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Br}^-$) ионом, атомом или молекулой. Окислителем являются атомно-молекулярные частицы, принимающие электроны, восстановителем — атомно-молекулярные частицы, отдающие электроны. Окисление и восстановление — взаимосвязанные процессы. Если один атом окисляется, то другой — восстанавливается.

Окислительно-восстановительные реакции подразделяют на группы: межмолекулярные (межатомные), внутримолекулярные, диспропорционирования (самоокисления — самовосстановления) и др.

Межмолекулярные (межатомные) реакции окисления — восстановления, составляя наиболее обширную группу окислительно-восстановительных реакций, характеризуются тем, что в них изменяются окислительные числа атомов в разных по природе частицах (атомах, молекулах), например:



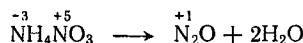
Приведенные реакции окисления-восстановления, за исключением (а) и (д), являются сложными. Наряду с переходом электрона в них происходит последующая передача атомов. Так, в реакции (б) вслед за переносом электрона от восстановителя к окислителю происходит перенос протона. В реакции (в) вторичный процесс — это перенос кислорода, а в реакции (г) — галогена.

Окислительно-восстановительные реакции часто сопряжены с другими процессами — кислотно-основными, комплексообразования и переноса атомов и ионов.

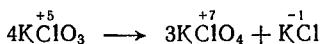
К внутримолекулярным реакциям окисления-восстановления относят такие, в которых происходит изменение окислительных чисел разных атомов, входящих в состав одной и той же частицы, например:



Внутримолекулярные реакции окисления-восстановления, в которых происходит выравнивание окислительных чисел одного и того же элемента, находившегося в исходном веществе в разных состояниях, называют реакциями конпропорционирования, например:



Реакции диспропорционирования охватывают группу окислительно-восстановительных реакций, в которых элемент, находившийся в определенном состоянии окисленности, одновременно повышает и понижает свое окислительное число, например:



Таким образом, протекание окислительно-восстановительных реакций обусловлено межатомной, внутримолекулярной или межмолекулярной передачей электронов.

В тех случаях, когда участником или посредником в передаче электронов от одних частиц к другим является электрод, реакции относят к числу электрохимических окислительно-восстановительных.

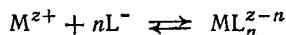
Полное описание окислительно-восстановительных реакций требует как качественной, так и количественной их характеристики. Качественная сторона состоит в умении правильно записать уравнения реакций. Критерием правильности служит сохранение числа атомов и зарядов в левой и правой частях уравнения. Количественная сторона основана на использовании определенных закономерностей.

В химии окислительно-восстановительные реакции принадлежат к числу наиболее распространенных. В основе производства таких важнейших химических продуктов, как аммиак, азотная кислота, серная кислота, металлы и многие другие, а также

процессов горения (сжигание топлива), лежат реакции окисления — восстановления. Дыхание, усвоение растениями углекислого газа с выделением кислорода, обмен веществ и другие биологически важные явления также представляют собой реакции окисления — восстановления.

Реакции переноса электронных пар с образованием донорно-акцепторных связей

Иначе эти реакции называют реакциями комплексообразования или лигандного обмена. Они основаны на образовании донорно-акцепторной связи, возникающей в результате неполного переноса электронной пары с несвязывающих орбиталей атомно-молекулярных частиц, являющихся электроно-донорами, на вакантные орбитали частиц, которые служат электроноакцепторами. Общую схему реакций комплексообразования можно записать так:



В частном случае заряд центрального атома (z) и заряд на лиганде L могут равняться нулю.

В отличие от реакций окисления — восстановления в реакциях комплексообразования происходит передача электронной пары, а не единичного электрона, которая не сопровождается изменением числа непарных электронов на атоме, отдающем электроны. Таким образом, процессом комплексообразования следует считать неполный перенос электронной пары от электронного донора к акцептору с образованием донорно-акцепторной связи. По определению образование протонных кислот из оснований вследствие их взаимодействия с протоном (см. ниже) также будет относиться к комплексообразованию; процессы неполного переноса протона, которые заканчиваются образованием водородной связи, например $C_6H_5NH_2 + CH_3COOH \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 \dots \dots HOOCCH_3$, также попадают в разряд комплексообразования (H -комплексы).

Однако из двух признаков реакций образования протонных кислот и H -комплексов — передачи протона и передачи электрона — первый является более существенным. Поэтому образование водородных связей и координацию ионно-молекулярных частиц протоном целесообразно относить не к комплексообразованию, а к кислотно-основному взаимодействию. Протон в отличие от всех остальных катионов, с которыми имеют дело химики, является элементарной частицей. Это обстоятельство позволяет с полным правом при построении классификационных схем химии отвести протону, как и электрону, особое место (см. III тип реакций).

Реакции комплексообразования в растворах вследствие взаимодействия частиц с молекулами растворителя и продуктами их

диссоциации являются сложными, включающими различные простые типы реакций.

Несмотря на многочисленные попытки дать определение понятиям «комплексообразование» и «комплексные соединения», до сих пор не выработано общепринятых формулировок. Это обстоятельство обусловлено сложностью комплексообразования, многообразием типов комплексных соединений и наличием сходных признаков у комплексообразования и других типов химического взаимодействия. Для комплексообразования в растворах можно в настоящее время предложить следующее определение.

Комплексообразование — это процесс образования устойчивой молекулярной частицы (атомно-молекулярной, ионно-молекулярной или ион-ионного ассоциата), сопровождающийся образованием донорно-акцепторной (дативной σ-, π-, обратной дативной π- или б-) связи. Эта частица носит название комплексной.

Комплексная частица может быть молекулой или ионом. Она может входить в состав комплексной соли, например $K_2[PtCl_4]$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и т. д. В этих примерах комплексные анион $[PtCl_4]^{2-}$ и катион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ входят в состав комплексной соли. Ионы K^+ и Cl^- , находящиеся за пределами внутренней координационной сферы, составляют внешнюю координационную сферу.

Важным этапом в развитии химии комплексных соединений явилось учение Вернера. В соответствии с развитыми им представлениями указанные соединения характеризуются наличием центрального атома (иона) — комплексообразователя, который окружен определенным числом других частиц, называемых лигандами. В качестве лигандов выступают ионы, атомы, молекулы.

Ниже приведен пример строения комплекса и обозначения его составных частей:

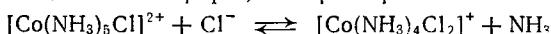


Следует отметить, что понятие комплексообразования в химической литературе зачастую трактуется значительно шире. Под реакциями комплексообразования понимают обычно химические реакции, в которых в качестве хотя бы одного из реагентов или продуктов реакции выступает комплексная частица. Для классификации реакций комплексообразования наиболее важным является образование или наличие относительно устойчивой внутренней координационной сферы, которая при протекании многих реакций не изменяет своего строения, т. е. ведет себя как

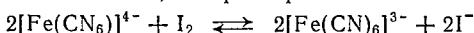
единая многоатомная частица. Вместе с тем определенные превращения могут происходить и с внутренней координационной сферой. Поэтому реакции с участием комплексных соединений могут быть подразделены на реакции без изменения (внешнесферные) и с изменением (внутрисферные) координационной сферы. Для первых из них характерна неизменность самой комплексной частицы; они мало отличаются от реакций для обычных соединений. Для вторых характерны превращения внутренней координационной сферы — лигандный обмен.

Внутрисферные реакции комплексообразования разделяют на группы:

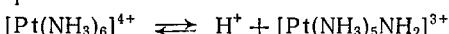
а) реакции, в процессе которых изменяется состав внутренней координационной сферы, например



б) реакции, в процессе которых изменяется окислительное число центрального атома, например



в) реакции, в которых происходит изменение в природе лигандов, например

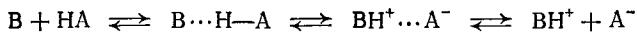


Реакции комплексообразования чрезвычайно многочисленные и находят широкое практическое применение.

Реакции переноса протона с изменением кислотных (основных) свойств вещества

Эти реакции называют реакциями кислотно-основного взаимодействия. Их протекание обусловлено межмолекулярным или внутримолекулярным переносом протона. При этом протон может быть либо локализован (наиболее частый случай), либо делокализован в пределах атомно-молекулярной частицы (более редкий случай делокализованной многоцентровой связи), или его состояние может быть описано совокупностью двух предыдущих случаев (конденсированные состояния). Примером частиц с локализованным протоном могут быть слабые кислоты (HF , H_2CO_3), с делокализованным протоном — сильные кислоты с комплексным анионом ($\text{H}[\text{BF}_4]$, $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Примером промежуточного случая с локализацией — делокализацией протона может служить жидкая вода.

Стехиометрическое уравнение кислотно-основного взаимодействия можно записать так:



Кислотно-основное взаимодействие может остановиться на любой из этих стадий. В связи с этим вполне логично и обоснованно деление химических реагентов на кислоты HA и основания B .

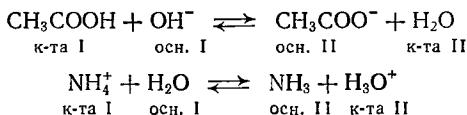
Кислоты — это атомно-молекулярные частицы, способные в обычных условиях ($T = 298,15 \text{ K}$, $P = 1013,25 \text{ гПа}$) к внутримо-

лекулярной или межмолекулярной, полной или неполной отдаче протона, а основания — частицы, способные в этих же условиях к присоединению протона

Процесс может происходить в жидкой, газовой и твердой фазах. Количественной мерой кислотно-основных свойств может быть численное значение константы кислотной (или основной) диссоциации. Условно можно принять за кислоту соединение с константой кислотной диссоциации $K_a \geq 10^{-20}$ (по первой ступени), за основание — соединение с константой основной диссоциации $K_b \geq 10^{-20}$ (по первой ступени).

Соединения с еще более слабыми кислотно-основными свойствами, такие, как CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , не следует относить к разряду кислот и оснований. Последнее вовсе не означает, что в определенных, очень жестких, условиях эти соединения не могут проявить кислотно-основные свойства. Так, в газовой фазе CH_4 может присоединять протон, образуя очень неустойчивую частицу CH_5^+ , т. е. проявлять основные свойства. Однако это не типичное свойство CH_4 и ему подобных соединений.

Реакции кислотно-основного взаимодействия носят название протолитических и являются обратимыми. В обратной реакции также происходит передача протона, т. е. продукты реакции по отношению друг к другу выполняют функции кислот и оснований (BH^+ — кислота, A^- — основание). Например:



Кислоты (I и II) и основания (I и II) в каждой из реакций называются сопряженными.

Важную роль в процессах кислотно-основного взаимодействия играют растворители. По легкости передачи протона их подразделяют на аprotонные и протолитические. Аprotонные растворители, не содержащие протона или удерживающие его ковалентной связью неполярного типа, не вступают в протолитические взаимодействия с растворенным веществом. К ним относят такие, как тетрахлорид углерода, толуол и др. Протолитические растворители, содержащие полярную связь $\text{A}-\text{H}$, например HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH , участвуют в кислотно-основных процессах. По способности отщеплять или присоединять протоны протолитические растворители разделяют на отдельные группы. Растворители, легко присоединяющие протоны, называют протофильными, легко отщепляющие протоны — протогенными, способные присоединять и отщеплять протоны — амфипротонными. Ту же классификацию применяют и к другим веществам. Протогенные и амфипротонные вещества в протофильных растворителях (NH_3 , N_2H_4 и др.) выступают в роли кислот (H_2O , CH_3COOH , H_2S и др.). Наоборот, протофильные и амфипротонные вещества в протогенных

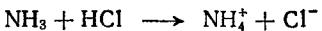
растворителях (HF , HNO_3 и др.) выступают в качестве оснований (H_2O).

Различают нивелирующие и дифференцирующие растворители. В них силу кислот и оснований сравнивают с их силой в водном растворе. Нивелирующие растворители сглаживают различия в константах диссоциации кислот (или оснований), измеренных в воде и в заданном растворителе. Для кислот такими растворителями будут вещества с большим сродством к протону (NH_3 , N_2H_4), чем у воды.

Дифференцирующие растворители увеличивают различия в силе кислот (или оснований). Проявление дифференцирующего действия имеет большое практическое значение. Оно дает возможность, подобрав соответствующий неводный растворитель, проводить анализ и разделение веществ, которые в водном растворе ведут себя практически одинаково. Для кислот дифференцирующими растворителями являются CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ и другие органические растворители, обладающие меньшим сродством к протону, чем вода.

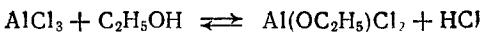
К числу реакций кислотно-основного взаимодействия относят такие важные реакции, как реакции нейтрализации, сольволиза.

Реакции нейтрализации представляют собой химические реакции между кислотами и основаниями и приводят к сильному ослаблению кислотных и основных свойств частиц, например:

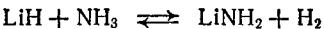


Наиболее типичной реакцией нейтрализации в водных растворах является реакция между ионом гидроксония (H_3O^+ , или $\text{H}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$) и ионом гидроксида (OH^-) с образованием воды. Реакции нейтрализации широко применяют в химических производствах и при обработке отходов в других отраслях промышленности, а также в лабораторной практике.

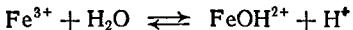
Реакции сольволиза представляют собой реакции растворенных веществ с растворителем, сопровождающиеся его диссоциацией на ионы и образованием из них конечных веществ. Если в реакции участвует вода, то имеют место реакции гидролиза. Их можно определить как обменные реакции взаимодействия веществ с водой, сопровождающиеся изменением pH раствора (в отдельных случаях — без изменения pH). В качестве примеров реакций сольволиза и гидролиза приведены следующие:



алкоголиз (этанолиз) хлорида алюминия



аммонолиз гидрида лития



гидролиз иона железа

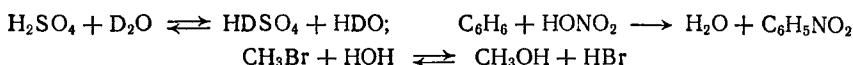


гидролиз гидрофосфат-иона

Из приведенных реакций видно, что сольволиз (гидролиз) приводит к возрастанию кислотных или основных свойств раствора, к изменению рН в сторону удаления от нейтральности среды. Сольволиз, особенно гидролиз, лежит в основе многих важнейших процессов химической промышленности и лабораторной практики. Гидролиз является причиной ряда геологических изменений земной коры, образования минералов, формирования природных вод и почв.

Реакции переноса атомно-молекулярных частиц без изменения числа связей

К таким реакциям относят реакции атомно-молекулярного обмена (изотопного обмена, свободно-радикального, электрофильного и нуклеофильного замещения в молекулах органических соединений и многие другие). Протекание данных реакций сводится к замене одних атомно-молекулярных частиц другими, например:



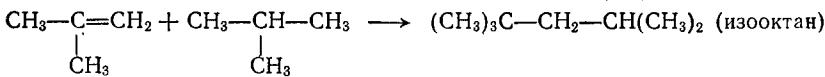
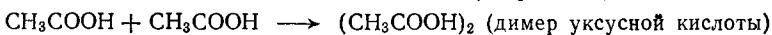
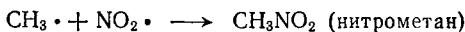
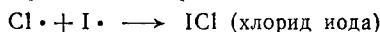
Особенностью их является то, что здесь в значительной степени сохраняются свойства переносимых атомно-молекулярных частиц. Изменяется природа их окружения, но не координационное число.

Реакции переноса атомно-молекулярных частиц с изменением числа связей

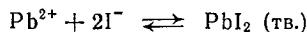
При уменьшении числа связей имеют дело с диссоциацией, при увеличении — с ассоциацией, а в дальнейшем — с агрегацией частиц. К реакциям диссоциации относят атомизацию молекул и их ионный распад (например, $\text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Br}$; $\text{I}_2 \xrightarrow{Q} 2\text{I}$), реакции термической или фотохимической деполимеризации [например, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-_{n-1})$], термической деструкции без участия кислорода, разрушение стабильных ассоциатов (например, ассоциатов красителей), сублимацию ионных, атомных, металлических и ряда молекулярных кристаллов. Из этой группы реакций исключают реакции диссоциации с отщеплением или присоединением протона, который является элементарной частицей.

К реакциям ассоциации относят процессы, противоположные вышеуказанным процессам диссоциации: образование ковалентных молекул из атомов, рекомбинация свободных радикалов и полимеризация без инициирования, реакции присоединения, образование атомных, ионных и зачастую молекулярных

ассоциатов. Примеры таких реакций:



К реакциям агрегации относят образование агрегатов из атомно-молекулярных частиц и ассоциатов. Наиболее характерными реакциями здесь являются реакции осаждения:



В результате из ионов вследствие их ассоциации и дальнейшей агрегации возникает твердая фаза — осадок иодида свинца.

Особенностью реакций переноса атомно-молекулярных частиц с изменением числа связей является сохранение определенной индивидуальности только фрагментов реагирующих частиц, а не молекулярных частиц в целом. Зачастую здесь изменяются координационные числа атомно-молекулярных частиц. Вышеперечисленные типы простых реакций существенно осложняются в результате взаимного сочетания при их протекании в растворах.

Химические реагенты классифицируют по их участию в соответствующих типах простых реакций. Кроме того, целесообразно подразделить реагенты на неорганические и органические.



Глава 6

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Классификация неорганических соединений (реагентов) имеет большое значение для успешного изучения химии. Она базируется на классификации элементов по их свойствам и формам образуемых соединений.

Основой этой классификации является один из фундаментальных законов природы, открытый Д. И. Менделеевым* во второй половине XIX века, — Периодический закон химических элементов, отраженный в периодической системе Д. И. Менделеева.

Неорганические реагенты подразделяют как по составу, так и по свойствам. В первом случае можно выделить одноэлементные, двухэлементные (бинарные) и многоэлементные реагенты. Одноэлементные реагенты представляют собой простые (элементарные) вещества в газообразном, жидком и твердом состояниях (металлы и неметаллы). Они могут различаться по изотопному составу, аллотропной модификации (кислород и озон, белый, красный и черный фосфор, карбон, графит и алмаз). К двухэлементным (бинарным) реагентам относят соединения одного элемента с другим. Например,

* Дмитрий Иванович Менделеев (1834—1907) — великий русский ученый, открывший Периодический закон химических элементов. Учение Менделеева о растворах легло в основу современной теории растворов. Менделеев установил понятие о критической температуре кипения. Ему принадлежит ряд крупных исследований в области теории газов, метрологии и т. д. Он создатель теории минерального происхождения нефти. Менделеев — автор знаменитого труда «Основы химии» (1869), выдержавшего многочисленные издания на русском, немецком, английском, французском и других языках, который и поныне является настольной книгой многих химиков.

металлов с кислородом (оксиды), галогенами (фториды, хлориды, бромиды, иодиды), водородом (гидриды), бором (бориды), углеродом (карбиды), кремнием (силициды), азотом (нитриды), фосфором (фосфиды), серой (сульфиды); неметаллов с кислородом (оксиды), водородом (углеводороды, бораны, сероводород) и т. д. К многоэлементным реагентам относят соединения, имеющие в своем составе не менее трех различных элементов. Это соли кислородсодержащих кислот (KNO_3 , BaSO_4), гидроксиды $[\text{NaOH}, \text{Al}(\text{OH})_3]$, кислородсодержащие кислоты (HNO_3 , H_2SO_4) и многие другие.

Во втором случае неорганические реагенты делят на классы соединений, обладающие общими характерными свойствами. К ним прежде всего относят: окислители и восстановители, комплексообразователи и лиганды (в комплексных соединениях), кислоты и основания, растворители и осадители.

Деление реагентов по функциональному признаку является наиболее целесообразным. Поэтому мы остановимся на нем более подробно.

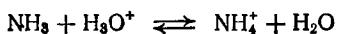
Основные положения

Одна и та же атомно-молекулярная частица в химических реакциях может проявлять различные химические свойства. Она может быть донором или акцептором электрона, протона или какой-либо атомно-молекулярной частицы. Изменяя условия протекания реакции (среду, температуру, давление), можно оказать влияние на химические свойства реагирующих частиц. При этом преобладающим их свойством по отношению к другим может быть окислительное или восстановительное, кислотное или основное, электронодонорное (лиганд) или электроакцепторное (комплексообразователь) и т. д. Образующиеся в процессе химической реакции атомно-молекулярные частицы в зависимости от различных факторов (природы растворителя, окружения, температуры и др.) могут либо сохранять свою индивидуальность, либо образовывать ассоциаты или агрегаты.

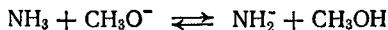
В заданных конкретных условиях во многих случаях не составляет большого труда определить преобладающие химические свойства частиц и на данной основе провести их классификацию. Для этой цели служат термодинамические константы диссоциации (ионизации), окислительно-восстановительные потенциалы, потенциалы ионизации атомов и молекул.

Для примера рассмотрим химические свойства аммиака. Его молекулы могут выступать в качестве основания и кислоты, восстановителя и окислителя, лиганда и комплексообразователя и т. д.

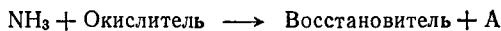
При обычных условиях в водных растворах в присутствии кислот аммиак является типичным основанием:



В ряде неводных растворителей аммиак играет роль кислоты, например:

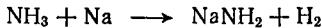


Восстановительные свойства аммиака проявляются в реакциях с типичными окислителями. При этом

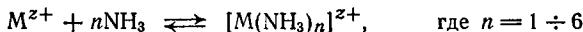


где $\text{A} = (\text{N}_2\text{H}_4, \text{NH}_2\text{OH}, \text{N}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{NO}_3^-)$

Аммиак может выступать также в роли окислителя, например, по схеме:



В растворах солей переходных металлов (M^{z+}) аммиак может быть лигандом, образуя многочисленные аммиачные комплексы:



Однако чаще всего аммиак выступает как основание и как лиганд. Все остальные его химические признаки в обычных условиях подавляются этими двумя. Поэтому аммиак относят в химии к основаниям и к лиганда姆.

Можно показать сложную многообразную природу таких частиц, как HOCl , HgCl_2 , и многих других.

Химическая классификация реагентов может быть дана только с учетом их роли в той или иной химической реакции. Вне химических реакций можно говорить лишь о возможных свойствах на основе различных структурных, термодинамических и кинетических характеристик атомно-молекулярных частиц.

Окислители и восстановители

Способность веществ выступать в роли окислителей и восстановителей характеризуется их окислительно-восстановительными потенциалами в растворах, потенциалом ионизации и сродством к электрону в газовой фазе.

Типичными окислителями являются вещества, содержащие элементы в высших степенях окисленности, которые могут только восстанавливаться (принимать электроны). Например, азот +5(HNO_3 , нитраты), сера +6(H_2SO_4), хром +6(K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), марганец +7(KMnO_4). Окислительные свойства характерны также для галогенов, кислорода, кислородсодержащих кислот галогенов, водорода с окислительным числом +1, ионов некоторых металлов в высших степенях окисленности (Hg^{2+} , Fe^{3+}) и других частиц, имеющих высокое сродство к электрону.

Типичными восстановителями служат вещества, содержащие элементы в низших степенях окисленности, которые могут только окисляться (отдавать электроны). Например, иод -1(HI , иодиды), сера -2(H_2S , сульфиды), азот -3(NH_3 , соли аммония).

Восстановительными свойствами обладают активные металлы (Na, Mg, Zn, Al, Fe) и некоторые неметаллы (H, C, P, Si), гидриды металлов, ионы в низших степенях окисленности (Cu^+ , Hg_2^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+}), имеющие низкие окислительные потенциалы.

Вещества, содержащие элементы с промежуточными степенями окисленности, в зависимости от окислительно-восстановительной способности партнера и условий реакции могут выступать и как окислители и как восстановители. Например, азот +3(HNO_2 , нитриты), сера +4(SO_2 , сульфиты) и т. п.

Комплексные соединения. Комплексообразователи и лиганды

Чтобы установить признаки комплексных соединений, а тем самым развить понятие о них, целесообразно кратко рассмотреть их основные особенности.

Типичные комплексы — это сложные молекулярные частицы, образованные в результате донорно-акцепторного взаимодействия атома (иона), называемого центральным атомом (ионом) или комплексообразователем, и заряженных или нейтральных частиц (лигандов), способных к независимому существованию в средах (в растворе, расплаве, твердой и газовой фазах), в которых происходит образование комплекса.

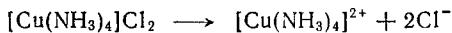
По определению к комплексным соединениям не относят анионы кислородсодержащих кислот, такие, как NO_3^- , SO_4^{2-} , BO_2^- , SO_3^{2-} , WO_4^{2-} , которые не образуются за счет донорно-акцепторного взаимодействия из N^{5+} , S^{6+} , B^{3+} , S^{4+} , W^{6+} и анионов O^{2-} . Эти анионы являются многоатомными частицами с типично ковалентной связью. К комплексным соединениям нецелесообразно относить также металлоганические соединения [например, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, ClMgCH_3 , $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ и др.], которые не образуются из составляющих их частиц путем донорно-акцепторного взаимодействия.

Приведем несколько примеров типичных комплексных соединений: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, HgCl_2 , $[\text{FeCNS}]^{2+}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

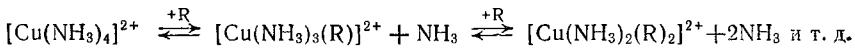
Все комплексные соединения (с молекулярными лигандами, с анионами, или ацидологандами, смешанные молекулярно-ацидокомплексы и внутримолекулярные соли) получаются при ступенчатой ассоциации частиц вследствие заполнения вакантных орбиталей центрального атома электронными парами лигандов (однако, естественно, они могут быть получены и другими путями). Наличие подходящих орбиталей вытекает из электронной структуры частиц и устанавливается методами спектроскопии.

Комплексные соединения, имеющие внешнюю координационную сферу, в среде полярных растворителей подвергаются сначала первичной (электролитической) диссоциации, идущей с

полным отщеплением ионов внешней сферы *

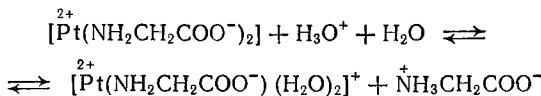


а затем вторичной обратимой сольволитической диссоциации, например:



Здесь R — молекула полярного координирующего растворителя [спирт, вода, диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) и т. д.]

В тех случаях, когда вторичной диссоциации подвергаются внутрикомплексные соли, в которых реализуются чрезвычайно прочные дативные связи (например, комплексонаты, дитизонаты, порфирины и т. п.), диссоциация носит сольвопротолитический характер, т. е. в реакции принимают участие одновременно и растворитель, и протон (чаще всего их ассоциат-сольватированный протон):



Существуют сложные ассоциаты со слабым взаимодействием составных частей, которые в полярных растворителях (вода, этанол, ДМСО, ДМФА и др.) подвергаются полной сольволитической диссоциации и к разряду типичных комплексов не могут быть отнесены. Примером таких соединений могут служить так называемые двойные соли, например $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, которые имеют некоторые признаки комплексных соединений лишь в твердой фазе.

На основании рассмотренного материала можно предложить следующее определение комплексного соединения.

*Комплексное соединение — это молекулярная частица, которая образуется из способных к независимому существованию лигандов и центральных атомов, исключая протон, вследствие образования донорно-акцепторных связей. Она обладает достаточной ** устойчивостью к сольволитической диссоциации в полярных растворителях.*

В качестве центрального атома-комплексообразователя могут выступать как атомы металлов (Со, Fe, Cr и т. п.) или иногда неметаллов (Si, P, As), так и их одно- и более высокозарядные ионы. В составе комплексного соединения центральный атом-комплексообразователь чаще всего несет на себе положительный заряд, эффективное значение которого колеблется от +0,3 до +2 единиц электронного заряда. Поэтому названия «центральный атом-комплексообразователь»

* Если внешняя сфера в данном растворителе не подвергается полной диссоциации, то говорят о существовании внешнесферных комплексов

** За количественную меру устойчивости могут быть условно приняты значения, характеризуемые константой устойчивости $K_y \geq 0,1$.

и «центральный ион-комплексообразователь» можно считать равнозначными. Таким образом, *центральный атом (ион)-комплексообразователь* — это *атомная частица, которая в составе комплекса может координировать вокруг себя определенное число лигандов (чаще всего большие двух)*. В связи с тем, что в составе ковалентных частиц, таких, как CH_4 , NH_3 , SiCl_4 , SO_4^{2-} , CH_3OH , можно также выделить центральный атом, окруженный прочно связанными с ним партнерами, употреблять термин «центральный атом», когда речь идет о комплексных частицах, не следует. В этом случае целесообразно пользоваться полным термином «центральный атом (ион)-комплексообразователь».

Типичными центральными атомами-комплексообразователями являются атомы (ионы) *d*- и *f*-элементов. Им существенно уступают по комплексообразующей способности атомы (ионы) *s*- и *p*-элементов. Наиболее слабые комплексообразователи — катионы щелочных и щелочноземельных металлов.

Реагенты, содержащие центральный атом (ион)-комплексообразователь, называют комплексообразователями. К ним прежде всего следует отнести растворы солей переходных элементов середины четвертого, пятого и шестого периодов периодической системы Д. И. Менделеева, а также редкоземельных и актиноидных элементов.

В качестве лигандов могут выступать одноатомные анионы (Cl^- , Br^- , I^- , F^-), многоатомные анионы (OH^- , CN^- , CNS^- , PO_4^{3-} , CH_3COO^- и многие другие), относительно простые неорганические и органические молекулы (H_2O , NH_3 , C_2H_4 , N_2 , CO , O_2 и др.), сложные органические молекулы — моно-, би- и полифункциональные производные углеводородов (амины, спирты, кетоны, аминокислоты, аминоспирты, дикетоны, кетокислоты, гетероциклы и др.).

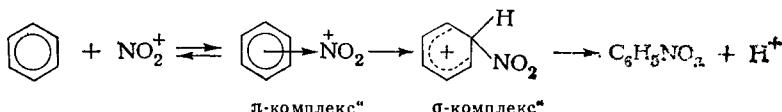
В зависимости от молекулярной структуры и от наличия или отсутствия заряда лиганды подразделяют на анионные, или ацидолиганды (Cl^- , CH_3COO^-), молекулярные (H_2O , NH_3 , CO), циклообразующие (хелатирующие) ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), циклические (C_5H_5), макроциклические и т. п.

В зависимости от характера лигандов комплексные соединения также делят на группы.

К разряду комплексных соединений не следует относить так называемые комплексы с переносом заряда, например $\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdots \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$, так как в них нет локализованных донорно-акцепторных связей, а взаимодействие обычно столь невелико, что они полностью распадаются на составные части в среде полярных растворителей. Поскольку делокализованные химические связи типичны для таких соединений, как дibenзолхром $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, цикlopентадиенилжелезо (ферроцен) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, целесообразно выделить группу комплексов с делокализованной

донорно-акцепторной связью. Представители этой группы, как правило, по свойствам близки к металлогорганическим соединениям.

К разряду комплексных соединений нельзя также отнести π - и σ -комплексы, образующиеся в ходе органических реакций, например при электрофильном замещении в аренах. Так, в процессе нитрования бензола нитрующей смесью, состоящей из концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 , преобладающими являются взаимодействия:



Здесь в быстрой обратимой реакции бензол и нитроний-ка-тион (NO_2^+) образуют сначала « π -комплекс» в результате ион-дипольного взаимодействия, который в следующем энергоемком процессе (происходит разрушение системы ароматических π -орбита-лей!) медленно преобразуется в « σ -комплекс». Этот « σ -комплекс» является интермедиатом в реакции нитрования и пред-ставляет собой неустойчивое соединение с сопряженной систе-мой π -электронов, включающей цепь из четырех π -электронов и одной вакантной sp^2 -орбитали атома углерода. На последней стадии « σ -комплекс» самопроизвольно превращается в стабиль-ное ароматическое соединение (нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$), в кото-ром вновь возродилась система ароматических π -орбита-лей.

Из приведенного примера видно, что « σ -комплекс» и « π -комплекс» не являются комплексными соединениями в их современном понимании.

«Льюисовское» взаимодействие типа $\text{NH}_3 + \text{BF}_3 \rightleftharpoons \text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ является типичным комплексообразованием, а продукты взаимодействия — комплексными соединениями. Так называемые кислоты Льюиса (SbCl_5 , AlCl_3 , HgCl_2 , BF_3 , AlF_3 и др.) в действительности не имеют отношения к кислотам, а являются многоатомными комплексообразователями. Чаще всего это координационно-ненасыщенные комплексные соединения, имеющие только один общий признак с кислотами, а именно, способность к образованию аниона. Нейтральные кислоты, отдавая протон, оставляют электронную пару при себе и приобретают характер аниона $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$, а «кислоты Льюиса» приобретают электронную пару лиганда, и, если этот лиганд является анионом, сами становятся анионами $\text{AlCl}_3^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AlCl}_4^-$. «Основания Льюиса» — это обычные основания, хорошие доноры электронной пары, и лиганды, например аммиак, пиридин.

Далее мы подробнее остановимся на концепции кислот и оснований Льюиса, «мягких» и «жестких» кислот и оснований Пирсона.

В этом разделе необходимо рассмотреть некоторые вопросы терминологии, используемой в химии комплексных соединений.

В литературе (чаще всего переводной зарубежной) для описания устойчивости комплексов в процессе их сольволитической диссоциации $ML_n^{z+} + nR \rightleftharpoons MR_n^{z+} + nL$ используют набор терминов, таких, как «стабильность», «лабильность», «нестабильность», «инертность». Термины «стабильность» и «нестабильность» (соответственно комплексы «стабильные» и «нестабильные») характеризуют термодинамическое состояние системы. Слабый сдвиг равновесия вправо указывает на стабильность комплекса ML_n^{z+} , сильный сдвиг вправо — на нестабильность.

Термины «инертность» и «лабильность», как будет показано далее (оба в данном контексте неудачные), характеризуют кинетические свойства комплекса ML_n^{z+} . При этом «инертность» означает, что комплекс очень медленно диссоциирует на лиганды nL и сольватированный катион MR_n^{z+} . «Лабильность» означает, что комплекс диссоциирует очень быстро, независимо от того, в каком положении установится состояние равновесия.

Слабость термина «инертность» состоит в том, что сам по себе он является очень широким понятием и больше подходит для характеристики низкой реакционной способности благородных газов, алканов, аренов, таких молекул, как H_2 , CO , CO_2 , в большой серии химических превращений. Когда же речь идет о реакции сольволитической (или сольвопротолитической) диссоциации, то без указания конкретного процесса, в котором проявляется инертность, может возникнуть неясность, так как инертность комплекса может проявляться и в кислотно-основных и окислительно-восстановительных процессах, в процессах дальнейшей координации и внутрисферных химических превращений координированного лиганда.

Термин «лабильность» является синонимом термина «нестабильность», и применение обоих понятий для описания, по существу, различных свойств комплексов (термодинамических и кинетических) приводит к путанице. Поэтому использование такой терминологии вызывает затруднения не только у начинающих, но и у опытных химиков.

Чтобы привести терминологию в соответствие с описываемыми процессами диссоциации комплексов, следует всегда указывать на характер процесса. С этой точки зрения однозначны и вполне конкретны термины «термодинамическая устойчивость» и «кинетическая устойчивость».

Термодинамическая устойчивость (thermodynamic stability) характеризует устойчивость координационной сферы в состоянии равновесия независимо от времени.

Термодинамическая неустойчивость (thermodynamic instability) характеризует тот же самый процесс.

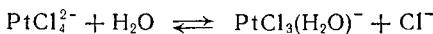
Кинетическая устойчивость (kinetic stability) характеризует устойчивость координационной сферы во времени и показывает, как долго она может существовать неизменной. Характеризуется истинной k или эффективной $k_{\text{эфф}}$ константой скорости процесса комплексообразования.

Кинетическая неустойчивость характеризует обратный процесс.

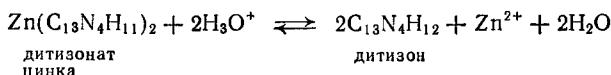
Для описания очень прочных комплексов (фталоцианинов, порфиринов и других ароматических макроциклов, некоторых внутрикомплексных соединений с открытыми лигандами и т. д.) введены термины «стабильный» и «лабильный», которые характеризуют сразу и кинетическую и термодинамическую устойчивость, так как для многих внутрикомплексных соединений существует симбатное изменение обоих свойств. Симбатность кинетической и термодинамической устойчивости заключается в увеличении константы устойчивости (уменьшении константы нестойкости) по мере снижения константы скорости сольволитической диссоциации комплекса. Так, стабильный комплекс фталоцианин меди $\text{Cu}(\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_4)_4$ является чрезвычайно устойчивым как в кинетическом, так и в термодинамическом отношении, тогда как лабильный комплекс фталоцианин ртути $\text{Hg}(\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_4)_4$ сравнительно неустойчив и в кинетическом и в термодинамическом отношении.

Химия координационных соединений изобилует большим числом терминов, таких, как «сольволиз» комплекса, «гидролиз» комплекса, «анация» и ряд других.

Термин «сольволиз» в химии координационных соединений используют в двух значениях. Этим понятием характеризуют отщепление протона от молекулы протоно-донорного растворителя, находящейся во внутренней координационной сфере, с последующим его связыванием растворителем. В этом значении термин «сольволиз» («гидролиз») используют правильно. Этим же термином характеризуют вытеснение лиганда из внутренней сферы комплекса молекулой растворителя (воды). В этом значении, которое широко распространено в зарубежной литературе, применять термин «сольволиз» («гидролиз») не следует. Указанный процесс носит строго научное название «сольволитическая (гидролитическая) диссоциация». Если в вытеснении лиганда из внутренней сферы комплекса участвует сольватированный протон (гидроксоний-ион), то процесс называют «сольвопротолитическая (гидропротолитическая) диссоциация». Например, в реакции



происходит гидратационная диссоциация комплекса с отщеплением иона хлора. Никакого гидролиза здесь нет; в реакции



имеет место гидропротолитическая диссоциация комплекса с вытеснением лиганда в протонированной форме.

Для обозначения процесса, обратного гидролитической диссоциации, используют термин «анация». Он давно вошел в обиход и означает вхождение лиганда во внутреннюю сферу комплекса на место молекулы растворителя. Термин появился случайно, когда лиганд назывался аддендом и обозначался через A. Вероятно, для ныне принятого обозначения через L (лиганд) подошел бы термин «лигация». Однако такая терминология является формальной и оторвана от внутреннего содержания процесса.

Кислоты и основания

В предыдущем разделе дано общее определение кислот и оснований как атомно-молекулярных частиц, способных к внутри- или межмолекулярной полной или частичной передаче протона (кислоты) или его присоединению (основания).

Отнесение молекул, ионов или атомов, не обладающих этими признаками, к кислотам или основаниям не соответствует физико-химической сущности кислотно-основного процесса. Не оправдывает подобное отнесение ни образование продуктов солеобразного типа, ни какие-либо соображения удобства и т. п. В связи с этим нельзя считать оправданным распространение в химической литературе терминов «мягкие» и «жесткие» кислоты и основания, а также чрезмерно широкое применение понятий «кислота Льюиса», «основание Льюиса».

Понятия о кислотах и основаниях вводились такими крупными учеными своего времени, как А. Лавуазье* (1778) и Я. Берцелиус** (1812), Г. Дэви^{3*} (1814), Ю. Либих^{4*} (1833), С. Аррениус^{5*} (1887) и др.

В настоящее время широкое распространение получили протонная и электронная теории, а также концепция «жестких» и «мягких» кислот и оснований.

* Антуан Лоран Лавуазье (1743—1794) — известный французский химик. Его работы способствовали преобразованию химии в науку, основанную на точных измерениях. Он опроверг гипотезу флогистона и разработал кислородную теорию горения, был первым химиком (1778), выделившим кислоты в отдельный класс соединений, но связавший кислотные свойства с наличием кислорода. Лавуазье — один из основателей термохимии.

** Йёэн Якоб Берцелиус (1779—1848) — крупный шведский химик и минералог. Заслуга его в экспериментальном обосновании атомистики, ее развитии и внедрении в химию. Кислотно-основные свойства вещества он объяснял их электрической природой. Оксиды металлов отнесены им к основаниям, а оксиды неметаллов — к кислотам. Впервые кислотность и основность рассматривались им как функциональное свойство веществ. Деятельность Берцелиуса способствовала развитию химии первой половины XIX века.

^{3*} Геймфри Дэви (1778—1829) — известный английский химик и физик, предложил электрохимическую теорию химического сродства, водородную теорию кислот. Электрохимически впервые получил ряд простых веществ.

^{4*} Юстус Либих (1803—1873) — известный немецкий химик, один из основателей агрохимии. Выдвинул химическую теорию брожения и гниения, способствовал утверждению теории радикалов, синтезировал впервые ряд но-

Протонная (протолитическая) теория выдвинута Н. Бренстедом и Т. Лоури (1923). Идея ее основана на особой роли иона водорода. Это единственный ион, не имеющий электронной оболочки, с размером в 10^5 раз меньше всех других ионов, следствием чего является исключительно высокая подвижность протона, его способность глубоко внедряться в электронные оболочки других атомно-молекулярных частиц, осуществлять специфический вид связи (водородную) и т. д.

В протонной теории к классу кислот относят водородсодержащие вещества, отдающие при реакции протоны (донары протонов), а к классу оснований — вещества, присоединяющие протоны (акцепторы протонов). В качестве кислот и оснований могут выступать различные атомно-молекулярные частицы (молекулы, ионы, радикалы).

Протонная теория дает четкий критерий для отнесения химических реакций к типу кислотно-основных, позволяет выразить в количественной форме основные характеристики протолитических равновесий и расположить кислоты (основания) в ряд по возрастанию их способности отдавать (принимать) протон. Указанные и другие достоинства обеспечили широкое использование протонной теории в химической практике. Эти представления о кислотах и основаниях физически наиболее обоснованы.

Электронная теория кислот и оснований предложена американским ученым Г. Н. Льюисом* (1923). Согласно этой теории под кислотой понимают вещество, присоединяющее при химической реакции электронную пару, под основанием — вещество, отдающее электронную пару. Результатом кислотно-основной реакции является восполнение электронной ненасыщенности молекулы кислоты за счет электронной пары основания, а также возникновение нового соединения с устойчивой электронной оболочкой и донорно-акцепторной связью.

В отличие от авторов протонной теории Льюис связывает кислотно-основные свойства исключительно со строением

вых веществ. Он доказал, что кислотность связана с водородом, способным замещаться на металл с образованием солей. Им высказана теория минерального питания растений.

* Сванте Август Аррениус (1859—1927) — крупнейший шведский физико-химик. Автор теории электролитической диссоциации, которая принадлежит к числу важнейших обобщений химии XIX века. Согласно этой теории кислоты — водородсодержащие соединения, при электролитической диссоциации которых в воде образуются ионы водорода, а основания — соединения, диссоциирующие с отщеплением гидроксид-ионов. Эти представления явились прототипом современных представлений о кислотах и основаниях. Аррениусу принадлежат важные открытия в области учения о скоростях химических реакций. Он занимался также исследованиями по астрономии и астрофизике. Лауреат Нобелевской премии (1903).

* Гильберт Ньютон Льюис (1875—1964) — известный американский физико-химик. Выполнил фундаментальные работы в области химической термодинамики и теории строения вещества. Предложил (1912—1916) электронную теорию химической связи.

внешних электронных оболочек атома. Кислотами Льюиса являются галогениды бора, алюминия, фосфора, мышьяка, сурьмы и многих других элементов, d -, f -ионы-комплексообразователи и т. п. Основаниями Льюиса служат кислород- и азотсодержащие соединения, ионы галогенидов и др.

Концепция Льюиса о кислотно-основном взаимодействии появилась, когда не были развиты электронно-орбитальные представления в химии, в том числе и в области химии комплексных соединений. Не было известно, что неподеленную электронную пару или вакантную электронную орбиталь имеет большинство известных атомно-молекулярных частиц самой разнообразной химической природы. Достаточно привести примеры частиц с неподеленной электронной парой (Cl и Cl_2 , Cl^- и ClO , Ag_2 и Ag^+ , O_2 и O^{2-} , N_2 и NH_3 , NO и N_3^- , H_2S и SO_3 и т. д.) и частиц с вакантной валентной орбиталью (Cl_2 , H^+ , M^{n+} , O_2 , O_3 , C_6H_6 , AlCl_3 , H_2CrO_4 и др.), чтобы видеть ошибочность классификации кислот и оснований по типу орбиталей.

Следует отметить, что часто концепции Льюиса придают уродливые формы, пытаясь втиснуть в классификационную схему кислот — оснований все виды химических реакций, в том числе комплексообразование. Сторонники этой теории относят к кислотам Льюиса такие молекулы, как I_2 , Cl_2 , HCl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, катионы M^+ и другие частицы, которые не имеют отношения к первоначальным взглядам Льюиса на природу кислот.

Таким образом, частный и относительно узкий круг соединений (галогениды и алкильные соединения двух- и более зарядных металлов и некоторые другие), включенный Льюисом в класс кислот, стал неоправданно расширяться.

Основания Льюиса — это типичные комплексообразователи, молекулярные частицы, имеющие электронную пару на несвязывающей орбитали, т. е. основания по общепринятой теории Бренстеда — Лоури. Поэтому термин «основания Льюиса» вообще не имеет смысла и употребление его нелепо. В то же время термин «кислоты Льюиса» имеет смысл употреблять для обозначения узкой группы соединений [галогенидов, алкилгалогенидов и некоторых других им подобных соединений двух- и более зарядных ионов, например AlCl_3 , BF_3 , SbCl_5 , ZnCl_2 , $\text{Al}(\text{CH}_3)\text{Br}_2$] в определенных условиях среды (органические растворители, сфера органических реакций).

Концепция «жестких — мягких» кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона, по существу, является расширением льюисовской концепции. Предложенная впервые Пирсоном, эта концепция стала без каких-либо оснований широко употребляться в научной и учебной литературе. К кислотам были отнесены вообще все частицы, имеющие положительный заряд, вакантные орбитали σ - или π -симметрии (H^+ , I^+ , FeCl_3 , I_2 и т. д.), а к основаниям — все частицы, имеющие отрицательный заряд, либо заполненные орбитали σ - или π -симметрии

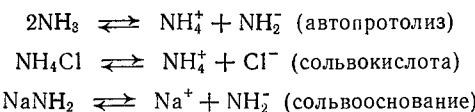
(OH^- , SO_4^{2-} , RNH_2 , I^- , R_3P , C_6H_5 и др.). Деление частиц на «жесткие» и «мягкие» производилось по степени поляризуемости.

Таким образом, под вывеской новой (неудачной) терминологии предлагались, по существу, хорошо известные поляризационные представления, развитые в 40-х годах нашего столетия Б. Некрасовым *.

В последние годы принцип жестких и мягких кислот и оснований все чаще подвергается справедливой критике. Основное его утверждение, что жесткая частица легче реагирует с жесткой, а мягкая — с мягкой, не оправдывается во многих случаях. Так, жесткие кислоты Na^+ , Li^+ не реагируют с жесткими основаниями OH^- , F^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NH_3 и т. д. Одна из самых мягких кислот Hg^{2+} прекрасно реагирует с жесткими основаниями NH_3 и $\text{R} - \text{NH}_2$.

Из других теорий кислот и оснований отметим теорию сольвосистем, развитую Э. К. Франклином (1905), и теорию М. И. Усановича **.

Теория сольвосистем основана на классификации веществ на кислоты и основания исходя из собственной диссоциации (автопротолиза) растворителя. Кислотами здесь являются вещества, дающие в растворе те же положительные ионы, которые образуются при собственной диссоциации растворителя. Основаниями — вещества, дающие в растворе отрицательные ионы, образованные при собственной диссоциации растворителя. Так, в жидким аммиаке



Основным недостатком теории является ее недостаточная общность.

Одной из теорий, имеющих «всеобщий» характер, является теория кислот и оснований М. И. Усановича. Кислотно-основное взаимодействие здесь сводится к солеобразованию. Вещество, образующее соль при взаимодействии с основанием, является кислотой, а вещество, образующее соль при взаимодействии с кислотой, — основанием. Под солью понимается продукт (при обычных условиях — твердый, кристаллический) взаимодействия кислот и оснований, состоящий из

* Борис Владимирович Некрасов (1899—1980) — известный советский химик, член-корреспондент АН СССР. Им создано учение об электронных аналогах, развиты новые представления в области молекулярной электростатики и др. Автор широко известных руководств «Курс общей химии» и «Основы общей химии».

** Михаил Ильич Усанович (1901—1981) — известный советский физико-химик, академик АН КазССР. Провел важные работы в области теории растворов. Успешно разрабатывал вопросы кислотно-основного взаимодействия.

ионов и являющийся проводником электрического тока в растворе или расплаве. Позднее выяснилось, что среди солей много соединений, не проводящих электрического тока (все внутрикомплексные соли, а также такие соли, как HgCl_2 , $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и др.).

Таким образом, понятие «соль» потеряло свою определенность, а ее признак — электрическая проводимость — оказался присущим электролитам других классов соединений, например сильным протонным кислотам (простым и комплексным, неорганическим и органическим).

В самом общем варианте этой теории кислотами являются все частицы, способные отщеплять катионы или присоединять анионы, основаниями — частицы, присоединяющие катионы или отщепляющие анионы. Такой подход охватывает различные типы химических реакций и не включает независимых определений соли, с одной стороны, кислоты и основания — с другой. В связи с этим использование теории Установича затруднительно для описания конкретных типов химического взаимодействия.

Исходя из вышесказанного можно заключить, что физически наиболее обоснованы представления о кислотах и основаниях, построенные на основе реакций переноса протонов, сопровождающиеся изменением кислотных (основных) свойств веществ, изменением рН или функции кислотности $\text{pH}(K)$ в растворе.

Осадители и растворители

Осаждение химических соединений имеет большое значение в аналитической химии и технологии разделения металлов. Оно происходит зачастую в результате кристаллизации под действием химических реагентов, так называемых осадителей. Осадители, вступая в химическое взаимодействие с растворенным веществом, приводят к образованию труднорастворимых преимущественно кристаллических соединений. Их обычно подразделяют на общие, групповые и селективные. Общие осадители осаждают большую группу ионов, групповые — только небольшую подгруппу. Селективные осадители при заданных условиях (растворитель, кислотность, концентрация, температура) могут осаждать один или ограниченное число ионов.

Примерами общих осадителей служат H_2S , CO_2 , гидроксиды, сульфиды, карбонаты, фосфаты щелочных металлов, которые образуют с большим числом двух- и более зарядных ионов труднорастворимые кристаллические или аморфные осадки.

При изменении условий протекания реакций общие осадители (например, H_2S) можно превратить в групповые. Сероводородом осаждаются катионы разных групп периодической системы Д. И. Менделеева, за исключением катионов щелочных и щелочноzemельных металлов. Однако, проводя осаждение се-

роводородом в кислой среде, можно осадить небольшую группу катионов. Типично групповыми осадителями на катионы являются SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и другие, на анионы — Ag^+ , Ba^{2+} , Fe^{3+} и т. п.

В качестве селективных осадителей на катионы хорошо известны органические реактивы. Например, диметилглиоксим на Ni^{2+} , α -нитрозо- β -нафтол на Co^{2+} .

Реакции осаждения относят к реакциям агрегации. Все они обратимы и количественно характеризуются произведением растворимости (ПР).

Под растворителями как реагентами понимают водные и неводные растворы таких химических соединений, которые переводят в раствор осадки труднорастворимых веществ. В более широком смысле к растворителям-реагентам должны быть отнесены также вода и все неводные растворители, если они хорошо растворяют твердые вещества.

В качестве растворителей труднорастворимых соединений используют: сильные кислоты и их растворы (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl), растворяющие соли слабых кислот (карбонаты, фосфаты, сульфиды); карбоновые кислоты, растворяющие многие гидроксиды, оксиды, карбонаты. Процесс растворения здесь сводится к кислотно-основному взаимодействию, которому может сопутствовать окисление — восстановление. К растворителям, в которых процесс растворения сводится к комплексообразованию, можно отнести: растворы щелочей и аммиака, растворяющие некоторые соли и гидроксиды металлов; водные растворы комплексонов, растворяющие большинство труднорастворимых соединений различного типа, и другие.

Понятия о координационных и металлоорганических соединениях

Остановимся на понятиях «координационное соединение» и «металлоорганическое соединение» в связи с тем, что в последнее время имеется тенденция к их отождествлению с понятием «комплексное соединение». Понятия «комплексное соединение» и «координационное соединение» используют нередко как синонимы. Понятие «комплексное соединение» возникло первым. Признаки комплексных соединений рассмотрены выше. Понятие «координационное соединение» появилось позднее, когда координацию и координационное число стали считать важнейшими признаками комплексообразования и комплексов. Вероятно, причиной употребления понятия «координационное соединение» является все более широкое включение в разряд комплексов наряду с истинными комплексами металлов (о которых шла речь выше) самых разнообразных ионно-молекулярных ассоциатов — продуктов взаимодействия двух или более частиц, в их числе таких, как H -ассоциаты (об-

разуются за счет водородной связи), молекулярные ассоциаты (возникают за счет диполь-ионных, диполь-дипольных и π — π -электронных взаимодействий), комплексы с переносом заряда, σ - и π -комpleксы в органической химии и т. д. Процесс образования всех этих сложных частиц характеризуется наличием координации, т. е. присоединения к одной из частиц других за счет химических сил, не исчерпанных на первой стадии взаимодействия. Таким образом, понятие «координационное соединение» оказалось намного шире понятия «комплексное соединение».

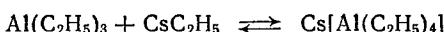
К разряду координационных соединений относят все молекулярные (молекула—молекула), атомно-молекулярные (атом—молекула), ионно-молекулярные (ион — молекула) и ионные (ион — ион) ассоциаты с достаточно сильным донорно-акцепторным (координационным) взаимодействием, образующиеся в растворе, твердой и газовой фазах. Ионные и ионно-ковалентные кристаллы (NaCl , BaF_2 , AgCl , PbO , HgS и др.) также относят к разряду координационных. Таким образом, все многообразие химических соединений подразделяется на простые (элементарные) вещества, простые соединения и координационные соединения.

Как и вся классификация, подразделение соединений на простые и координационные необходимо, но условно. Так, NaCl в газовой фазе или растворе может быть простым соединением, тогда как в твердой фазе — координационным.

Рассмотрим сходство и различие металлоорганических и комплексных соединений. Металлоорганические соединения содержат связь металл — углерод, причем углерод, как правило, принадлежит остатку углеводорода, как, например, в соединениях $\text{CH}_3\text{—Hg—Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$.

Первая из этих молекул (метилмеркурхлорид) содержит фрагмент Hg—Cl , проявляющий все признаки комплексного соединения, способного к частичной сольволитической диссоциации $\text{CH}_3\text{—HgCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{Cl}^-$ в полярных растворителях, к реакциям лигандного обмена $\text{CH}_3\text{HgCl} + \text{I}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{HgI}$. Фрагмент $\text{CH}_3\text{—Hg}$ практически не способен к таким превращениям. Следовательно, CH_3HgCl является ярко выраженным бифункциональным комплексным металлоорганическим соединением.

Триэтилалюминий содержит группы C_2H_5 , связанные с алюминием полярной ковалентной связью. Его нельзя получить путем координации Al^{3+} и C_2H_5 ; он является металлоорганическим соединением, но обладает способностью к дальнейшей координации:



Ион $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^-$ — типичный комплексный анион, подобный $[\text{AlCl}_4]^-$, является также и металлоорганическим соединением.

Соединение $\text{Ni}(\text{CO})_4$ рассматривается в различных руководствах как комплексное, несмотря на то, что содержит ковалентную связь $\text{Ni}-\text{C}$, вероятно, не донорно-акцепторного характера. Из свойств комплексных соединений тетракарбонилу никеля присущи такие, как образование из составных частей, способных к независимому существованию, и участие в лигандном обмене в жестких условиях. Поэтому $\text{Ni}(\text{CO})_4$ по природе и свойствам является более типичным металлоорганическим, нежели комплексным, соединением.

Ароматические молекулы ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и дифенилхрома $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ также обладают несколькими признаками комплексных соединений. Они образуются из исходных частиц — иона металла и циклопентадиенил-аниона или атома хрома и молекул бензола, способны к многочисленным реакциям лигандного обмена и не способны к дальнейшей координации, так как являются координационно-насыщенными. В них присутствуют делокализованные донорно-акцепторные связи (многоцентровые связи). По этой причине металлоорганические соединения вышеуказанного типа с полным основанием можно рассматривать как комплексные соединения с делокализованной донорно-акцепторной связью.

Этилентрихлороплатинат $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ легко образуется из $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и этилена и участвует в реакциях лигандного обмена. Следовательно, ему присущи типичные признаки комплексных соединений. Можно предполагать наличие донорно-акцепторного (дативного) взаимодействия $\text{Pt} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ по π -типу (так как C_2H_4 не имеет n -электронов σ -типа) и отнести указанные молекулы к π -комплексам.

Легкость протекания реакций лигандного обмена металлоорганических соединений, подробно изученных в работах А. Н. Несмейнова* с сотрудниками на примере ацетиленовых π -комплексов ртути $[(\text{C}_2\text{H}_2)\text{HgCl}_2, (\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{HgCl}_2]$ и др.] в реакциях с пиридином, трифенилфосфином, является доказательством наличия четко выраженной сольволитической диссоциации подобного рода π -комплексов и позволяет считать их типичными комплексными соединениями. Однако ацетиленовым комплексам ртути свойственна двойственная реакционная способность, указывающая на наличие особого рода изомерии. Так как один из изомеров имеет строение, характерное для металлоорганического соединения ($\text{ClCH}=\text{CH}-\text{HgCl}$), то в ряде случаев можно констатировать наличие теснейшей связи между некоторыми металлоорганическими и комплексными соединениями.

* Александр Николаевич Несмейнов (1899—1980) — выдающийся советский химик-органик, академик АН СССР, общественный деятель, Президент АН СССР (1951—1961). Известен своими исследованиями в различных областях органической химии. Автор серии монографий Глава крупной научной школы по химии металлоорганических соединений.

Интересно, что у ацетилена как лиганда существует еще один тип комплексов — комплексные ацетилениды металлов, например ацидокомплекс $[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{CH})_6]^{3-}$.

Таким образом, можно сделать заключение, что большинство металлоорганических соединений, обязательно содержащих контактные атомы углерода (т. е. связь металл — углерод), обладает теми или иными признаками комплексных соединений. Однако среди металлоорганических соединений можно найти многочисленные примеры простых соединений $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, CH_3MgCl и др.].

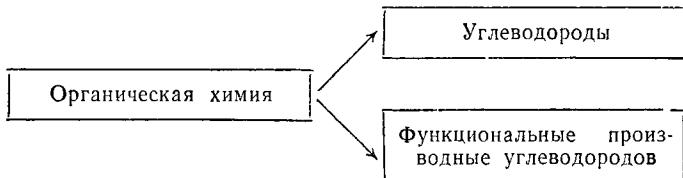


Глава 7

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ввиду многообразия органических соединений их правильная рациональная классификация имеет первостепенное значение. Классификация органических соединений за полтора столетия прошла сложный путь — от подразделения на вещества растительного и животного происхождения до деления соединений по структурному признаку. Однако и поныне нет общепринятой единой системы классификации.

Достаточно строгая классификация может быть дана на основе определения предмета органической химии, которое дал ей немецкий химик-материалист Шорлеммер * более ста лет назад: «Органическая химия — это химия углеводородов и их производных». На современном этапе развития химии это определение следует уточнить так: органическая химия — это химия углеводородов и их функциональных производных, т. е.



* Карл Шорлеммер (1834—1882) — немецкий химик-органик. Основные его работы относятся к области предельных углеводородов. Он доказал равнозначность четырехвалентного углерода в различных соединениях. Предложил систематику органических соединений и создал на ее основе учебник. Имеет труды по истории органической химии.

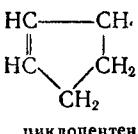
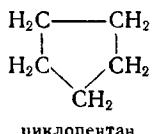
Классы углеводородов и их характеристика

Углеводороды составляют фундамент органической химии. Углеводороды — это то особенное, принципиально новое, что отличает органическую химию от неорганической. В современной органической химии рассматриваются структура и свойства следующих классов углеводородов, представленных на схеме:



Алканы — насыщенные линейные (ациклические) углеводороды, примером которых может быть пентан $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, обогащают химию такими свойствами, как возможность протекания реакций по связям C—H и C—C, способность замыкания циклов и образования кратных (двойных, тройных) связей и связей нецелочисленной кратности.

Циклоалканы — насыщенные циклические углеводороды (по классической номенклатуре — алициклические насыщенные углеводороды), примером которых может быть циклопентан, вносят в химию такие новые элементы, как возможность размыкания циклов и образования *цис*- и *транс*-замещенных. По характеру реакций замещения атома водорода и по физическим свойствам стабильные циклоалканы принципиально не отличаются от алканов.



Наиболее простыми из ненасыщенных углеводородов являются алкены (олефины, этиленовые углеводороды) и циклоалкены (циклоолефины), например пентен-1 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ и циклопентен. Они вносят в химию углеводородов принципиально новое свойство — возможность насыщения двойной связи (конверсию π -электронов в σ -электроны) в результате присоединения различных химических соединений, а также полимеризации.

Диены (и полиены) могут быть соединениями с разобщенной системой двойных связей, например $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ (гептадиен-1,5). Они по химическим свойствам близки к алкенам. Диены и полиены могут быть кумулированными. Примером кумулированных диенов (элленов) может служить $\text{CH}_3\text{—CH=C=CH}_2$ (метилаллен). По свойствам аллены во многом напоминают алкины (sp -гибридизация атома углерода) и легко в них превращаются.

Алкины имеют более сложное электронное строение, чем алкены. К классу алкинов (ацетиленовых углеводородов) относится, например, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$ (этилацетилен). Алкины вносят в химию углеводородов по сравнению с алкенами новые свойства: легкую миграцию кратной связи по углеродной цепи и кислотные свойства группировки $\equiv\text{CH}$ (С-кислоты). Рассмотренные выше углеводороды характеризуются тем, что атомы углерода в них находятся в sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридных состояниях.

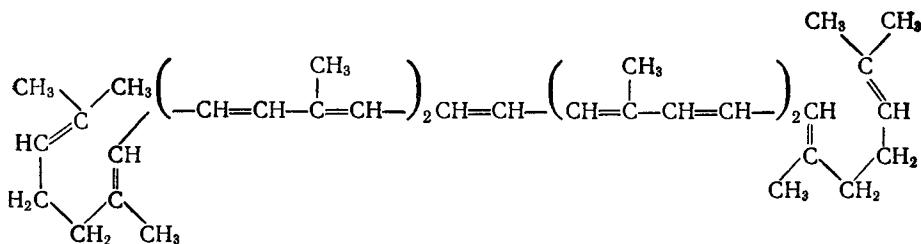
Более сложное электронное строение имеют сопряженные диены и полиены. Сопряженные диены, например 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен) $\text{CH}_2=\overset{|}{\text{C}}\text{—CH=CH}_2$, вносят в



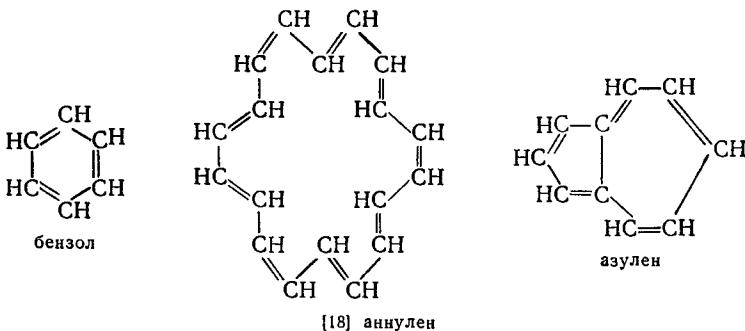
химию углеводородов принципиально новые свойства, такие, как 1,4-присоединение, диеновый синтез и ряд других, которые являются следствием образования связей нецелочисленной кратности или, выражаясь языком квантовой химии, образования незамкнутых многоцентровых молекулярных π -орбиталей.

По мере роста числа сопряженных двойных связей (сопряженные полиены) многоцентровые π -орбитали все более и более стабилизируются (понижается их энергия). Здесь по энергии сближаются высшая заполненная (связывающая) и низшая вакантная (разрывающая) молекулярные орбитали, в результате чего эти соединения становятся сильными хромофорами (носителями окраски) и органическими полупроводниками.

Интересным примером такого соединения является биологически активное красящее вещество томатов, так называемый никопин



Замыкание сопряженных двойных связей в циклы при наличии плоскостной структуры приводит к бензоидным ароматическим углеводородам (бензол, нафталин, антрацен) и небензоидным ароматическим углеводородам ([18] аннулен, азулен).



По электронному строению они являются родственными линейным сопряженным полиенам, поскольку в них также образуются многоцентровые молекулярные π -орбитали. Их отличие друг от друга состоит в сильной стабилизации (понижении энергии) связывающих молекулярных орбиталей у ароматических молекул, в результате чего они химически устойчивы к воздействиям, которые приводили бы к разрушению этих орбиталей.

С этим связана «ароматичность» подобных циклических плоских сопряженных соединений. Они не склонны насыщать свои нецелочисленные кратные связи (обычно полуторные) путем присоединения молекул и подобно алканам основным их свойством являются реакции замещения атома водорода.

Высокое генетическое родство сопряженных полиенов и ароматических углеводородов является хорошим и достаточным основанием для того, чтобы ароматические углеводороды в курсах химии рассматривать вслед за сопряженными диенами и полиенами. По нашему мнению, не существует логических доводов для того, чтобы разрывать органическую химию на две (а иногда, как это делалось ранее, на три) части и рассматривать сначала функциональные производные нециклических соединений, затем циклических, а потом, в самом конце, ароматических.

Таким образом, из сказанного выше ясно, что первым важнейшим независимым разделом органической химии является химия углеводородов. Второй — намного более обширный раздел — это химия функциональных производных углеводородов. Она включает в себя определение понятия функциональной группы, классификацию по степени сложности функционального замещения и по характеру функциональных групп, описание строения, свойств и способов синтеза, а также генетической связи отдельных классов функциональных производных углеводородов. Большое значение имеет здесь классификация реакций и органических реагентов.

Понятие о функциональных группах

Функциональные группы — это атомно-молекулярные группировки, непосредственно связанные с углеводородным остатком. Их подразделяют на три принципиально различных типа — атомные, молекулярные и π-электронные.

Атомные функциональные группы — это атомы металлов или неметаллов (исключая углерод). В качестве атомов чаще всего выступают элементы главных подгрупп I—VII групп периодической системы Д. И. Менделеева. Они образуют с остатками углеводородов — алкилами [CH_3 — метил, C_2H_5 — этил, C_3H_7 — пропил, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ — изопропил, $\text{CH}_2=\text{CH}$ — винил, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ — аллил, $\text{HC}\equiv\text{C}$ — этинил и т. д.], алкиленами (CH_2 — метилен, CH_3CH — этилиден, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ — диметилен и т. д.), арилами (C_6H_5 — фенил, $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$ — толилен, C_{10}H_7 — нафтил и т. д.) — элементоорганические* соединения. Эти атомные функциональные группы (С—А) являются наиболее простыми. Они вносят в органическую химию такие новые свойства, как возможность реакций частичного или полного разрыва связей С—А, а также реакций с участием электронных оболочек функционального атома А.

Молекулярные функциональные группы — это двух- или более атомные остатки простейших молекул неорганических соединений (от H_2O производится $\text{HO}-$; от H_2O_2 : $\text{HOO}-$ и $-\text{O}-\text{O}-$; от H_2S : $\text{HS}-$; от NH_3 : $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$; от N_2 : $-\text{N}=\text{N}-$, $-\ddot{\text{N}}\equiv\text{N}$; от H_2SO_4 : $-\text{O}-\text{SO}_2\text{OH}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$, $-\text{SO}_2-$; от H_2SO_3 : $-\text{O}-\text{SO}-\text{OH}$, $-\text{SO}-\text{OH}$, $-\text{SO}-$; от HNO_3 : $-\text{ONO}_2$, $-\text{NO}_2$; от HNO_2 : $-\text{ONO}$ и $-\text{NO}$; от H_2CO_3 : $-\text{OCOOH}$, $-\text{COOH}$). Эти функциональные группы являются сложными, так как включают кроме связей С—А еще связи, типичные для неорганических молекул, например $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{S}=\text{O}$.

Для этих соединений характерны новые свойства, обусловленные реакциями по связям С—А, и свойства, хорошо извест-

* Если в качестве элемента выступает металл, соединения называют металлоорганическими.

ные из курса неорганической химии, обусловленные реакциями по связям $O-H$, $N-H$ и другим, а также реакциями с участием атомов, составляющих функциональную группу (диссоциация, протонирование, окисление — восстановление, комплексообразование, образование осадков ионных солей).

Рассмотренные выше функциональные группы (атомные и молекулярные) позволяют четко увидеть неразрывную связь органической и неорганической химии. Вот почему без знания свойств неорганических соединений нельзя плодотворно изучать химию органических функциональных производных.

π -Электронные функциональные группы имеют особое положение. Они включают двойные связи алkenов, тройные связи алкинов, π -электронные системы сопряженных диенов и полиенов, замкнутые π -электронные системы ароматических углеводородов и всех их функциональных производных с атомными и молекулярными функциональными группами. Перечисленные π -электронные системы характеризуют новые свойства углеводородов и являются чрезвычайно характерными функциональными группами. Из сказанного следует, что безфункциональными соединениями можно считать только насыщенные углеводороды — алканы и циклоалканы, тогда как все остальные классы углеводородов являются их функциональными производными. Все многообразие соединений в органической химии производится, таким образом, от алканов и циклоалканов.

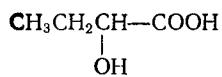
Считать функциональной группой $C-H$ -связь, как это иногда делалось раньше, нецелесообразно, иначе становится бессмысленной вся система классификации по функциям. Алканы — это исходное начало классификации.

Классы функциональных производных углеводородов

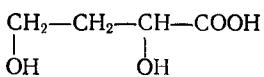
Функциональные производные углеводородов по степени функционального замещения делят на гомо- и гетерофункциональные.

Гомофункциональными (монофункциональными) производными углеводородов являются такие, которые содержат одну, две и более функциональных групп одной и той же природы: RX , $R'X_2$, $R''X_3$ и т. д. Например, $CH_2=CHF$ (монофторэтилен), $CHF=CHF$ (симм-дифторэтилен), $CH_2=CF_2$ (несимм-дифторэтилен), $CHF=CF_2$ (трифторэтилен) и $CF_2=CF_2$ (перфторэтилен) относятся к числу гомофункциональных производных этилена и являются соответственно моногомо-, дигомо- и полигомофункциональными производными этих углеводородов.

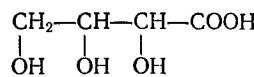
Гетерофункциональными (би- и полифункциональными) производными углеводородов являются такие, которые содержат две или более различные по природе функциональные группы: RXY , $R'X_2Y$, $R''XY_2$ и т. д., например



3-гидроксимасляная кислота



1, 3-дигидроксимасляная кислота



1, 2, 3-тригидрокси-масляная кислота

Такие функциональные производные, так как содержат только две различные по природе группы — карбоксильную и гидроксильную. Первое из этих соединений бифункциональное, второе — дигомодигетеро-, а третье — тригомодигетерофункциональное. Полифункциональные производные углеводородов содержат от трех и более функциональных групп различной природы.

Любая другая классификация, например определяемая только числом заместителей независимо от их природы, приводит к чрезвычайно сложной и запутанной систематике.

Гомофункциональные (монофункциональные) производные углеводородов

Гомофункциональные производные углеводородов обычно рассматривают на примере замещенных алканов и аренов и только в относительно редких случаях — на примере других углеводородов. Это связано с тем, что химические свойства функциональной группы в значительной степени сохраняются, изменяются лишь ее количественные характеристики, независимо от природы углеводородного остатка. Исключения наблюдаются тогда, когда атомные и молекулярные функции (функциональные группы) оказываются в непосредственном контакте с π -электронными функциями (двойной, тройной связью, сопряженной связью нецелочисленной кратности, ароматической π -системой). В этом случае возникает $\pi\pi$ - или $\pi\pi$ -сопряжение, которое сильно изменяет свойства как функциональной группы, так и остатка углеводорода. Классификация гомофункциональных производных по характеру функциональных групп приведена в табл. 4.

Логически более правильно изучение органической химии в последовательности, представленной в табл. 4.

Галогенопроизводные являются переходным звеном между углеводородами и их разнообразными замещенными, которые получаются через галогенопроизводные:

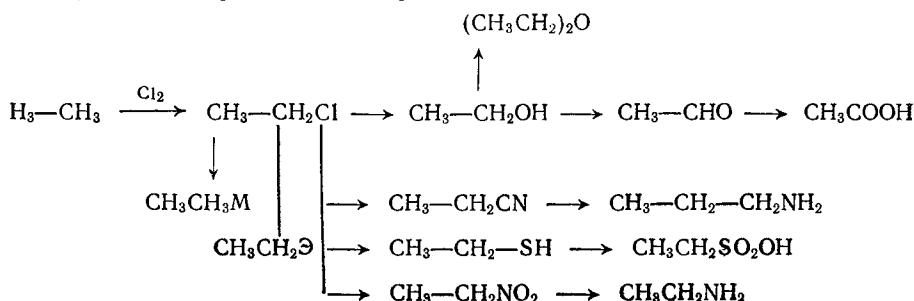
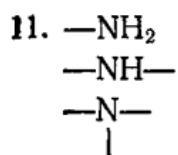


Таблица 4. Гомофункциональные производные углеводородов

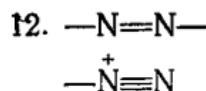
Функциональная группа	Наименование группы	Наименование класса соединений	Общая формула	Пример
1. F, Cl, Br, I	Галогено-	Галогенопроизводные углеводородов	RГ	CH ₃ Cl
			ArГ	C ₆ H ₅ F
2. —OH	Гидрокси-	Спирты одно-, двух- и многоатомные	ROH	C ₂ H ₅ OH
		Фенолы	ArOH	C ₆ H ₅ OH
3. —O—	Оксидная (эпоксидная)	Простые эфиры	R ₂ O	(CH ₃) ₂ O
		Оксиды (эпоксиды)	$\begin{array}{c} R—R \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} H_2C—CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$
4. —SH	Тиоспиртовая (сульфгидрильная)	Тиоспирты, тиофенолы	RSH	CH ₃ SH
			ArSH	C ₆ H ₅ SH
5. —S—	Тиоэфирная (сульфидная)	Тиоэфиры	R ₂ S	(C ₂ H ₅) ₂ S
6. $\begin{array}{c} —S— \\ \parallel \\ O \end{array}$	Сульфоксидная	Сульфоксиды	R ₂ SO	(CH ₃) ₂ SO
7. $\begin{array}{c} O \\ \\ S=O \end{array}$	Сульфоновая	Сульфоны	R ₂ SO ₂	$\begin{array}{c} O \\ \\ C_6H_5—S—C_6H_5 \end{array}$
			Ar ₂ SO ₂	
8. —SO ₂ OH	Сульфо-	Сульфокислоты	RSO ₂ OH	
			ArSO ₂ OH	C ₆ H ₅ SO ₂ OH
9. —NO ₂	Нитро-	Нитросоединения	RNO ₂	CH ₃ NO ₂
			ArNO ₂	C ₆ H ₅ NO ₂

10. —NO

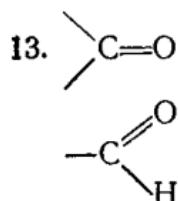
Нитрозо-



Первичная, вторичная (ими-
но-) и третичная (аза-)а-
мино-

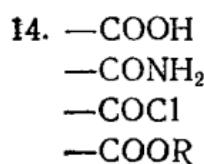


Азо-
Диазо-

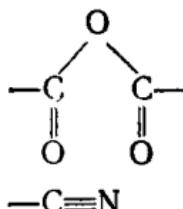


Карбонильная (кето-)

Формильная (альдегидная)



Карбоксильная
Карбамидная
Карбонилхлоридная
Сложноэфирная



Карбандигидридная

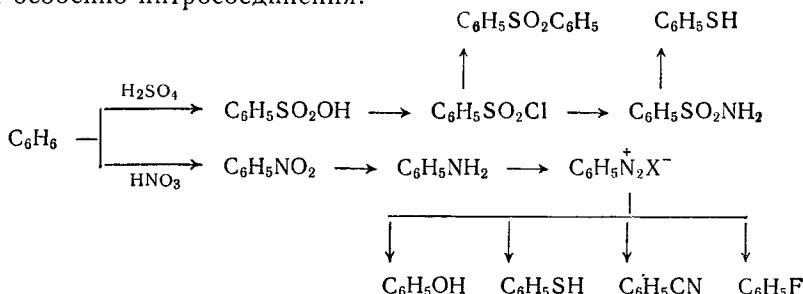
Нитрильная (цианидо-)
Металло-

15. M

Элементо-

Нитрозосоединения	RNO ArNO	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ CH_3NH_2
Амины первичные, вторичные, третичные	RNH_2 RNHR' $\text{R}-\text{N}-\text{R}'$ R''	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$ $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
Азосоединения	$\text{ArN}=\text{NAr}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$
Диазосоединения	$\text{ArN}^+\equiv\text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_5\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}$
Кетоны	R_2CO	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
Альдегиды	RCOH	HCOH
Карбоновые кислоты	$\text{R}(\text{COOH})_n$	CH_3COOH
Амиды кислот	RCONH_2	CH_3CONH_2
Хлорангидриды кислот	RCOCl	CH_3COCl
Сложные эфиры	$\text{R}'\text{COOR}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$
Ангидриды	$(\text{RCO})_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
Нитрилы кислот (цианиды)	$\text{RC}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$
Металлоорганические соединения	RM $\text{RM}\Gamma$	NaCH_3 MgCH_3Cl
Элементоорганические соединения	$\text{R}\mathcal{E}$ $\text{R}\mathcal{E}\Gamma$	$\text{B}(\text{CH}_3)_3$ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$

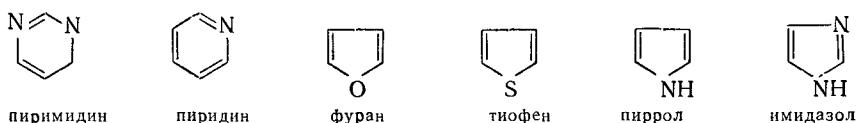
Аналогичным мостом между углеводородами и их замещенными для ароматических соединений служат сульфокислоты и особенно нитросоединения:



Таким образом, в основе переработки углеводородов в разнообразные их производные лежат реакции галогенирования, нитрования, сульфирования. В технике для этих целей используют также катализитическое окисление и более сложные реакции.

Би- и полигетерофункциональные производные углеводородов

Химия бифункциональных производных содержит большое число классов соединений, свойства которых определяются многообразным сочетанием двух заместителей различной природы. Она обычно исчерпывается рассмотрением галогено-, гидрокси-, амино- и карбонильных производных гомофункциональных соединений и включает подробное обсуждение таких важных классов соединений, как сахара и полисахариды, аминокислоты и белки, гидроксикислоты и ароматические гетероциклы. Последние, по существу, являются также бифункциональными соединениями, если они имеют единую ароматическую систему и гетероатом одной природы (N, O или S), например:



В тех случаях, когда ароматический цикл замыкается двумя или более гетероатомами различной природы или когда ароматическая система является сложным π -электронным хромофором (как в порфирине), то имеем дело с три- и полигетерофункциональными производными углеводородов, например:

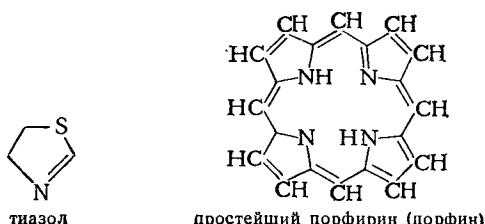


Схема классификации органических соединений

По электронной природе
По механизмам
По изменению числа
частич
По частным признакам



Глава 8

ОСОБЕННОСТИ КЛАССИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ

Органические соединения отличаются от большинства неорганических соединений ковалентностью связей (углерод — углерод, углерод — водород и углерод — контактный атом К функциональной группы). Связи С—С и С—Н практически неполярны*. Связи С—К (где К = О, Н, С, Р, Сl и т. д.) имеют невысокую полярность. По этой причине, а также вследствие того, что атом углерода не имеет ни заполненных несвязывающих орбиталей, ни вакантных низколежащих орбиталей, реакции с участием органических соединений при нормальных условиях идут обычно очень медленно. Принято говорить, что насыщенные углеводороды и их функциональные производные инертны, мало реакционноспособны, если речь идет об «истинно органических» связях (С—С, С—Н и С—К). Сходны или еще более инертны связи С—К, находящиеся в ненасыщенных углеводородах, в ароматических углеводородах**. Инертность химических связей в органических соединениях обусловливает большую роль электронной природы реагента в химических реакциях. Особую роль в органической химии играют реакции нуклеофильного и электрофильного замещения, а также участвующие в них нуклеофильные и электрофильные реагенты. Поэтому

* Исключение составляют С—Н-связи С-кислот, таких, как ацетилен, циклопентадиен, малоновый эфир и т. д.

** Исключение составляют связи, находящиеся в аллильном ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{K}$) или бензильном ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{K}$) положении. Они более реакционноспособны.

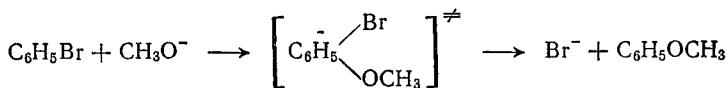
В дополнение к уже известной в неорганической химии классификации реагентов (кислоты и основания, окислители и восстановители, лиганды и комплексообразователи, осадители и растворители) в органической химии вводятся понятия нуклеофильных и электрофильных реагентов. За последние десятилетия эти понятия широко укоренились также и в химии комплексных соединений. Это объясняется большим сходством структуры и химических свойств молекул комплексных и органических соединений, на которые впервые указал Д. И. Менделеев в своем знаменитом труде «Основы химии».

Нуклеофильные реагенты и реакции нуклеофильного замещения

Нуклеофильные реагенты — это одно- и многоатомные анионы или молекулы (реже катионы), имеющие центры с повышенной электронной плотностью. Их подразделяют на сильные и слабые. Примером сильных нуклеофилов в полярных аprotонных растворителях являются анионы с высоким протонным сродством, т. е. анионы слабых кислот (CH_3O^- — алкоголят-ион; OH^- , CN^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ — фенолят-ион, NH_2^- — амид-ион; H^- — гидрид-ион; HS^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , F^-), а также молекулы, обладающие электронной парой на несвязывающей орбитали валентной оболочки и имеющие сильные основные свойства (NH_3 , RNH_2 , R_2NH , R_3N , H_2O , ROH , ROR).

Слабые нуклеофилы — это анионы более или менее сильных кислот (Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , CNS^- , H_2PO_4^-), молекулы с гетероатомом, n -электронные пары которого участвуют в $n\pi$ -сопряжении с соседними молекулярными π -орбиталями ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ — фенол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ — анилин, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$ — дифениламин, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$ — дифенилоксид), или катионы, имеющие n -электронные пары, электронный заряд которых распределен по всей частице (H_3O^+ — гидроксоний-ион, ROH_2^+ — алкилгидроксоний-ион).

Нуклеофильные реагенты вступают в реакции нуклеофильного замещения при атоме углерода, находящемся в состоянии гибридизации sp^3 (насыщенный атом углерода) или sp^2 (ненасыщенный атом углерода, например:



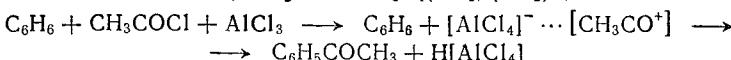
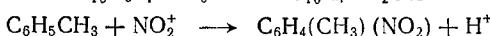
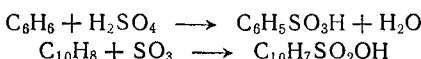
В этих реакциях нуклеофильный реагент атакует положительно заряженный центр молекулы или катиона $\left(-\overset{\delta+}{\underset{|}{\text{C}}} - \right)$, от-

давая электрон функциональной группе, которая уходит. Реакции нуклеофильного замещения по классификационной схеме относятся к типу IV: реакции переноса атомно-молекулярных частиц без изменения числа связей.

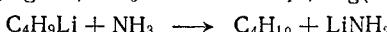
Электрофильные реагенты и реакции электрофильного замещения

Электрофильные реагенты — это катионы, простые или сложные молекулы, которые сами по себе или в присутствии катализаторов обладают повышенным сродством к электрону или отрицательно заряженным центрам. Их делят на сильные и слабые. К числу сильных электрофилов относят: протон H^+ , ионы металлов M^{n+} , комплексные частицы, несущие положительный заряд ($FeCl_2^+$) или без заряда ($HgCl_2$, BF_3 , $AlCl_3$, $SbCl_5$ и т. д.), молекулы кислородных кислот, имеющие высокие эффективные заряды на окисленном атоме (H_2SO_4 , HNO_3), а также продукты их протонирования и дегидратации (HSO_3^+ , NO_2^+), оксиды, имеющие π - или d -орбитали (NO , NO_2 , P_2O_5 , SO_3).

Слабыми электрофилами являются молекулы с относительно низким сродством к электрону, однако это сродство может быть повышенено в результате их комплексообразования с сильными электрофилами ($AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 , H^+ , M^{n+}). Среди слабых электрофилов особое значение имеют хлорангидриды кислот (CH_3COCl , $COCl_2$), галогенопроизводные углеводородов (C_2H_5I , C_3H_5Br , $C_6H_5CH_2Cl$), алкены (C_2H_4 , C_3H_6), которые вступают в реакции электрофильного замещения атома водорода (точнее протона) в аренах только в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса ($AlCl_3$, $FeCl_3$ и т. д.) или протона. Сильные электрофилы вступают в эти реакции без катализатора, например:



Реакции электрофильного замещения в аренах и небензоидных ароматических молекулах (небензоидных углеводородах, ароматических гетероциклах) относят к числу важнейших реакций этого типа. Большую группу реакций электрофильного замещения составляют реакции металлоорганических соединений с протонодонорными молекулами (H_2O , NH_3 , RNH_2 , ROH , $RCOOH$, $RCONH_2$), протекающие, например, по схемам:



Реакции электрофильного замещения полностью подчиняются общей классификационной схеме реакций и относятся к IV типу реакций — перенос атомно-молекулярных частиц без изменения числа связей.

Необходимо отметить, что реагенты имеют одновременно нуклеофильные и электрофильные свойства. Однако у типичных нуклеофилов преобладает стремление передать избыточную электронную плотность электрофилу. У типичных электрофилов, наоборот, преобладает стремление к электронному присоединению. Имеется немало атомно-молекулярных частиц, которые проявляют одновременно нуклеофильные и электрофильные свойства (например, H_3O^+ , $\text{CH}_3\dot{\text{O}}\text{H}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, C_6H_6). В ионе гидроксония H_3O^+ , одном из важнейших реагентов, имеются электрофильные центры (сильно протонизированные атомы водорода) и нуклеофильный центр (несвязывающая n -орбиталь атома кислорода, занятая парой электронов). Необходимость классификации реагентов на нуклеофильные и электрофильные не вызывает никакого сомнения.

Схема классификации органических реакций

Многообразие органических соединений, огромное разнообразие электронных структур и геометрических конфигураций у этих молекул приводит к большому числу химических превращений, которые трудно сгруппировать в определенную простую систему. По электронно-протонному признаку эти реакции подчиняются общей классификационной схеме химических реакций, приведенной ранее. Однако большое своеобразие органических реакций в ряде случаев приводит к тому, что они не укладываются в рамки этой общей схемы и требуется детализация. Ниже приведена более или менее полная схема классификации органических реакций:

По электронной природе реагентов (нуклеофильные, электрофильные, свободнорадикальные, протонодонорные, комплексообразование, окисление и т. д.)

По изменению числа частиц в ходе реакции (замещения, присоединения, диссоциации или распада и т. д.)

Схема классификации органических реакций

По механизмам элементарных стадий (нуклеофильное замещение S_N , электрофильное замещение S_E , свободнорадикальное замещение S_R , элиминирование E — парное отщепление, присоединение Ad_E и Ad_N)

По частным признакам (гидратация и дегидратация, гидрирование и дегидрирование, нитрование, формилирование, галогенирование, ацилирование, алкилирование, енолизация, замыкание и размыкание циклов, изомеризация, окислительная деструкция, пиролиз, полимеризация, конденсация и многие другие)

Классификация органических реакций по электронной природе реагентов

Эта классификация является наиболее общей, определенной и имеет много сходного с классификацией, приведенной в главе 4. Она позволяет рассмотреть важнейшие свойства как углеводородов и углеводородной части молекул (алкилов, арилов, алкиленов, ариленов и т. д.), так и функциональных групп.

Классификация органических реакций по изменению числа частиц в ходе реакции

Эта классификация полезна как дополнительная при рассмотрении электронной природы органических реакций. Такое сочетание обеих классификаций позволяет подойти к рассмотрению механизмов реакций.

Классификация по изменению числа частиц нередко сама использует электронный признак. Так, реакции диссоциации или распада, идущие с увеличением числа частиц в газовой фазе (в растворе процесс усложняется сольватацией, и без термодинамических и кинетических исследований невозможно в этом случае сказать, как изменяется общее число частиц с учетом растворителя), подразделяются на гомолитические и гетеролитические. В процессе гомолитического распада сложная молекула распадается на два свободных радикала: $A-B \rightleftharpoons A\cdot + B\cdot$. Поэтому этот вид распада (диссоциации) лучше называть свободнорадикальным. Термин «гомолиз» является слишком общим.

Свободнорадикальный распад осуществляется чаще всего в результате термического воздействия или облучения мягкими (фотолиз) либо жесткими (радиолиз) квантами света. Относительно редко он происходит самопроизвольно. Этому типу распада в растворах благоприятствует малая полярность растворителя и низкая полярность связи $A-B$.

Гетеролитический распад сопровождается образованием ионов: $A-B \rightleftharpoons A^+ + B^-$ (или $B^+ + A^-$). Этот тип распада чаще всего происходит самопроизвольно под влиянием полярного растворителя, если связь $A-B$ сильно полярна. Однако он имеет место также и в газовой фазе и в той или иной степени может сопровождать свободнорадикальный распад. В газовой фазе гетеролитический распад требует теплового воздействия или облучения. Для этого типа распада целесообразно употреблять название «ионный распад», так как термин «гетеролитический» может относиться не только к заряду, но и к составу осколков молекулы.

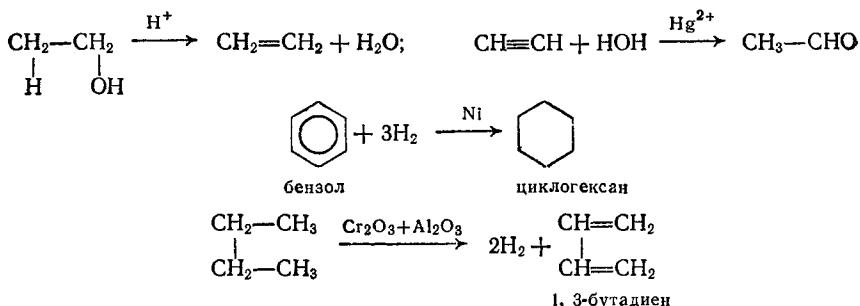
Классификация органических реакций по механизмам элементарных стадий

Это наиболее сложный тип классификации реакций, поскольку здесь приходится устанавливать не только изменение

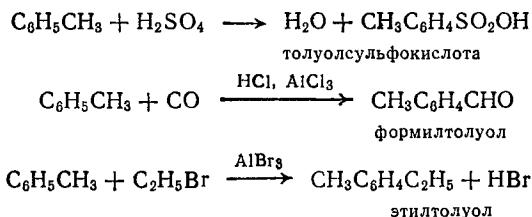
числа частиц (замещение — *S*, присоединение — *Ad*, отщепление — *E*), но и электронную природу реагента (нуклеофил — *N*, электрофил — *E*, свободный радикал *R* и т. д.). Механизм реакции определяется в результате кинетических исследований, т. е. измерения скоростей химических реакций при нескольких температурах, определения констант скоростей, энергий и энтропий активации, исследования влияния на эти кинетические параметры природы растворителя, молекулярной и электронной структуры реагентов. В данной работе мы не ставим своей задачей рассмотрение механизмов химических реакций, так как это составляет предмет физической химии и излагается в учебниках и монографиях.

Классификация органических реакций по частным признакам

Эту классификацию чрезвычайно широко применяют для описания реакций отдельных классов органических соединений. В ней используют название реакций в зависимости от реагента, который присоединяется или отщепляется (гидратация и дегидратация, гидрирование и дегидрирование и др.), например

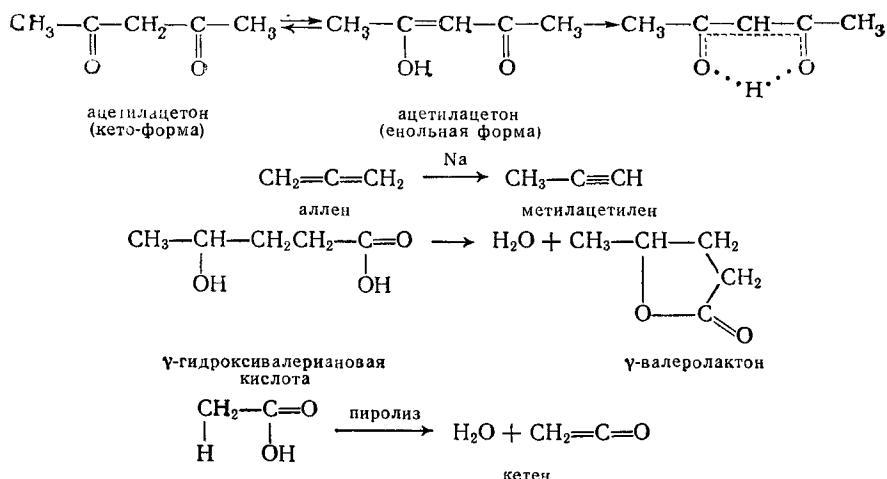


или в зависимости от реагента, который замещает атом водорода в углеводороде или его остатке (сульфирование, нитрование, галогенирование, формилирование, алкилирование, ацилирование и т. д.), например:



Частным признаком классификации может быть не название реагента, а определенный конкретный химический процесс (внутримолекулярная миграция протона, изомеризация — перемещение функциональной группы в молекуле, замыкание или

размыкание цикла, расщепление молекул под влиянием нагревания — пиролиз — или воздействия сильного окислителя и т. д.), например:

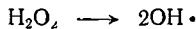


В этом разделе целесообразно кратко остановиться на реакциях полимеризации и поликонденсации, так как, несмотря на существенное различие этих реакций, их иногда отождествляют. Можно дать следующее краткое определение этих реакций.

Реакция полимеризации — это взаимодействие двух или более молекул ненасыщенных соединений или легко размыкаемых циклов, называемых мономерами, приводящее к образованию димеров, тримеров и более сложных частиц, вплоть до высокополимеров, вследствие $\pi \rightarrow \sigma$ -электронной конверсии с последующей локализацией σ -электронов на химических σ -связях.

Полимеризация никогда не сопровождается отщеплением каких-либо атомов или атомных группировок. Наоборот, она обычно связана с дополнительным присоединением по концам полимерной молекулы так называемых концевых групп — осколков молекул инициаторов полимеризации. Так, при свободнорадикальной полимеризации (инициатор полимеризации — источник свободных радикалов) имеем серию реакций:

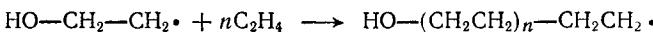
1. Распад инициатора:



2. Инициирование полимеризации:



3. Рост цепи полимера:



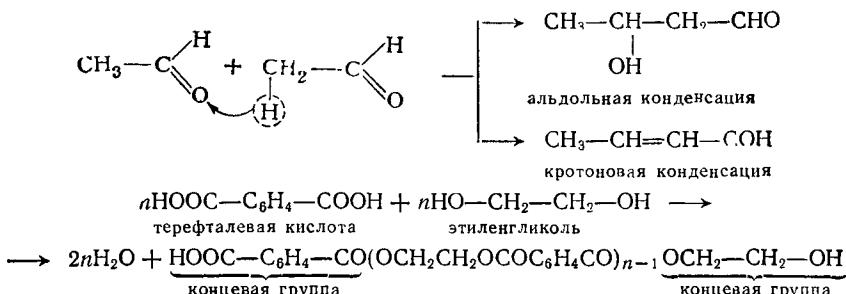
4. Обрыв цепи:



Образуется высокополимер — молекула с высокой молекулярной массой, построенная из многочисленных звеньев одинаковой структуры, число которых называется степенью полимеризации n .

Существует большое число разновидностей реакций полимеризации — свободнорадикальные, ионные, координационные, ступенчатые и т. д. Они могут приводить как к линейным (цепным), так и к циклическим полимерам.

Реакции конденсации и поликонденсации — это взаимодействие двух и более ненасыщенных или насыщенных молекул, сопровождающееся образованием димеров, тримеров и более сложных частиц, вплоть до высокополимеров, вследствие перемещения легких атомов (например, H-атома) от одной молекулы к другой или отщепления легких молекул (H_2O , NH_3 , CH_3OH и др.). Если продуктом реакции является высокополимер, то реакция называется поликонденсацией. Например:



В первом примере реакции конденсации показано образование более сложной молекулы из двух простых вследствие перемещения атома водорода от CH_3 -группы к атому кислорода карбонильной группы, раскрытия двойной связи $\text{C}=\text{O}$ и $\pi \rightarrow \sigma$ -конверсии электронов или же в результате отщепления молекулы H_2O от двух молекул уксусного альдегида. Продукты реакции не могут быть названы полимерами.

Во втором примере из молекул двух различных соединений в результате протекания реакции поликонденсации, идущей с отщеплением H_2O , образуется высокополимер, состоящий из $(n-1)$ одинаковых звеньев. Полимер называется полиэтилентерефталат и используется для изготовления химического волокна лавсан.

Таким образом, принципиальное различие реакций полимеризации и поликонденсации вполне очевидно.

Из приведенного краткого рассмотрения классификационной схемы органических химических реакций и реагентов следует, что принципы классификации многообразны и каждая классификационная схема соответствует конкретным целям. Кроме того, внутри определенного класса органических соединений существует еще своя внутренняя классификация реакций. Ввиду частности этого вопроса, он здесь затрагиваться не будет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В брошюре сделана попытка систематизировать, заново осмыслить и изложить некоторые фундаментальные химические понятия.

Здесь не затронуты общие понятия отдельных специальных областей физической химии и химической физики, таких, как квантовая химия, химическая кинетика, химическая термодинамика, в связи с тем, что, во-первых, это привело бы к резкому увеличению объема книги, а, во-вторых, ограничило бы интерес к книге широкого круга лиц, желающих заниматься общей химией. Кроме того, основная часть важнейших понятий в названных специальных областях науки появилась очень давно, непрерывно подвергалась критическому рассмотрению и развитию и в настоящее время еще не требует широкого критического обсуждения.

В свою очередь развитие и конкретизация некоторых общих понятий и классификационных схем общей химии вполне свое-временны. Особое значение здесь имеет учение об атомно-молекулярных частицах, их структуре и состоянии в растворах. Особенно быстро, в связи с необходимостью создания неводных высокоеффективных технологий, развивается химия в неводных растворах и в смешанных растворителях. Учитывая огромное многообразие этих растворителей, высокую химическую специфику каждого из них, сильное их воздействие на состояние химических реагентов, следует обратить внимание на развитие широких систематических исследований в этой области, на теоретическое обобщение данных о влиянии структуры и сольватации в растворах на протекание химических реакций. К сожалению, во многих работах по химии растворов эти вопросы учитываются и рассматриваются не в должной мере.

Типы химических взаимодействий разнообразны, что обусловлено многообразием видов химической связи и тем, что атомы, входящие в состав молекул, испытывают со стороны своих партнеров сильное и разнообразное влияние, которое наш выдающийся соотечественник А. М. Бутлеров, создатель теории химического строения молекул, назвал взаимным влиянием атомов. Все виды химических взаимодействий объединены по электронному, протонному и атомному признакам в небольшое число групп, достаточно специфичных и четко отличающихся одна от другой. Эти группы (их пять) составили общую классификацию химических реакций. Подобная система классификации наиболее удобна для рассмотрения неорганических реакций.

С этих же электронно-протонных и атомных позиций классифицированы химические реагенты — кислоты и основания, комплексообразователи и лиганды, окислители и восстановители, осадители и растворители. Комплексные соединения составляют наиболее многочисленную группу неорганических соединений.

Для эффективного их изучения и дальнейшего развития исследований в этой области особенно важно четко и правильно отобрать понятия и теории, критически подойти не только к устаревшим и «давнишним», но и к некоторым ультрановым терминам и понятиям, которые требуют тщательного обоснования.

Органическая химия всегда занимала свое определенное место в системе общей химии в связи с большой спецификой соединений, их многообразием и огромным числом химических превращений. Последнее создавало всегда и создает сейчас большие трудности для построения наиболее эффективной в изучении системы органической химии классификации ее реагентов и реакций. Накопившийся за несколько последних десятилетий опыт преподавания и исследования органической химии у нас в стране и за рубежом позволил предложить разумную классификацию органических соединений и наметить порядок их изучения в определенной логической последовательности, начиная с самых истоков органической химии — насыщенных углеводородов и кончая сложными молекулами, какими являются белки, сахара и полисахариды, гетероциклы и др.

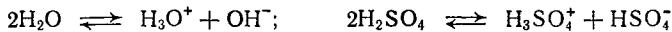
В заключение полезно привести известное высказывание Ф. Энгельса: «От того, что сапожную щетку мы зачислим в единую категорию с млекопитающими, от этого у нее еще не вырастут молочные железы». Это означает, что ошибки в классификации не влияют на природу вещей. Однако они тормозят развитие теории познания и сам процесс познания и требуют постоянных усилий для уточнения и обновления классификационных систем химии в соответствии с ее бурным развитием.

СЛОВАРЬ

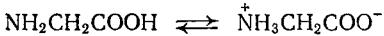
Автоионизация и автопротолиз. Автоионизация — способность двух одинаковых молекул образовывать ионы противоположного заряда в результате межмолекулярного (реже внутримолекулярного) ионного обмена:



Межмолекулярный протонный обмен с участием двух одинаковых молекул принято называть автопротолизом:



Внутримолекулярная автоионизация с переносом протона приводит к образованию биполярных ионов («цвиттер»-ионов) типа $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$:



Агрегация — процесс соединения атомно-молекулярных частиц (чаще всего ионов, атомов и молекул) как результат различных взаимодействий, приводящих к образованию новой фазы (жидкой или твердой). Обратный процесс носит название дезагрегации (испарение или растворение). Агрегат — конечный продукт процесса агрегации.

Активационные параметры — см. Энергия и Энтропия активации.

Ассоциация — процесс соединения атомно-молекулярных частиц как результат различных взаимодействий между ними, не приводящих к изменению фазового состава системы. Ассоциат — конечный продукт процесса ассоциации.

Атомная орбиталь — понятие, характеризующее возможное состояние электрона в атоме (одноцентровом поле ядра и остальных электронов атома).

Ближняя сольватация — сольватация атомно-молекулярных частиц молекулами растворителя ближайшего окружения (непосредственно контактирующих с атомно-молекулярной частицей).

Быстрые реакции — химические реакции со временем полуреакции (полуразпада) в интервале $1 \div 10^{-6}$ с. Реакции с меньшим временем полуразпада называют сверхбыстрыми ($10^{-6} \div 10^{-12}$ с), с большим временем полуразпада (более 1 с) — медленными.

Вакантная орбиталь — атомная или молекулярная орбиталь в отсутствие на ней электронов.

Валентный угол — угол между направлением химических связей одного атома с двумя другими.

Внутрикомплексное соединение — циклическое соединение, образуемое центральным атомом металла с бидентатными или полидентатными лигандами, содержащими одновременно электроно- и протонодонорные группы; как правило, оно не имеет внешней координационной сферы. Например, $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$. Здесь бидентатный лиганд занимает два координационных места во внутренней координационной сфере.

Возбужденное состояние — неустойчивое состояние атомно-молекулярных частиц, в котором энергия электронов выше их энергии в основном (самом низком) энергетическом состоянии.

Гомологический ряд — последовательный ряд молекул того или иного класса углеводородов или их производных, в котором молекулы отличаются друг от друга числом CH_2 -групп.

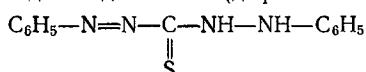
Дальняя сольватация — сольватация атомно-молекулярных частиц молекулами растворителя дальнего окружения (непосредственно контактирующих только с молекулами растворителя).

Дентатность — количественная характеристика донорно-акцепторной способности лиганда, которая измеряется числом координационных мест, занимаемых одним лигандом во внутренней сфере одного или нескольких центральных атомов металла-комплексообразователя. Если лиганд занимает одно место около центрального атома (имеет один контактный атом), то его называют монодентатным, если два — бидентатным, три — тридентатным, четыре — тетрадентатным. Более высокая дентатность (лента, гекса) встречается сравнительно нечасто. Дентатность — это геометрическое понятие, ее нельзя измерить числом электронных пар, участвующих в связях металл — лиганд, так как контактный атом лиганда (тот атом, который непосредственно контактирует с металлом) может быть связан ионной связью, одной донорно-акцепторной σ-связью или кратной неподеленной связью.

Дипольный момент — электрический момент диполя, характеризующий неравномерность распределения центров положительных и отрицательных зарядов в частице. Численно равен произведению заряда на расстояние между центрами зарядов.

Диссоциация — процесс разъединения (распада) атомно-молекулярных частиц и их ассоциатов на более простые частицы под действием температуры, растворителя, света и других факторов.

Дитизон и дитизонаты. Дитизонаты — очень устойчивые, растворимые в органических растворителях внутрикомплексные соединения с серу- и азотсодержащим лигандом — дитизоном (дифенилтиокарбазоном):



Заторможенное вращение — вращение отдельных фрагментов в молекуле относительно оси, проходящей через объединяющую их σ -связь

(например, CH_3 -группировок в этане вокруг CH_3-CH_3 -связи), при наличии дополнительного взаимодействия атомов двух соседних фрагментов (так называемый эффект поля).

Изомерия — явление, заключающееся в существовании молекул одинаковых по составу и молекулярной массе, но различающихся по химическим и физическим свойствам вследствие неодинакового расположения атомов (или атомных группировок) в молекуле или их ориентации в пространстве.

Изотопный обмен — реакции замещения определенных атомов в молекуле на их изотопы. Например, замещение атомов водорода на дейтерий (D): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OD} + \text{HDO}$.

Интермедиат — неустойчивое химическое соединение со временем жизни $\tau > 10^{-13}$ с, которое образуется как промежуточное соединение при протекании химических реакций. В ряде случаев могут быть изучены его свойства.

Ионные реакции — реакции в газах, растворах, на границах раздела (металл — раствор, раствор — раствор и др.), протекающие при участии ионов. К ним относят плазмохимические и электрохимические процессы, различные ионные реакции в растворах, процессы ионного обмена, экстракции и т. п.

Истинная константа скорости — константа скорости, рассчитанная из кинетического уравнения лимитирующей (скоростью определяющей) стадии химической реакции.

Карбатоны и карбанионы — органические катионы (карбатоны) и анионы (карбанионы), в которых носителем заряда является атом или атомы углерода. Например, трифенилметилкатион $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$, ацетилениданион HCC^- .

Каталитические реакции — реакции, ускоряемые катализаторами. Они могут быть гомогенными и гетерогенно-катализитическими. В первом случае реагент и катализатор образуют гомогенную систему без границы раздела, во втором — гетерогенную систему и отделены друг от друга границей раздела.

Квантовые числа — целые или полуцелые числа, определяющие состояние электрона в атоме. Различают четыре квантовых числа: $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ — главное квантовое число; $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ — орбитальное квантовое число; $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ — магнитное квантовое число; $m_s = \pm \frac{1}{2}$ — спиновое квантовое число. При этом n характеризует энергетический уровень, l — энергетический подуровень данного уровня, набор различных m_l — число квантовых ячеек (орбиталей) подуровня, а набор различных m_s — число состояний электрона в квантовой ячейке.

Кинетика химических реакций — раздел науки, занимающийся изучением скоростей и механизмов химических реакций.

Кинетическая сольватация — описание сольватации с позиций времени пребывания молекулы растворителя вблизи сольватируемой частицы («время жизни» сольвата) и активационных параметров процесса обмена молекул растворителя местами.

Кинетическая устойчивость, измеряемая константой скорости сольволитической и сольво-протолитической диссоциации, определяет способность комплексной частицы сохранять свою координационную сферу во времени и показывает, какая доля комплексных частиц исчезает за единицу времени.

Кинетические характеристики — совокупность количественных характеристик, отражающих закономерности протекания химических реакций во времени в зависимости от температуры, растворителя, строения реагентов и др. К их числу относят: активационные параметры (энергия и энтропия активации), константы скоростей реакций и др.

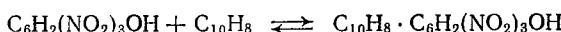
Комплексоны и комплексоны. Под комплексонами понимают полидентатные лиганды с характерной группировкой HOOCCH_2N , например $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ — нитрилотриуксусная кислота, $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}$ — $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ — этилендиаминтетрауксусная кислота и др. Со многими ионами металлов они образуют устойчивые комплексы в результате

замыкания циклов («клешней»)  . Комплексонатами называют.

комплексные соединения с комплексонатами.

Комплексы ионно-ковалентные и ковалентные — комплексные соединения соответственно с ионно-ковалентной и ковалентной связью между центральным атомом и лигандами. Абсолютно ионных и абсолютно ковалентных комплексов не существует. Химическая связь в них является ионно-ковалентной, где наряду с донорно-акцепторным взаимодействием металла — лиганд реализуется электростатическое взаимодействие.

Комpleксы с переносом заряда (КПЗ) — межмолекулярные ассоциаты состава — 1 : 1, образующиеся из π -электронного акцептора (A) и π -электронного донора (D) в равновесном процессе $\text{D} + \text{A} \rightleftharpoons \text{D} \cdot \text{A}$ вследствие незначительного переноса π -электронной плотности (обычно до 0,1 ед. заряда электрона) с верхней заполненной π -орбитали донора на нижнюю разрывающую орбиталь акцептора. Примером реакции с образованием КПЗ является взаимодействие пикриновой кислоты (2,4,6-тринитрофенола) с нафталином:



Конденсированные фазы — твердые и жидкые вещества.

Константа диссоциации — количественная характеристика способности молекулярных частицы к диссоциации. Она численно равна константе равновесия процесса диссоциации. В случае диссоциации комплексов константы диссоциации называют константами неустойчивости. Обратная ей величина — константа устойчивости.

Константа скорости эффективная ($k_{\text{эфф}}$). В отличие от истинной константы скорости, входящей в полное кинетическое уравнение, например, бимолекулярной реакции второго порядка ($\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$) — $dC_A/dt = kCA_C$, эффективную константу скорости рассчитывают при большом избытке одного из реагентов (A или B) или же без включения одного из реагентов. В последнем случае неизвестна конкретная форма, в которой выступает реагент в растворе, а следовательно, и его концентрация, однако должно быть известно, что его концентрация намного выше, чем концентрации других реагентов. В качестве эквивалента эффективной константы скорости нередко используют менее удачные термины: опытная константа $k_{\text{оп}}$ (ибо все константы скорости получаются на опыте), условная константа $k_{\text{у}}$ (в принципе, почти все константы скорости, полученные в растворе, являются в какой-то степени условными, так как не включают молекулы растворителя и других частиц, присутствующих в растворе).

Контактный атом — атом функциональной группы в органической молекуле, связанный непосредственно с углеводородным остатком. Например, в CH_3SH контактным атомом будет атом серы. Он является также контактным по отношению к атому водорода.

Конформации — различные бесконечно многообразные пространственные формы одной и той же многоатомной молекулы с близкими значениями энталпии образования, способные самопроизвольно превращаться друг в друга с высокими скоростями. Они возникают одна из другой в результате свободного вращения атомных группировок вокруг σ -связей ($\text{C}-\text{C}$, $\text{Si}-\text{Si}$, $\text{N}-\text{N}$, $\text{C}-\text{N}$ и т. д.).

Координационное число — число электронодонорных или электроноакцепторных атомов (ионов), взаимодействующих с центральным атомом (ионом).

Координационный узел — группировка атомов внутренней координационной сферы комплексного соединения. Он состоит из центрального атома металла и примыкающих к нему донорных атомов (MN_4 , MO_2N_2 , MS_2N_2 , MO_4 и т. д.).

Координация — закономерное расположение определенных атомно-молекулярных частиц (молекул, ионов и т. д.) вокруг упорядочивающего центра (чаще всего иона) как следствие взаимодействия между ними.

Лиганд (устаревший термин «адденд») — атомно-молекулярные частицы, координируемые центральным атомом («ном») комплексообразователя

Механизм реакции — включает общие сведения о протекании конкретной химической реакции или целой группы однотипных реакций, такие, как число последовательных стадий (стехиометрический механизм), которые приводят от исходных реагентов к конечным продуктам, детальное описание энергетических и структурных изменений реагентов в переходном состоянии реагирующей системы для каждой элементарной (особенно лимитирующей общую скорость реакции) стадии реакции. Для суждения о механизме реакции необходимо знание скорости реакции, энергии и энтропии активации и влияния на них различных структурных изменений молекул реагентов, а также природы растворителя, солевого фона и т. д.

По механизму различают реакции нуклеофильного и электрофильного заимствования, электрофильного присоединения по кратной связи, отщепления стабильной группировки атомов от сложной молекулы и др.

Молекулярная орбита — понятие, характеризующее возможное состояние электрона в молекуле (многоцентровом поле ядер и остальных электронов молекулы).

Мономеры и полимеры Мономеры — низкомолекулярные вещества, молекулы которых представляют собой ненасыщенные или неустойчивые активные циклические химические соединения, способные к ковалентным взаимодействиям с себе подобными или другими ненасыщенными или циклическими молекулами, где в реакциях полимеризации или поликонденсации. Примером мономеров могут быть этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, метакриловая кислота $\text{CH}_2=\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{COOH}$, акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ и др.



Полимеры — продукты взаимодействия большого числа одинаковых или различных по химической природе мономеров. В последнем случае продукты взаимодействия носят название сополимеров. Если число мономеров невелико, то образуются димеры, тримеры и более сложные соединения, называемые олигомерами.

Надмолекулярная структура — это структура, возникающая в атомно-молекулярных ассоциатах $(M)_n$, где $n \geq 2$, и молекулярных кристаллах в результате слабого химического взаимодействия (обычно водородной связи) между молекулами и другими молекулярными частицами. Она может быть разрушена и превращена в молекулярные структуры путем воздействия растворителя. Резкой границы между молекулярной и надмолекулярной структурами не существует. Надмолекулярная структура типична для твердых и жидких веществ.

Непарные взаимодействия — взаимодействия в системе из большого числа взаимодействующих частиц, которые не могут быть сведены к сумме парных взаимодействий.

Неподеленная электронная пара (несвязывающая электронная пара) представляет собой пару электронов валентной оболочки, не принимающую участия в σ -связях с соседними атомами и обладающую суммарным спином, равным нулю. Примером может служить электронная пара на атоме азота в NH_3 . В ряде случаев (молекула анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) «неподеленная» электронная пара участвует в образовании π -связи с бензольным кольцом. В связи с этим для подобных электронных пар более удачно выражение π -электронная пара.

Неполярный растворитель — молекулы растворителя не имеют постоянного дипольного момента.

Оксилительно-восстановительный потенциал — равновесный электродный потенциал, отсчитываемый от условного нуля, за который обычно принимают потенциал стандартного водородного электрода.

Орбitalь — электронные уровни (подуровни) в атоме, характеризуемые одинаковыми значениями главного, орбитального (побочного) и магнитного квантовых чисел.

Основное состояние — низшее устойчивое энергетическое состояние атомно-молекулярной частицы.

Парные взаимодействия — взаимодействия в системе из большого числа взаимодействующих частиц ($\sum A$), которые могут быть охарактеризованы суммой взаимодействия $A - A'$.

Переходное состояние — состояние реагирующей системы, в котором она имеет достаточный запас энергии, необходимой для разрушения старых связей и образования новых. Синонимами являются: «активированный комплекс», «переходный комплекс». Переходное состояние существует около 10^{-13} с.

Плотная упаковка — укладка атомно-молекулярных частиц в кристалле, при которой остается наименьшее по объему свободное пространство между этими частицами.

Поляризация ионов — явление электростатического взаимовлияния ионов (обычно катионов и анионов), которое приводит к деформации их электронных оболочек.

Поляризумость — величина, определяющая способность ионов к поляризации, отнесенная к единице напряженности внешнего электрического поля.

Полярный растворитель — молекулы растворителя характеризуются постоянным дипольным моментом.

Порфирины — большая группа природных и синтетических ароматических макроциклических лигандов сложного строения, а также их комплексы с металлами. Простейшим порфирином является порфин (см. формулу на стр. 80).

Замещение атомов водорода на алкилы, арилы и другие углеводородные остатки в пиррольных ядрах (пиррольное замещение) и на СН-мостиках (мезо-замещение) приводит к огромному многообразию структур порфиринов. Замещение двух атомов водорода в NH-группах на металл приводит к образованию чрезвычайно устойчивых внутрикомплексных соединений — металлопорфиринов. К металлопорфиринам относят важнейшие природные биокомплексы — хлорофилл (комплекс Mg^{2+}), гемоглобин (комплекс Fe^{2+}), ферменты типа пероксидазы, катализы и цитохромов.

Потенциал ионизации — представляет собой разность потенциалов ускоряющего электрического поля, сообщающего электрону энергию, равную его энергии в атомно-молекулярной частице, находящейся в основном состоянии. Мерой его может служить работа вырывания электрона из такой частицы. Потенциал ионизации характеризует прочность связи электрона в атомно-молекулярной частице.

Потенциальный барьер — своеобразный энергетический барьер, который возникает между начальным и конечным состояниями реагентов, между различными изомерными формами или конформациями одной и той же молекулы. Количественно измеряется энергией активации.

Правило Гунда — регулирует размещение электронов по квантовым ячейкам (орбиталям). Согласно этому правилу электроны в пределах данного подуровня располагаются сначала каждый в отдельной квантовой ячейке в виде неспаренных электронов. Правило свидетельствует о предпочтительности состояния электронов атома с максимальным значением спинового квантового числа m_s .

Принцип наименьшей энергии — размещение электронов по уровням и подуровням (слоям и оболочкам) должно отвечать энергии наибольшей их связи с ядрами, т. е. электрон должен обладать наименьшей энергией.

Принцип Паули — в атоме не может быть двух электронов, для которых одинаковы значения всех четырех квантовых чисел. Электроны должны находиться в различных квантовых состояниях и отличаться хотя бы одним из четырех квантовых чисел.

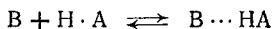
Протонизация связей — увеличение полярности связи X—H вследствие изменения электронной плотности фрагмента молекулы (иона) X.

Возрастание электроотрицательности контактного атома фрагмента X приводит обычно к протонизации связи X—H, к облегчению ее сольволитической диссоциации в растворе.

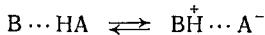
Протонирование. Следствие кислотно-основного процесса, сопровождающегося полной передачей протона от кислоты (НА) к основанию (В):



Кислотно-основной процесс чаще всего заканчивается частичной передачей протона на стадии образования водородной связи (Н-ассоциат):



или ион-ионного ассоциата (соли):



В этих двух случаях протонирование называют неполным.

pH раствора — характеристика кислотности в разбавленных водных и других растворах. Определяется как отрицательный логарифм активности (концентрации) ионов водорода.

Реакции нуклеофильного и электрофильного замещения. Реакции нуклеофильного замещения — это реакции замещения (символ *S*) атомов или их группировок в молекуле на нуклеофильный реагент (*X*), например, $CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$; $C_2H_5OH_2 + Br^- \rightarrow C_2H_5Br + H_2O$. В зависимости от числа частиц, принимающих участие в элементарном акте, различают по механизмам мономолекулярные (*S_N1*) и бимолекулярные (*S_N2*) реакции нуклеофильного замещения.

Реакции электрофильного замещения — это реакции замещения Н-атома в ароматических соединениях на электрофильную частицу (R^+ , RCO^+ , HSO_3^+ , NO_2^+ , Br и т. д.). В зависимости от механизма различают реакции *S_E1*, *S_E2*.

Реакционная способность — под реакционной способностью вещества понимают скорость, с которой данное вещество реагирует с другим. В качестве меры сравнения реакционной способности вещества в серии однотипных реакций используют константу скорости при 298 К (k^{298}).

Свободнорадикальные реакции — многочисленный класс химических реакций, течение которых определяется участием в них свободных радикалов.

Свойства ковалентной связи — насыщаемость, направленность, кратность, прочность. Насыщаемость ковалентной связи обусловлена тем, что одна атомная орбиталь атома может принимать участие в образовании только одной ковалентной связи. Геометрическая направленность ковалентных связей соответствует направлениям наибольшего перекрывания атомных орбиталей. Кратность ковалентной связи проявляется в том, что два атома могут связываться между собой более чем одной ковалентной связью. Прочность ковалентной связи в основном определяется степенью перекрывания электронных орбиталей взаимодействующих атомов.

Сильные и слабые взаимодействия. В химии к сильным взаимодействиям относят такие, которые приводят к образованию между частицами химической связи и потере частицами индивидуальности. К слабым взаимодействиям (см. Силы Ван-дер-Ваальса) относят такие, которые являются недостаточными для образования химической связи.

Существуют такие понятия сильных и слабых взаимодействий в физике, которые отличаются от принятых в химии.

Силы Ван-дер-Ваальса — силы, которые при сближении атомов или молекул вызывают их отталкивание или притяжение при отсутствии химической связи. Они обусловливают межмолекулярное взаимодействие и подразделяются на ориентационные, индукционные и дисперсионные. Ориентационное взаимодействие связано с силами, которые действуют между полярными молекулами, т. е. обладающими постоянными электрическими моментами диполей. Индукционное взаимодействие осуществляется за счет сил, действующих между полярной и неполярной молекулами, а также между двумя полярными молекулами, в которых в результате поляризации появляется наявленный электрический момент диполя. Дисперсионное взаимодействие воз-

можно между неполярными молекулами. Это взаимодействие мгновенные электрических моментов диполей

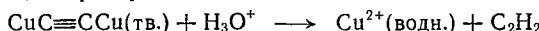
Симметрия — свойство любой геометрической фигуры, а также материального объекта совмещаться с самим собой при проведении с ним ряда операций (поворотов вокруг оси, отражения в плоскости и т. д.). Характеризуется наличием или отсутствием осей симметрии различного порядка, плоскостей симметрии, зеркально-поворотных осей, центра симметрии и т. д. Симметрия тем выше, чем больше имеется элементов симметрии. Симметрия определяет форму фигуры или объекта.

Синглетный кислород — первое наименее низкое по энергии возбужденное состояние молекулярного кислорода. Отличается от основного состояния молекулы кислорода (O_2) отсутствием неспаренных электронов и избытком энергии в 90 кДж/моль. Обладает высокой химической активностью как окислитель. Имеет одну заполненную и одну вакантную орбиталь, способную выступать в качестве акцептора электронов. Обозначается 1O_2 в отличие от обычного триплетного молекулярного кислорода 3O_2 , имеющего два неспаренных электрона

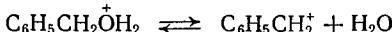
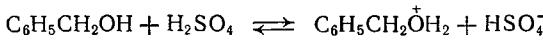
Скорость процесса — представляет собой число элементарных актов взаимодействия в единицу времени. Скорость химической реакции изменяют обычно изменением концентрации реагентов или продуктов реакции в единицу времени.

Сольволитические реакции — реакции разложения соединений под влиянием молекул растворителя. Наиболее распространеными являются реакции электролитической диссоциации сильных и слабых электролитов. Более современный для них термин — «сольволитическая диссоциация».

Сольво-протолитическая диссоциация — это диссоциация комплексных, металлоорганических и других соединений на составные части с одновременным протонированием аниона-лиганда под влиянием сольватированного протона, например:



В реакциях диссоциации, в которых достаточно воздействия одного протона без дополнительного воздействия растворителя, осуществляется протолитическая диссоциация, например:



Состояние равновесия — фазовое и химическое равновесия характеризуются неизменностью состояния системы во времени при сохранении внешних условий и ее состава. Они являются подвижными равновесиями и определяются константой равновесия.

Специфические взаимодействия — группа межмолекулярных взаимодействий, которые характеризуются достаточно большой энергией на одну связь (обычно около 20 кДж/моль и больше), наличием места локализации взаимодействия двух молекул (или других атомно-молекулярных частиц) в виде определенных электронных орбиталей конкретных атомов и существенным (специфическим) изменением химических и физико-химических свойств взаимодействующих молекул. Взаимодействие осуществляется вследствие образования водородной связи, дативной σ - или π -связи, комплекса с переносом заряда, выпадения в осадок из-за сильного ионного взаимодействия.

Специфическая сольватация. Сольватация атомно-молекулярных частиц, вызванная химическими взаимодействиями. Происходит только в растворителях, способных к кислотно-основному или координационному взаимодействию с растворенными частицами.

Статистическое распределение частиц — распределение частиц по возможным для них состояниям (в которых их координаты и импульсы принимают определенные значения). Поведение системы в целом опи-

сывается через функции распределения, характеризующие вероятность пребывания частицы в каждом состоянии с определенными координатами и импульсами.

Стерические факторы. Пространственные затруднения (или реже пространственные содействия) химическому взаимодействию двух реагирующих веществ, возникающие вследствие появления объемистых заместителей вокруг реакционного центра или создания вокруг него таких структурных образований (из молекул белков, липидов и т. д.), которые одним реагентом закрывают, а другим открывают доступ к реакционному центру. Особенно важна роль стерических факторов в биохимических процессах, а также в химии полимеров.

Таутомерия — особый вид структурной изомерии, обусловленной внутримолекулярным кислого-основным процессом перемещения протона от одного атома к другому: $\text{HB}-\text{R}=\text{B}' \rightleftharpoons \text{B}-\text{R}'\text{H}$. Сопровождается также перемещением π-связи в молекуле. Различают кето-енольные равновесия, амино-иминные, тиол-тионные и т. д.

Термическая деструкция — разложение молекул или ионов на более простые частицы при нагревании вещества до определенной температуры. Синонимами этого понятия являются «пиролиз», «креминг», «сухая перегонка». Пути, по которым происходит термическая деструкция вещества, чрезвычайно многообразны.

Термодинамическая химическая — раздел науки, изучающий энергетику химических реакций, химическое сродство, фазовые и химические равновесия, зависимости термодинамических свойств веществ от их состава и агрегатного состояния.

Термодинамическая устойчивость, измеряемая константой равновесия реакции диссоциации комплекса (константой нестабильности K_a) или константой равновесия реакции образования комплекса (константой устойчивости K_b), отражает способность частицы сохранять свою координационную сферу независимо от времени.

Термодинамические характеристики — определенные функции переменных, в качестве которых выбраны температура, давление, объем, число молей, тепловой эффект и работа. Последние выбраны в таких шкалах, что равенство их нулю означает отсутствие свойства. Функциональная зависимость указанных характеристик определяется на основе законов термодинамики. К числу основных термодинамических характеристик относят: внутреннюю энергию (U), энталпию (H), энергию Гельмгольца (E), энергию Гиббса (G), энтропию (S), теплопроводность (C_p , C_v), а также их изменения в процессах.

Термодинамические характеристики сольватации. Важнейшими из них являются — изменение энергии Гиббса $\Delta G_{\text{сольв}}$, изменение энталпии — $\Delta H_{\text{сольв}}$, изменение энтропии $S_{\text{сольв}}$. Их рассчитывают как разности сумм соответствующих величин для продуктов реакции и исходных реагентов.

Универсальная сольватация — сольватация атомно-молекулярных частиц как следствие универсальных взаимодействий (сил Ван-дер-Ваальса). Эти взаимодействия свойственны каждому атому многоатомной молекулы и поэтому для макромолекул могут быть достаточно велики.

Универсальные взаимодействия — группа межмолекулярных взаимодействий, которые осуществляются путем относительно слабых сил, возникающих между двумя или несколькими атомами молекул. Это силы слабого электростатического взаимодействия (ион-ионного, ион-дипольного или диполь-дипольного), силы Ван-дер-Ваальса, очень слабая водородная связь с энергией ниже 8 кДж/моль.

При универсальном взаимодействии трудно или невозможно обнаружить место локализации взаимодействий в молекулах в виде конкретных атомов или орбиталей. Следует иметь в виду, что резкой границы между специфическими и универсальными взаимодействиями не существует.

Устойчивость комплекса в растворе — характеризует способность его внутренней координационной сферы противодействовать распаду под влиянием молекул растворителя, кислот, оснований, лигандов и других

реагентов. Различают кинетическую и термодинамическую устойчивость в растворе.

Фотохимические реакции — реакции, протекающие под действием квантов света. Физико-химическое действие его заключается в возбуждении, т. е. в переводе атомно-молекулярных частиц реагирующих веществ в активное (возбужденное) состояние.

Хелатные комплексы (хелаты) — комплексы, лиганды которых способны к образованию циклов («клешней»). Такие хелатирующие лиганды содержат два (бидентатные лиганды) или больше (полидентатные лиганды) электронодонорных атома. Примером подобных комплексов могут быть оксалатные ($-\text{OOC}-\text{COO}^-$) или этилендиаминные ($(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$).

Хромофоры — атомные группировки, придающие соединению окраску в результате интенсивного поглощения света в видимой или ближней ультрафиолетовой частях спектра.

Цепные реакции — химические реакции, в которых появление промежуточной активной частицы вызывает большое число («цепь») превращений исходных молекул вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте реакции (в каждом звене цепи). В качестве активных частиц выступают свободные радикалы, свободные атомы, возбужденные молекулы и другие.

Электронная плотность — характеризует вероятность нахождения электронов в определенном объеме; равна произведению квадрата волновой функции на элемент объема.

Электронное возбуждение — перевод электрона с орбитали низкой энергии на орбиталь с более высокой энергией.

Электроотрицательность — способность атома, входящего в состав соединения, конкурировать за связывающую электронную пару с атомом-партнером и удерживать ее вблизи ядра.

Энергия активации — представляет то избыточное количество энергии по сравнению со средним, которым должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть способной к химическому превращению.

Энергия Гибса — термодинамическая функция, равная энталпии за вычетом связанной энергии. Изменение ее в процессе характеризует максимально полезную работу, позволяет судить о направленности процесса и состоянии равновесия.

Энталпия, или «энергия расширенной системы», — термодинамическая функция, равная внутренней энергии плюс работа расширения. Для процессов при постоянном давлении изменение энталпии (ΔH) равно тепловому эффекту реакции.

Энтропия — величина, характеризующая меру связанный энергии ($T \cdot \Delta S$), которая в изотермическом процессе не может быть превращена в работу. Она определяется логарифмом термодинамической вероятности и указывает направление самопроизвольного процесса в изолированной системе. Энтропия является мерой беспорядка в системе.

Энтропия активации — разница между суммой энтропий исходных веществ и энтропий переходного состояния. Определяется по известным значениям истинной константы скорости и энергии активации.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978, с. 280.
2. Глинка Н. Л. Общая химия/Под ред. В. А. Рабиновича. Л.: Химия, 1980, с. 719.
3. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975, с. 278.
4. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М.—Л.: Химия, 1966, с. 464.
5. Жаворонков Н. М., Романков П. Г. — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1976, т. 19, с. 179.
6. Карапетянц М. Х., Дракин С. И. Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978, с. 304.

7. Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1975, с. 320.
8. Краснов К. С. Молекулы и химическая связь. М.: Высшая школа, 1977, с. 280.
9. Крестов Г. А., Березин Б. Д.—Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1973, т. 12, с. 1343, 1989.
10. Крестов Г. А.—Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, № 5, с. 70; 1984, т. 29, № 6, с. 2.
11. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984, с. 272.
12. Крестов Г. А., Кобенин В. А. От кристалла к раствору. Л.: Химия, 1977, с. 110.
13. Крестов Г. А. Теоретические основы неорганической химии. М.: Высшая школа, 1982, с. 295.
14. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М.: Химия, т. 1, 1965, с. 519; т. 2, 1967, с. 399; т. 3, 1970, с. 413.
15. Несмейнов А. Н., Несмейнов Н. А. Начала органической химии. М.: Химия, 1974, т. 1, с. 623; т. 2, с. 744.
16. Петров М. М., Михилев Л. А., Кукушкин Ю. Н. Неорганическая химия. Л.: Химия, 1974, с. 423.
17. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974, с. 845.
18. Робертс Д., Касерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1978, т. 1, с. 842; т. 2, с. 888.
19. Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. Киев: Высшая школа, 1975, с. 303.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Г л а в а 1	
ПОНЯТИЕ О ЧАСТИЦАХ ВЕЩЕСТВА	
Элементарные (фундаментальные) частицы	5
Атомные частицы	6
Молекулярные частицы	7
Продукты ассоциации и агрегации	9
Схема усложнения частиц вещества	10
Г л а в а 2	
ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	
Понятие о взаимодействии	12
Химическое и физическое взаимодействия	12
Водородная связь	13
Специфическое и неспецифическое взаимодействия	14
Химическая связь	15
Донорно-акцепторная связь	16
Классификация химических связей	16
Зарядность атомов	18
Окислительное число	19
Валентность	20
Г л а в а 3	
СТРУКТУРА ВЕЩЕСТВА	
Понятие о структуре	22
Атомная структура	23
Молекулярная структура	24
Надмолекулярная структура	28
Структура жидкости	28
Структура твердых тел	30
Г л а в а 4	
СТРУКТУРА РАСТВОРОВ И СОЛЬВАТАЦИЯ	
Ионная сольватация	33
Сольватация незаряженных частиц	35
Определение сольвагации	36
Понятие о структуре раствора	36
Взаимосвязь структуры раствора и сольватации	37
Сольватационные эффекты	39
Сольвофильная и сольвофобная сольватация	40
Г л а в а 5	
КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	
Общая классификация	43
Реакции переноса электронов с изменением окислительных чисел атомов	44
Реакции переноса электронных пар с образованием донорно-акцепторных связей	46
	101

Реакции переноса протонов с изменением кислотных (основных) свойств вещества	48
Реакции переноса атомно-молекулярных частиц без изменения числа связей	51
Реакции переноса атомно-молекулярных частиц с изменением числа связей	51

Г л а в а 6

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основные положения	54
Окислители и восстановители	55
Комплексные соединения. Комплексообразователи и лиганды	56
Кислоты и основания	62
Осаждители и растворители	66
Понятия о координационных и металлоорганических соединениях	67

Г л а в а 7

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Классы углеводородов и их характеристика	72
Понятие о функциональных группах	75
Классы функциональных производных углеводородов	76
Гомофункциональные (монофункциональные) производные углеводородов	77
Би- и полигетерофункциональные производные углеводородов	80

Г л а в а 8

**ОСОБЕННОСТИ КЛАССИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
И РЕАГЕНТОВ**

Нуклеофильные реагенты и реакции нуклеофильного замещения	82
Электрофильные реагенты и реакции электрофильного замещения	83
Схема классификации органических реакций	84
Классификация органических реакций по электронной природе реагентов	85
Классификация органических реакций по изменению числа частиц в ходе реакции	85
Классификация органических реакций по механизмам элементарных стадий	85
Классификация органических реакций по частным признакам	86
Заключение	89
Словарь	90
Рекомендуемая литература	99

**Геннадий Алексеевич Крестов
Борис Дмитриевич Березин**

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ

Редактор Л. Ф. Травина
Техн. редактор Л. Ю. Линева
Корректор Л. С. Александрова

ИБ № 1995

Сдано в набор 28.08.85. Подписано в печать 18.12.85 М-50545.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Гарнитура литература-
турная. Высокая печать. Усл. печ. л. 6,5. Усл. кр.-отт. 6,75.
Уч.-изд. 6,94. Тираж 75 000 экз. Зак. 695. Цена 20 коп.
Изд № 2982

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское
отделение. 191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена
Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения
«Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграф-
прома при Государственном комитете СССР по делам изда-
тельств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленин-
град, Л-52, Измайловский проспект, 29.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

ИМЕЕТСЯ В ПРОДАЖЕ

ВОЛЬФСОН С. А. От колбы до химического реактора. — М.: Химия, 1982. — 224 с. — 40 к.

Эта книга — о сложном и длинном процессе превращения нового полимера, полученного в лабораторной колбе, в продукт, выпускаемый промышленностью. Она рассказывает о разных стадиях этого процесса (технологические расчеты, проектирование, получение полимера на опытной установке и др.), о факторах (экономическая эффективность, безопасные условия труда, охрана окружающей среды и т. д.), которые должны учитывать разработчики этих стадий.

Предназначена для широкого круга читателей. Особенно интересна учащимся старших классов школ, средних и высших технических учебных заведений.

ШУЛЬПИН Г. Б. Эта увлекательная химия/Под ред. М. Г. Гольдфельда. — М.: Химия, 1984. — 184 с. — 35 к.

Книга об органической химии. Органические вещества — это продукты питания и топливо, одежда и лекарства, красители и яды. Рассказывается о типах органических соединений, об их строении; показана взаимосвязь химии с биологией, медициной, физикой. Читатель познакомится с современными методами синтеза и изучения структуры веществ, с тем, как результаты исследования отражаются в научной публикации. Книга поможет получить представление не только об основах и истории органической химии, но и о самых последних достижениях этой важной и интересной науки.

Адресована читателям, интересующимся химией, и в первую очередь школьникам старших классов.

Книги можно приобрести в магазинах, распространяющих научно-техническую литературу. Заказ можно направлять по адресу: 198147, Ленинград, Московский пр., 54, отдел «Книга — почтой» магазина № 21 «Книги по химии» или 103031, Москва, ул. Петровка, 15, отдел «Книга — почтой» магазина № 8. «Техника». Заказ будет выслан наложенным платежом.

20 коп.

Издательство
«ХИМИЯ»



Интенсивное развитие химии, характеризующееся разработкой принципиально новых научных направлений и технологических процессов, синтезом ранее неизвестных типов химических соединений, новыми условиями осуществления химических реакций (в плазме, твердой фазе, неводных и смешанных растворителях), сделало необходимым пересмотр ряда химических понятий. Предметом книги Г. А. Крестова и Б. Д. Березина является переосмысление и систематизация некоторых фундаментальных химических понятий с позиций современной науки.

В книге на основе представления об атомно-молекулярных частицах и таких элементарных частицах, как электрон и протон, сделаны попытки классифицировать химические реакции и дать определение важнейшим понятиям общей химии. Система классификации химических реакций строится на переносе электрона, электронной пары, протона и атомно-молекулярных частиц. Предложены схемы классификации органических соединений, реакций и реагентов, основанные на общих принципах.

В книге уточнены или вновь предложены определения таких понятий, как молекула, химическая связь, структура, сольватация, валентность, комплексное соединение, атомные и электронные функциональные группы, контактный атом и др.

В конце книги приведен словарь-указатель, в котором даны краткие пояснения большому числу физических, химических и физико-химических терминов.