

## Курта С.А. Будова речовини. Лекція № 10

### Тема 10. Основні типи зв'язку. Метод молекулярних орбіталей.

**Мета:** Розглянути та вивчити структуру й особливості одинарних, подвійних і потрійних зв'язків, хімічний зв'язок у комплексних сполуках. Ознайомитися з явищем ізомерії комплексних сполук, засвоїти її особливості та вміти пояснити хімічний зв'язок у комплексних сполуках за допомогою електронних уявлень. Розглянути та вивчити особливості зв'язку в електронodefіцитних молекулах. Засвоїти принципи методу молекулярних орбіталей.

План:

1. Одинарні, подвійні і потрійні зв'язки.
2. Донорно-акцепторний зв'язок.
3. Зв'язок в електронodefіцитних молекулах.
4. Метод молекулярних орбіталей.

**Зміст лекції**

**3.4.4. Одинарні, подвійні і потрійні зв'язки.** Обговорення даного питання зручно почати з розгляду зв'язків у молекулі  $N_2$ .

Атом нітрогену, що має конфігурацію  $1s^2 2s^2 2p^3$ , має три р-орбіталі, розташовані по взаємно перпендикулярних напрямках – по осях  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Припустимо, що два атоми азоту наближаються один до одного, рухаючись в напрямку осі  $y$ . Тоді при достатньому зближенні дві  $2p_y$ -орбіталі перекриваються, утворюючи спільну електронну хмару, розташовану вздовж осі, що з'єднує ядра атомів. Зв'язок, утворений електронною хмарою, який має максимальну густину на лінії, що з'єднує центри атомів, називається  $\sigma$ -зв'язком.

Поглянемо, що буде відбуватися з іншими неспареними електронами атомів азоту. На рис. 57 зображені поверхні хвильових функцій  $2p_z$ -електронів атома нітрогену. Як видно, хвильові функції перекриваються, але це перекривання має інший вигляд, ніж те, яке відбувається при утворенні  $\sigma$ -зв'язку. В даному випадку утворюються дві області перекривання, які розташовані по обидва боки від лінії, що з'єднує ядра атомів. При цьому площина, що проходить через координати  $z$  і  $y$ , є площиною симетрії областей перекривання. Очевидно, що  $2p_x$ -електрони атомів нітрогену утворюють інший  $\pi$ -зв'язок, який розташований біля площини, яка проходить через координати  $y$  і  $x$  [14]. Таким чином, у молекулі нітрогену є три хімічні зв'язки, але вони неоднакові: один із них  $\sigma$ -зв'язок, а два інших  $\pi$ -зв'язки.

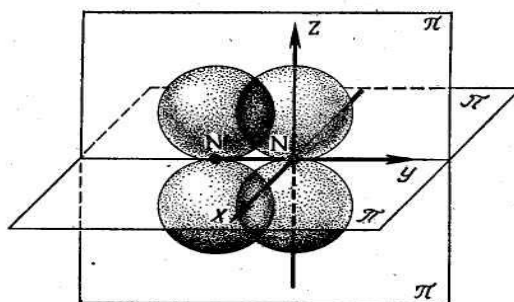


Рис. 57. Утворення хімічного зв'язку в молекулі  $N_2$ .

Розглянемо тепер хімічний зв'язок деяких сполук карбону. Електронна хмара  $\sigma$ -зв'язку, розташована вздовж осі, яка сполучає центри атомів, має циліндричну симетрію відносно цієї осі. Поворот одного із атомів навколо даної осі не змінює розподіл електронної густини у  $\sigma$ -зв'язку, і, отже, його можна здійснити, не розриваючи і не деформуючи даний зв'язок. Це пояснюється давно відомим хімікам фактом можливості вільного обертання атомів навколо одинарного зв'язку C-C, що зумовлює відсутність цис-транс-ізомерії у похідних метану та інших органічних сполуках з одинарним зв'язком між атомами карбону.

Розглянемо тепер зв'язок у молекулі етилену  $C_2H_4$ . Розгляд різних можливих варіантів утворення зв'язків у даній молекулі показує, що найбільше перекривання орбіталей (а отже, система з найменшою потенціальною енергією) виникає, коли одна  $s$ -орбіталь і дві  $p$ -орбіталі атомів гідрогену утворюють змішуванням три  $sp^3$ -гібридні орбіталі, а третя –  $p$ -орбіталь залишається “чистою”. Така схема утворених зв'язків показана на рис. 58.

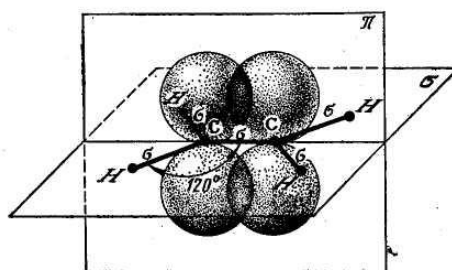
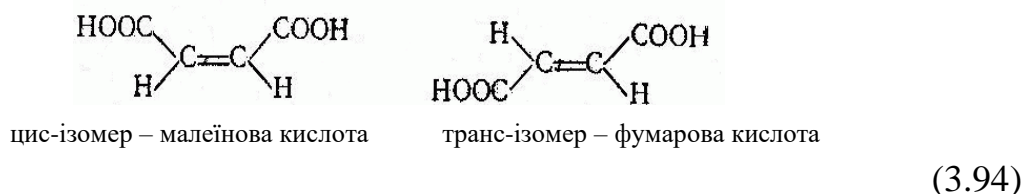


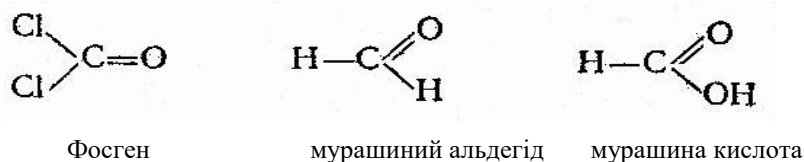
Рис. 58. Утворення хімічного зв'язку в молекулі етилену

Як нам уже відомо, при  $sp^2$ -гібридизації електронні хмари розташовані в одній площині під кутами  $120^\circ$  одна до одної. Ці гібридні орбіталі утворюють три  $\sigma$ -зв'язки – один зв'язок C-C і два зв'язки C-H, які лежать в одній площині під кутами  $120^\circ$ . Експериментальні дослідження показали, що молекула  $C_2H_4$  дійсно має плоску будову. Очевидно, що  $p$ -орбіталі, які залишилися негібридизованими, утворюють  $\pi$ -зв'язок. Враховуючи те, що електрони з різними зв'язками прагнуть уникати один одного, то  $\pi$ -зв'язок розташовується у площині, яка перпендикулярна площині, в якій лежить  $\sigma$ -зв'язок. Таке розташування відповідає мінімальній енергії молекули, тобто її стабільному стану.

Таким чином, два зв'язки між атомами карбону у молекулі етилену неоднакові: один із них  $\pi$ -зв'язок, а інший –  $\sigma$ -зв'язок. Це пояснює особливості подвійного зв'язку в органічних сполуках. Перекривання орбіталей у випадку утворення  $\pi$ -зв'язку між атомами вуглецю менше, і зони із підвищеною електронною густиною лежать далі від ядер, ніж при утворенні  $\sigma$ -зв'язку. У зв'язку з тим, що міцність  $\pi$ -зв'язку між атомами вуглецю у порівнянні з  $\sigma$ -зв'язком менша від енергії одинарного зв'язку C-C, тому утворення із подвійного зв'язку двох одинарних  $\sigma$ -зв'язків призводить до виграшу енергії, що і пояснює ненасичений характер органічних сполук із подвійним зв'язком.  $\pi$ -зв'язок, на відміну від  $\sigma$ -зв'язку, не володіє циліндричною симетрією відносно осі, яка з'єднує центри атомів. Тому поворот одного із атомів навколо даної осі призведе до зміни конфігурації електронних хмар. Як видно із рис. 58, при повороті атома на  $90^\circ$   $\pi$ -зв'язок розірветься ( $\sigma$ -зв'язок при цьому залишиться без змін). Оскільки розрив  $\pi$ -зв'язку потребує значних затрат енергії, то вільне обертання навколо зв'язку C-C у молекулі  $C_2H_4$  неможливе; це, як відомо, проявляється в існуванні цис-транс-ізомерії похідних етилену. З іншого боку, при значному енергетичному впливі на молекулу (наприклад, при нагріванні речовини) можливий розрив  $\pi$ -зв'язку, поворот одного із атомів карбону навколо  $\sigma$ -зв'язку на  $180^\circ$  і вторинне утворення  $\pi$ -зв'язку. У результаті цього відбувається перетворення цис-ізомеру на транс-ізомер. Подібні факти широко відомі. Наприклад, при нагріванні цис-ізомер – малеїнова кислота перетворюється у транс-ізомер – фумарову кислоту (3.94):



$sp^2$ -гібридизація, яка визначає напрям хімічних зв'язків в етилені, має місце також і в інших молекулах, де атом карбону зв'язаний із трьома іншими атомами або групами. Наприклад у сполуках (3.95):



Зв'язки такого атома карбону розташовані в одній площині, і кут між ними близький до  $120^\circ$ . На рис. 59 схематично показано розташування зв'язків у молекулі ацетилену  $HC\equiv CH$ . У даному випадку тільки два електрони карбону утворюють гібридні орбіталі – проходить  $sp$ -гібридизація.

Дві  $sp$ -гібридні орбіталі розташовуються під кутом  $180^\circ$  одна відносно одної. Ці орбіталі утворюють  $\sigma$ -зв'язок між атомами карбону і зв'язки C–H. Молекула  $C_2H_2$  має лінійну структуру. Дві  $p$ -орбіталі атома карбону, які залишилися негібридизованими, розташовуються одна відносно одної під кутом  $90^\circ$ . Ці орбіталі утворюють два  $\pi$ -зв'язки, електронні хмари яких розташовуються біля двох взаємно перпендикулярних площин.

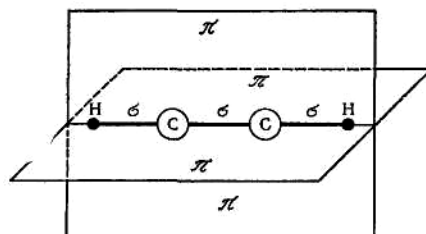
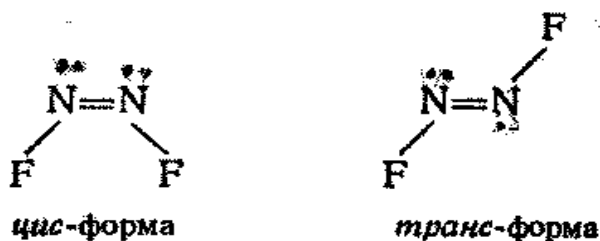


Рис. 59. Утворення хімічного зв'язку в молекулі ацетилену

Внаслідок того, що валентності атомів карбону, які не беруть участі в утворенні потрійного зв'язку, напрямлені під кутом  $180^\circ$ , для сполук карбону із потрійним зв'язком на відміну від сполук з подвійним зв'язком неможлива цис-транс-ізомерія.

Не слід думати, що для сполук загальної форми  $A_2B_2$  цис-транс-ізомерія у принципі неможлива. Все залежить від природи хімічного зв'язку. Так, дифтордіазин (3.96),  $N_2F_2$  існує у двох ізомерних формах:



(3.96)

У даному випадку молекула нелінійна, а зв'язок між атомами нітрогену подвійний, тому вільне обертання навколо такого зв'язку неможливе. Ці фактори обумовлюють існування цис-транс-ізомерії [15].

Зв'язки C–H в ацетилені, утворені  $sp$ -гібридними орбіталями, сильно відрізняються за своїми властивостями від зв'язків C–H у насичених вуглеводнях, які виникають із  $sp^3$ -орбіталей. Так, наприклад, гідроген в ацетилені доволі легко заміщується на метал, наприклад, при пропусканні  $C_2H_2$  у розчини, які містять  $Cu^+$ , випадає осад ацетилініду міді  $Cu_2C_2$ .

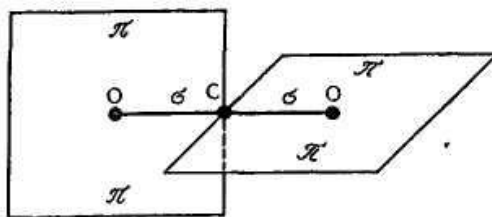
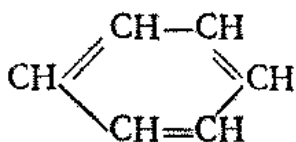


Рис. 60. Утворення хімічного зв'язку в молекулі  $\text{CO}_2$

$sp$ -гібридизація має місце також у молекулі двооксиду карбону  $\text{CO}_2$  (рис. 60). Дві  $sp$ -гібридні орбіталі карбону утворюють два  $\sigma$ -зв'язки із атомами кисню, а ті  $p$ -орбіталі вуглецю, що залишилися негібридизованими, дають із двома  $p$ -орбітальми атомів кисню  $\pi$ -зв'язки, які розташовуються перпендикулярно один до одного. Це пояснює лінійну будову молекули  $\text{CO}_2$ .

Особливий вид хімічного зв'язку є в молекулі бензолу (3.97):



(3.97)

Тут кожен атом карбону з'єднаний із трьома атомами – двома атомами С і одним атомом Н. Як і при утворенні етилену та інших розглянутих вище молекул, у яких атоми карбону мають трьох сусідів, у даному випадку проходить  $sp^2$ -гібридизація. Три гібридні орбіталі утворюють три  $\sigma$ -зв'язки – два з атомами С і один з Н, які розташовані в одній площині під кутами  $120^\circ$ . Цим пояснюється плоска будова молекули  $\text{C}_6\text{H}_6$ , яка має форму правильного шестикутника. Орбіталі негібридизованих  $p$ -електронів в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , так, як і в  $\text{C}_2\text{H}_4$ , розташовані перпендикулярно до площини молекули. На рис. 61 показані поверхні хвильових функцій  $p$ -електронів атомів вуглецю у молекулі бензолу. Як видно, кожна  $p$ -орбіталь перекривається з іншими  $p$ -орбітальми із двох боків. Ми знаємо, що перекривання орбіталей дає можливість електронам бути біля обох атомів. Оскільки у молекулі  $\text{C}_6\text{H}_6$  всі  $p$ -орбіталі перекриваються одна з одною, кожен  $p$ -електрон у цій молекулі може бути біля будь-якого із атомів карбону.

$\pi$ -зв'язки у молекулі бензолу однаково зв'язують всі атоми карбону. При цьому неможливо сказати, яким атомам належить кожна із пар електронів, що утворюють  $\pi$ -зв'язки у молекулі  $\text{C}_6\text{H}_6$ . У даній молекулі  $\pi$ -зв'язки є делокалізованими.  $\pi$ -електрони у молекулі  $\text{C}_6\text{H}_6$  пересуваються вздовж кільця атомів гідрогену, не зустрічаючи опору, схожого на той, який відбувається у деяких металах при дуже низьких температурах, коли виникає явище надпровідності.

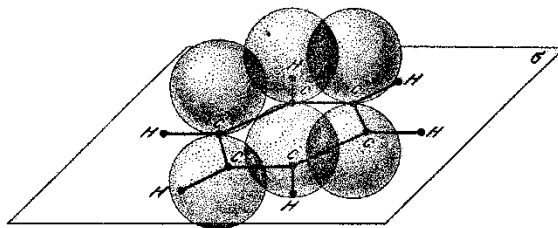
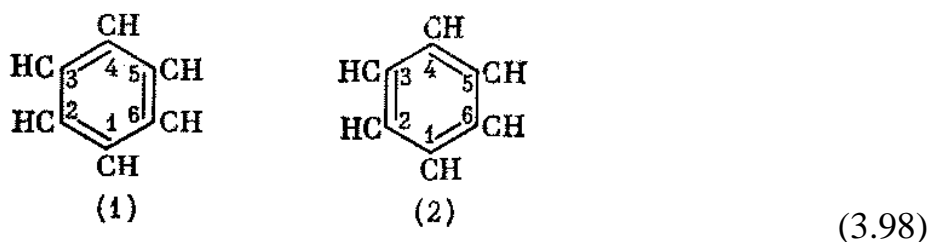


Рис. 61. Утворення хімічного зв'язку в молекулі бензолу

Можливо, рух електронів у молекулі  $C_6H_6$  біля всіх атомів карбону призводить до зменшення їх кінетичної енергії, а отже, до збільшення міцності зв'язку. Це дає пояснення хімічним властивостям бензолу, який значно менше реакційно здатний до приєднання, ніж етилен та інші ненасичені вуглеводні.

Делокалізацією електронів пояснюють також властивості похідних бензолу. При заміні одного із атомів гідрогену у молекулі  $C_6H_6$  на будь-яку групу остання збільшує ймовірність потрапляння наступного замісника в одне із можливих положень – орто-, мета- або пара-. Велика взаємна дія декількох функціональних груп в ароматичних сполуках пояснюється поширенням збурення електронної хмари біля атомів карбону на все бензольне кільце. Завдяки делокалізації валентних електронів досить стабільними є вільні радикали похідних бензолу [15].

Оскільки  $\pi$ -зв'язки у молекулі  $C_6H_6$  є делокалізованими, очевидно, що структурні формули із подвійними зв'язками не відображають реальної електронної будови цієї молекули. Справжня будова молекули  $C_6H_6$  є проміжною між двома варіантами, які виражаються наступними структурними формулами (3.98):



Оскільки три пари  $\pi$ -електронів, які у структурній формулі позначаються рисками, розподілені рівномірно між всіма атомами карбону, то зображенням  $C_6H_6$ , яке найбільше відповідає дійсності, виглядає так (3.98):



Тут пунктиром показані делокалізовані  $\pi$ -зв'язки. Цікаво, що до висновку про делокалізованість подвійних зв'язків у молекулі  $C_6H_6$  і доцільності виразу її будови щойно наведеною формулою німецький хімік

Тіле прийшов ще у 1899 р. (тобто задовго до розробки квантово-механічної теорії хімічного зв'язку) на основі аналізу поведінки бензолу у різних реакціях.

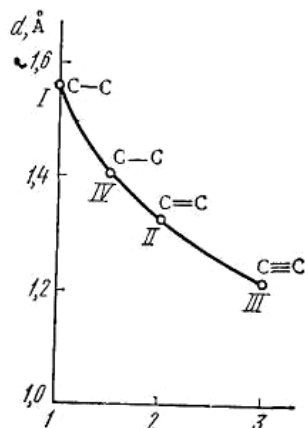
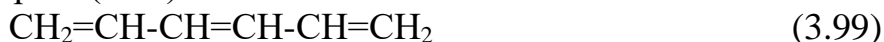


Рис. 62. Залежність довжини зв'язку від його кратності

Про те, що зв'язки у молекулі  $C_6H_6$  за своїм характером є проміжними між одинарними і подвійними, свідчить той факт, що, як видно із рис. 62, їх довжина дорівнює  $1,40 \text{ \AA}$  і лежить посередині між довжинами одинарного та подвійного зв'язку, які складають відповідно  $1,54 \pm 0,02 \text{ \AA}$  і  $1,34 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

Утворення делокалізованих електронних пар характерно не тільки для молекули бензолу, але і для багатьох інших органічних молекул, де у вуглецевому ланцюжку розташовані поряд декілька атомів вуглецю, кожен із яких має хоча би по одному електрону, що бере участь в утворенні  $\pi$ -зв'язку. Наприклад, 1,3,5-гексатрієн (3.99)



У цій структурі, яка наведена у традиційному написанні, подвійні зв'язки чергуються з одинарними. Як і в молекулах  $C_6H_6$ , хмари негібризованих р-електронів всіх атомів карбону у такій системі зв'язків перекриваються, і електрони можуть вільно пересуватися вздовж ланцюга цих атомів.

Як вже вказувалося вище, рух  $\pi$ -електронів у системі спряжених подвійних зв'язків схожий на рух частинок у одновимірному потенціальному ящику. За допомогою цієї простої квантово-механічної моделі у багатьох випадках може бути достатньо точно розрахований спектр сполук, які містять спряжені подвійні зв'язки.

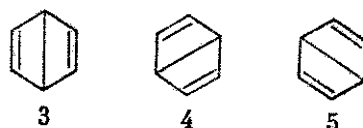
Як вже відзначалося, ні перша (1), ні друга (2) структурні формули бензену (валентні схеми) не відображають властивостей бензолу, тобто не відповідають дійсній будові його молекули. Нехай цим структурам відповідають хвильові функції  $\psi_1$  і  $\psi_2$ . Ні функція  $\psi_1$ , ні  $\psi_2$ , кожній із яких відповідають локалізовані зв'язки, не описують молекулу бензолу, яка характеризується наявністю делокалізованих  $\pi$ -зв'язків. Найкращим наближенням буде лінійне поєднання  $\psi_1$  і  $\psi_2$ . (3.100).

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \quad (3.100)$$

Кожному доданку у змішаній хвильовій функції  $\psi$  відповідає насичена (незбуджена) структура (1) або (2).

Через те, що насичені структури (1) і (2) відрізняються тільки перестановкою одинарних і подвійних зв'язків, то  $c_1=c_2$ , функції  $\psi$  відповідає найменше значення енергії, тобто ми наближаємося до результатів точного розв'язання рівняння Шредінгера.

Результат стане ще точнішим, якщо замість двох внести у розрахунок п'ять валентних схем, додавши до (1) і (2) наступні три (структурні формули Дюара) (3.101):



(3.101)

У цьому випадку змішана хвильова функція матиме вигляд (3.102):

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5, \quad (3.102)$$

де  $\psi_3$ ,  $\psi_4$  і  $\psi_5$  – хвильові функції для схем із діагональними зв'язками. З цього випливає, що  $c_3=c_4=c_5$ . Енергія електронних станів, які відповідають структурам (3), (4) і (5), вища, ніж у структур (1) і (2) (так як у структур Дюара один із  $\pi$ -зв'язків слабший за інші). Тому їх вклад у величину  $\psi$  буде менший, ніж вклад перших двох структур. Це означає, що у першому наближенні можна не приймати до уваги  $\psi_3$ ,  $\psi_4$  і  $\psi_5$ , обмежуючись  $\psi_1$  і  $\psi_2$ .

Розглянутий на прикладі бензолу спосіб розрахунку хімічного зв'язку у молекулах отримав назву методу *накладання валентних схем (теорія резонансу)*. Для цього випадку використовуються хвильові функції виду (3.103):

$$\psi = \sum c_i\psi_i \quad (3.103)$$

Причому кожному доданку  $\psi_i$  відповідає певне розташування зв'язків у молекулі. За допомогою варіаційного методу можна вирахувати енергію молекули. Кожна  $\psi_i$  входить із тим більшим коефіцієнтом  $c_i$  (або, як прийнято говорити, з тим більшою “вагою”), чим менша енергія відповідної їй структури.

Зрозуміло, що метод накладання валентних схем використовує різні варіанти представлення хвильової функції електронів у молекулі. Наприклад, для  $C_6H_6$  точним є тільки математичний прийом. Дійсний розподіл електронної густини у молекулі, яка знаходиться у даному енергетичному стані, доволі стабільний і жодних змін у ньому не відбувається. Тому неправильно було б вважати, що бензол містить суміш молекул, які знаходяться у п'яти різних станах, або що структура молекул, яка визначає властивості цієї сполуки є накладанням (резонансом) п'яти реально існуючих структур. Накладання валентних схем не можна вважати фізичним явищем. Це



спосіб квантово-механічного розгляду станів електронів, рух яких не локалізовано біля певної пари атомів. Даний прийом використовується тільки в методі валентних зв'язків і не фігурує у іншій квантово-механічній теорії – методі молекулярних орбіталей, який ми розглянемо далі.

Тому було б неправильно казати про те, що накладання структур стабілізує молекулу, обумовлює її властивості і навіть існування (причому відповідальні за окремі властивості) окремих насичених структур.

Проведення розрахунків за допомогою методу валентних схем для складних молекул пов'язане із великими математичними обрахунками. Якщо  $n$  – число делокалізованих електронів у молекулі, то число незалежних валентних схем, які слід враховувати у розрахунку, буде рівним (3.104):

$$n!/[n/2!(n/2)!]. \quad (3.104)$$

Тому, наприклад, для нафталіну (3.105) число незалежних валентних схем буде дорівнювати 42, а для антрацену – 429



<sup>1</sup> Нафталін



Антрацен

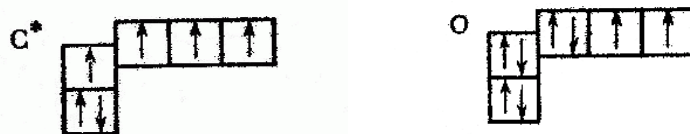
(3.105)

Розрахунок у таких випадках дуже важкий і не може бути виконаний без великого числа наближень, що різко знижує достовірність отриманих результатів.

У період “захоплення” теорією резонансу (40-50-і роки ХХ ст.) багато хіміків без будь-яких квантово-механічних обґрунтувань вибирали із валентних схем ті, котрі, як вони вважали, найбільш відповідають властивостям даної речовини, і стверджували, що хімічна поведінка речовини визначається даною структурою. Природно, що для пояснення деяких реакцій однієї і тієї ж речовини доводилось користуватися одними валентними схемами, а для інших – зовсім іншими. Це часто призводило до плутанини і непорозумінь.

Різко зростаючи зі збільшенням числа атомів складність розрахунків за методом валентних зв'язків стала однією із причин, які викликали посилену розробку інших способів квантово-механічного трактування хімічного зв'язку [15].

**3.4.5. Донорно-акцепторний зв'язок.** Розглянемо тепер хімічний зв'язок у молекулі оксиду вуглецю СО. Розподіл електронів по квантових комірках у збудженому атомі карбону і в атомі оксигену такий (3.106):



(3.106)

Можливе утворення двох хімічних зв'язків – в атомі кисню є два неспарених електрони. Проте при “переході” одного електрона від кисню до карбону в утворених іонах  $C^-$  і  $O^+$  буде по три неспарених електрони (3.107):



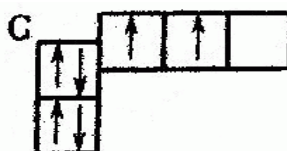
(3.107)

Ці іони мають таку ж електронну конфігурацію, як атом нітрогену. При з'єднанні іонів  $C^-$  і  $O^+$  виникає потрійний зв'язок. Очевидно, що потрійний зв'язок більш міцний, ніж подвійний; його утворення приведе до стану із більш низькою потенціальною енергією. Тому можна очікувати, що в молекулі CO утворюється саме цей зв'язок, фізичні властивості нітрогену і оксиду карбону дуже близькі.

Властивості оксиду карбону (CO) і нітрогену  $N_2$

	CO	$N_2$
Між'ядерна відстань, Å	1,13	1,09
Силова стала, дин/см	$18,7 \cdot 10^5$	$22,4 \cdot 10^5$
Енергія іонізації, eV	14,1	15,6
Енергія розриву зв'язку, ккал/моль	256	225
Температура плавлення, К	66	63
Температура кипіння, К	83	78
Густина у рідкому стані, г/см <sup>3</sup>	0,793	0,796

Можливий дещо інший хід роздумів, який приводить до того ж результату. Незбуджений атом карбону має два неспарені електрони (3.108):



(3.108)

Вони можуть утворювати дві спільні електронні пари із двома неспареними електронами атома кисню. Проте два неспарені  $p$ -електрони у атомі кисню можуть утворювати третій хімічний зв'язок, оскільки в атомі карбону є одна незаповнена квантова комірка, яка може приймати цю пару електронів. *Хімічний зв'язок, обумовлений парою електронів, які належать до*

моменту утворення зв'язку тільки одному із атомів, називається донорно-акцепторним зв'язком. Для позначення цього типу зв'язку використовують також терміни *семіполярний* і *координаційний* зв'язок. Атом, який надає електронну пару, називають *донором*, а атом, який приймає цю пару електронів – *акцептором*. Зміщення електронної пари до одного із атомів робить цей зв'язок полярним. Цим пояснюється походження терміну *семіполярний* (наполовину полярний).

У формулах донорно-акцепторний зв'язок позначається знаками + і – у відповідних атомів  $C^{\ominus}\equiv O^{\oplus}$ , які показують, що електронна пара зміщується до одного із атомів, або стрілкою  $C\leftarrow\equiv O$ , яка також показує зміщення електронної пари.

Слід відзначити, що наведена схема хімічного зв'язку у молекулі CO є тільки першим наближенням. Перехід однієї електронної пари атома кисню у спільне володіння з атомом вуглецю повинен би зробити молекулу сильно полярною. Проте дипольний момент CO дуже малий, він дорівнює 0,12 D. У рамках наведеної схеми це можна пояснити деяким зміщенням електронних пар до атома оксигену.

Розглянемо ще декілька прикладів молекул, які містять донорно-акцепторний зв'язок.

**3.4.6. Зв'язок в електронodefіцитних молекулах.** Існують молекули, у яких менше електронів, ніж це необхідно для утворення двоелектронних зв'язків. У якості прикладу розглянемо молекулу диборану  $B_2H_6$ .

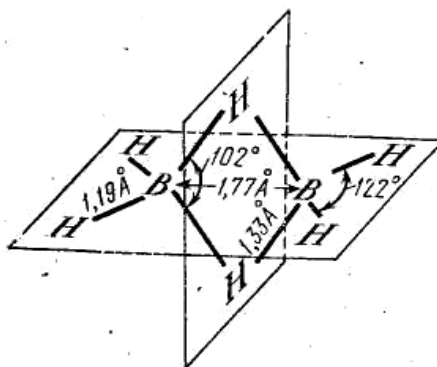
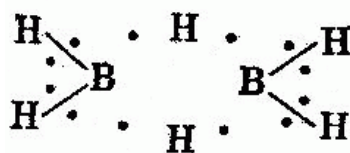


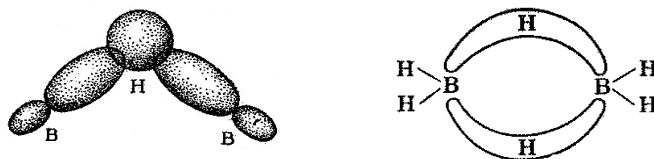
Рис. 63. Будова диборану

Здавалося б, вона повинна мати структуру подібну до етану  $C_2H_6$ . Проте на відміну від молекули  $C_2H_6$  у  $B_2H_6$  тільки 12 валентних електронів. Експериментальні дані свідчать, що у даній молекулі атоми водню нерівноцінні: чотири із них легко заміщуються (наприклад, на групи  $CH_3$ ), а заміщення інших двох пов'язано із розпадом молекули (наприклад, на дві молекули  $B(CH_3)_3$ ). Про нерівноцінність атомів гідрогену у  $B_2H_6$  свідчать і результати вивчення її ядерного магнітного резонансу. Тому можна приписати диборану таку структуру (3.109):



(3.109)

Тут є чотири двоелектронні кінцеві ВН-зв'язки. Інші чотири електрони об'єднують радикали  $\text{ВН}_2$  за допомогою водневих місточків, які лежать у площині, яка перпендикулярна до площини розташування атомів бору в радикалах  $\text{ВН}_2$ . Таким чином, навколо кожного атома бору формується спотворений тетраедр. Так формуються так звані “бананові” зв'язки електронодефіцитних молекул  $\text{В}_2\text{Н}_6$  (3.110):



(3.110)

Сполуки із дефіцитом електронів є їх акцепторами. Тому, наприклад, при взаємодії  $\text{В}_2\text{Н}_6$  із калієм за рахунок електрона останнього проходить утворення боранату калію  $\text{К}_2\text{В}_2\text{Н}_6$ , у результаті чого всі зв'язки стають двоелектронними.

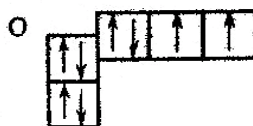
Прикладами електронодефіцитних молекул можуть служити  $\text{Al}_2(\text{СН}_3)_3$ ,  $\text{Ве}_2(\text{СН}_3)_4$  та інші.

**3.4.7. Метод молекулярних орбіталей.** Розглянутий вище метод валентних зв'язків, окрім труднощів, пов'язаних із проведенням розрахунків, зустрічає випадки, коли у молекулах певну роль в утворенні хімічного зв'язку відіграють не електронні пари, а окремі електрони [15].

Можливість утворення хімічного зв'язку за допомогою одного електрона найбільш чітко видно на прикладі іонізованої молекули  $\text{Н}_2^+$ . Ця частинка була відкрита у кінці ХІХ ст. Дж. Томпсоном. Вона одержана при бомбардуванні молекул гідрогену електронами. Спектроскопічні дослідження показують, що відстань між ядрами у цій частинці становить 1,06 Å, а енергія зв'язку дорівнює 2,65 еВ. Отже, це доволі міцна молекула.

У багатьох багатоатомних частинках є неспарені електрони. Тут слід згадати про вільні радикали. *Вільні радикали – це частинки, які володіють високою реакційною властивістю і містять неспарені електрони.* Неспарені електрони є також і в деяких звичайних молекулах, зокрема в тих, які містять непарне число електронів:  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  і  $\text{ClO}_2$ , а також в молекулі  $\text{O}_2$ . Остання представляє особливий інтерес для теорії хімічного зв'язку.

Атом оксигену має два неспарених електрони:



(3.111)

За методом валентних зв'язків можна було б очікувати, що при поєднанні двох атомів О утворюються дві електронні пари, і неспарених електронів у молекулі  $O_2$  не буде. Проте дослідження магнітних властивостей оксигену свідчить про те, що в молекулі  $O_2$  є два неспарені електрони. Вчені спробували уточнити ці факти. Проте найбільш результативним став інший підхід до пояснення і розрахунку ковалентного зв'язку, який отримав назву методу молекулярних орбіталей (скорочено позначається МО). Значний вклад у створення і розробку даного методу вніс Р. Маллікен (США). Цей метод, судячи з усього, є найкращим із існуючих у наш час методів квантово-механічного трактування хімічного зв'язку.

Якщо в методі Гейтлера і Лондона розглядають хвильову функцію, яка описує рух обох електронів у молекулі  $H_2$  одночасно, то метод молекулярних орбіталей виходить із хвильових функцій окремих електронів. У цьому методі знаходять хвильові функції 1-го, 2-го, ...,  $n$ -го електронів у молекулі:  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ . Таким чином, вважається, що кожен електрон у молекулі знаходиться на певній молекулярній орбіталі, яка описується відповідною хвильовою функцією. Кожній орбіталі відповідає певна енергія. На одній орбіталі можуть знаходитися два електрони із протилежно напрямленими спінами. Хвильову функцію, яка характеризує рух всіх електронів у молекулі, можна отримати, знайшовши добуток хвильових функцій окремих електронів (3.112).

$$\psi = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_n. \quad (3.112)$$

У методі молекулярних орбіталей знаходять наближені вирази для визначення одноелектронних хвильових функцій. Є різні варіанти цього методу. В наш час дуже широко використовується спосіб, у якому молекулярні одноелектронні хвильові функції беруться як лінійні комбінації хвильових функцій електронів в атомах, із яких утворена молекула. Цей варіант методу *молекулярних орбіталей* скорочено позначається як *МО ЛКАО* за початковими буквами "лінійна комбінація атомних орбіталей".

Вираз для хвильової функції електрона у молекулі у методі МО ЛКАО записується у вигляді рівняння (3.113):

$$\psi_{MO} = c_1 \varphi_{AO1} + c_2 \varphi_{AO2} + \dots + c_n \varphi_{AO_n}, \quad (3.113)$$

де  $\varphi_{AO1}, \varphi_{AO2}, \dots$  – хвильові функції (атомні орбіталі) електронів атомів, із яких утворена дана молекула, а  $c_1, c_2, \dots$  – коефіцієнти.

Може виникнути питання, чи правомірно співставляти хвильову функцію електрона, який знаходиться у молекулі, із хвильовими функціями електронів у вільних атомах. Таке наближення не є надто грубим через дві причини. По-перше, стан електронів у молекулах не дуже сильно відрізняється від їх стану в атомах. Про це свідчить порівняно невелика зміна енергії при утворенні хімічного зв'язку. Так, повна енергія електронів у двох вільних атомів водню дорівнює:  $-2 \cdot 13,6 = -27,2$  еВ; а зміна енергії при утворенні молекули  $H_2$  (енергія зв'язку) складає 4,5 еВ. Подібне співвідношення

характерне і для інших молекул. Воно зумовлене тим, що утворення зв'язку порівняно несильно впливає на рух електронів біля ядер атомів, де взаємодія електронів і ядра дуже велика. По-друге, зміна електронних хмар при утворенні зв'язку вираховується за допомогою варіаційного методу визначених значень коефіцієнтів  $c$ .

Розглянемо спочатку найпростіший випадок, коли молекулярна орбіталь складається із двох атомних орбіталей однакових атомів. Тут і надалі будемо позначати молекулярні орбіталі літерою  $\psi$ , атомні –  $\varphi$ ; атоми позначимо цифрами 1 і 2. Таким чином,

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \quad (3.114)$$

Застосування варіаційного методу призводить до двох наборів коефіцієнтів у формулах:

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} \quad (3.115)$$

$$c_2 = -c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}} \quad (3.116)$$

Одержуємо два вирази для енергії електрона:

$$E_1 = (H_{11}+H_{12})/(1+S_{12})$$

$$E_2 = (H_{11}-H_{12})/(1-S_{12})$$

Тут літери  $H$  і  $S$  позначають інтеграли. Якщо наближено вважати (як це часто роблять), що  $S_{12}=0$ , і позначити  $H_{11}$  і  $H_{12}$  відповідно  $\alpha$  і  $\beta$ , то маємо:

$$\psi_1 = (1/\sqrt{2})(\varphi_1 + \varphi_2), \quad E_1 = \alpha + \beta \quad (3.117)$$

$$\psi_2 = (1/\sqrt{2})(\varphi_1 - \varphi_2), \quad E_2 = \alpha - \beta \quad (3.118)$$

Інтеграл  $\beta$ , який у методі молекулярних орбіталей називається резонансним інтегралом, від'ємний, тому  $E_1 < E_2$ .

Таким чином, метод молекулярних орбіталей показує, що при з'єднанні двох атомів у молекулу можливі два стани електрона – дві молекулярні орбіталі (їм відповідають функції  $\psi_1$  і  $\psi_2$ ). Одна має низьку енергією  $E_1$ , а інша – високу енергією  $E_2$ . Це можна ілюструвати діаграмою, яка представлена на рис. 64. Такі діаграми часто використовуються у методі МО. Квадрат (його часто замінюють кільцем) біля рівня енергії символізує квантову комірку – орбіталь, яка може бути зайнята одним електроном або двома електронами із протилежно напрямленими спінами. Оскільки на МО можливе перебування як двох, так і одного електрона, метод МО дозволяє оцінювати вклад у хімічний зв'язок не тільки електронних пар, але й окремих електронів.

Якщо при утворенні молекули із атомів електрон займає орбіталі  $\psi_1$  із низькою енергією, то повна енергія системи зменшиться, виникає більш стійкий стан системи – утворюється хімічний зв'язок. Тому орбіталь  $\psi_1$  називають зв'язуючою. Перехід електрона на орбіталь  $\psi_2$  збільшує енергію системи, зв'язок при цьому не утворюється, навпаки, система стане менш стійкою. Таку орбіталь називають розпушуючою.

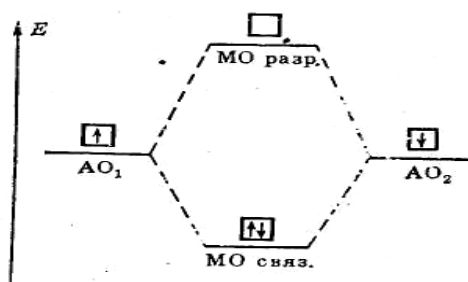


Рис. 64. Утворення зв'язуючих і розпушуючих молекулярних орбіталей із атомних

Зв'язуюча і розпушуюча дія зумовлена видом хвильової функції молекулярних орбіталей. При додаванні атомних хвильових функцій  $\varphi_1$  і  $\varphi_2$  величина  $\psi$  (отже, і  $\psi_2$ ) у просторі між ядрами зростає – з'являється зона високої електронної густини, яка притягує ядра і здійснює хімічний зв'язок. При відніманні  $\varphi_1$  і  $\varphi_2$  електронна густина між ядрами зменшується, що посилює їх відштовхування.

Атомні орбіталі можуть перекривати одна одну як по  $\sigma$ -, так і по  $\pi$ -типу; в результаті виникають  $\sigma$ - і  $\pi$ -молекулярні орбіталі. Утворення різних молекулярних орбіталей показано схематично на рис. 65.

Молекулярні орбіталі, утворенні із  $s$ -атомних орбіталей, будемо позначати  $\sigma_s$ ;  $\sigma$ -орбіталі, які виникають із  $p_z$ -атомних орбіталей, –  $\sigma_z$  (для двоатомних молекул прийнято вважати, що вісь  $z$  проходить через ядра атомів).  $\pi$ -орбіталі, утворені із  $p_y$ - і  $p_x$ -атомних орбіталей, позначимо відповідно  $\pi_y$  і  $\pi_x$ . Розпушуючі орбіталі прийнято позначати зірочкою. Часто МО позначають також, вказуючи після літер  $\pi$  і  $\sigma$  ті атомні орбіталі, із яких утворилися МО –  $\sigma_{1s}$ ,  $\pi_{2px}$  тощо. Ці позначення довші, але точніші.

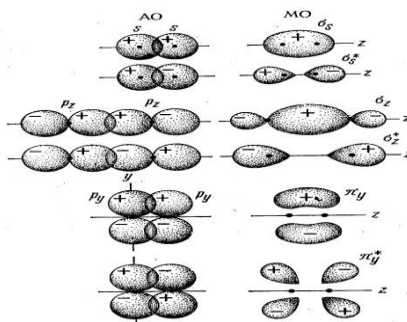


Рис. 65. Утворення молекулярних орбіталей по  $\sigma$ - і по  $\pi$ -типу із атомних

Уявлення про існування розпушуючих станів – принципово нове положення, введене в хімію теорією молекулярних орбіталей. Метод валентних зв'язків, який можна розглядати як переклад на квантово-механічну мову теорії хімічної будови О.М. Бутлерова, вказує, що хімічний зв'язок утворюється парою електронів із протилежно напрямленими спінами. Якщо спіни електронів однаково напрямлені, зв'язок не виникає. Згідно методу МО перехід одного електрона або пари електронів із протилежними спінами на розпушуючу орбіталь не тільки не створює зв'язок, але, навпаки, веде до відштовхування атомів. Розвиток хімії дає велику кількість доказів реальності представлення про розпушуючі стани, яке стало дуже корисним у теорії хімічного зв'язку [15].

Користування методом МО набагато простіше, враховуючи делокалізацію електронів. У методі валентних зв'язків для цього доводиться використовувати складну і неіснуючу в дійсності побудову – метод накладання валентних схем, тоді як теорія МО у таких випадках просто використовує молекулярні орбіталі, які охоплюють зразу декілька атомів. Це значно спрощує розрахунки.

Розрахунок для молекули  $H_2$  за методом МО ЛКАО приводить до значення  $E_0 = 2,68$  еВ і  $r_0 = 0,850$  Å. Перша величина дещо не відповідає експериментальним даним, але трохи дещо точніша, ніж результати теорії Гейтлера-Лондона. Використання більш досконалих, ніж ЛКАО, варіантів методу МО приводить до практично повного співпадання результатів розрахунку з експериментальними даними для молекули  $H_2$ .

Вияснимо специфіку врахування взаємодії частинок у методах МО ЛКАО і Г.-Л. Згідно МО ЛКАО у стабільному стані молекула  $H_2$  має два електрони на зв'язуючій орбіталі. Запишемо їх хвильові функції (3.119).

$$\psi(1) = (\psi_a + \psi_b)(1), \quad \psi(2) = (\psi_a + \psi_b)(2) \quad (3.119)$$

Хвильова функція  $\psi_{MO}$ , яка визначає стани обох електронів у молекулі  $H_2$ , буде виражатися добутком  $\psi(1)\psi(2)$ . Провівши відповідні дії, отримаємо рівняння (3.120):

$$\psi_{MO\text{ ЛКАО}} = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) + \psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2) \quad (3.120)$$

У теорії Гейтлера-Лондона хвильова функція електронів (3.121) для стабільного стану молекули  $H_2$  буде:

$$\psi_{ГЛ} = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (3.121)$$

Функція  $\psi_{MO\text{ ЛКАО}}$  відрізняється від  $\psi_{ГЛ}$  двома останніми членами. Вони відповідають іонним станам молекули  $H_2$ , коли обидва електрони знаходяться близько до ядер. Ці стани виражаються формулами  $H^-H^+$  і  $H^+H^-$ . Така ситуація



може виникати в процесі руху електронів у молекулі  $H_2$ . Введення певних членів (із відповідними коефіцієнтами) у розрахунок Гейтлера-Лондона покращує результат. Проте у методі МО ЛКАО ці члени входять у вираз хвильової функції із тією ж вагою (з тими ж коефіцієнтами), як і інші, що не відповідає дійсності – ймовірність виникнення іонних станів мала рис. 66. Таким чином, метод МО ЛКАО переоцінює вклад іонних станів, тоді як метод Гейтлера-Лондона не приймає їх до уваги. І те й інше є причиною (хоча далеко не єдиною) відхилень результатів цих методів від даних експерименту.

При використанні методу МО ЛКАО розрахунки зазвичай проводять для визначеного, відомого із експерименту розташування атомних ядер рис. 66. Для уявно “закріпленої” у своїх рівноважних положеннях системи атомних ядер знаходять молекулярні орбіталі та їх рівні енергії. Потім “заселяють” молекулярні орбіталі електронами, враховуючи при цьому, що на кожній МО може знаходитися не більше двох електронів. При розгляді стабільного нормального стану молекули потрібно заповнювати електронами всі енергетичні рівні без пропусків у порядку зростання енергії, починаючи із найбільш низьких, наприклад при утворенні молекулярних орбіталей із  $\pi$ -електронів в циклічних вуглеводнях рис. 67.

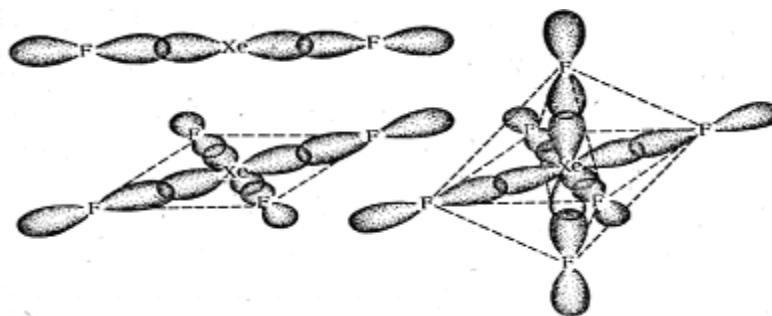


Рис. 66. Утворення молекулярних орбіталей в  $XeF_2$ ,  $XeF_4$ ,  $XeF_6$ .

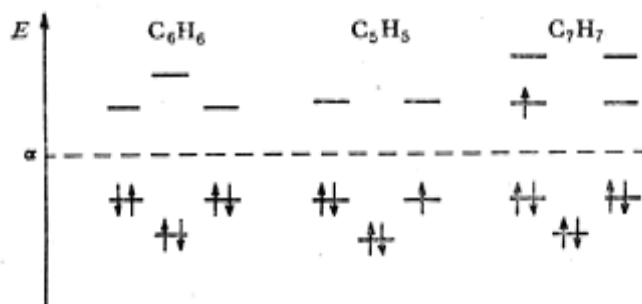


Рис. 67. Утворення молекулярних орбіталей із  $\pi$ -електронів в циклічних вуглеводнях

## Висновки

1. Зв'язок, утворений електронною хмарою, який має максимальну густину на лінії, що з'єднує центри атомів, називається  $\sigma$ -зв'язком. Електронна

хмара  $\sigma$ -зв'язку, розташована вздовж осі, яка сполучає центри атомів, має циліндричну симетрію відносно цієї осі. Поворот одного із атомів навколо даної осі не змінює розподіл електронної густини у  $\sigma$ -зв'язку, його можна здійснити, не розриваючи і не деформуючи даний зв'язок. Це пояснюється фактом можливості вільного обертання атомів навколо одинарного зв'язку C-C, що зумовлює відсутність цис-транс-ізомерії у похідних метану та інших органічних сполуках з одинарним зв'язком між атомами карбону.

2.  $\pi$ -зв'язки утворені двома областями перекривання, які розташовані по обидва боки від лінії, що з'єднує ядра атомів. При цьому площина, що проходить через координати  $z$  і  $y$ , є площиною симетрії областей перекривання. Перекривання орбіталей у випадку утворення  $\pi$ -зв'язку між атомами вуглецю менше, і зони із підвищеною електронною густиною лежать далі від ядер, ніж при утворенні  $\sigma$ -зв'язку. Міцність  $\pi$ -зв'язку між атомами вуглецю у порівнянні з  $\sigma$ -зв'язком менша від енергії одинарного зв'язку C-C, тому утворення із подвійного зв'язку двох одинарних  $\sigma$ -зв'язків призводить до виграшу енергії, що і пояснює ненасичений характер органічних сполук із подвійним зв'язком.  $\pi$ -зв'язок на відміну від  $\sigma$ -зв'язку не володіє циліндричною симетрією відносно осі, яка з'єднує центри атомів. Тому поворот одного із атомів навколо даної осі призведе до зміни конфігурації електронних хмар. Розрив  $\pi$ -зв'язку потребує значних затрат енергії, вільне обертання навколо одинарного зв'язку неможливе, це, проявляється в існуванні цис-транс-ізомерії. Можливий розрив  $\pi$ -зв'язку, поворот одного із атомів карбону навколо  $\sigma$ -зв'язку на  $180^\circ$  і вторинне утворення  $\pi$ -зв'язку при значному енергетичному впливі на молекулу (наприклад, при нагріванні речовини). У результаті цього відбувається перетворення цис-ізомеру на транс-ізомер.

3. У молекулах органічних сполук зазвичай поширені  $sp^3$ -,  $sp^2$ -, та  $sp$ -типи гібридизації.  $sp^3$ -гібридизовані орбіталі присутні у насичених вуглеводнях.  $sp^2$ -гібридизація визначає характер хімічних зв'язків у ненасичених сполуках з подвійним зв'язком типу етилену. Вона також присутня і в інших молекулах, де атом карбону зв'язаний із трьома іншими атомами або групами. Два електрони карбону утворюють гібридні орбіталі – тут має місце  $sp$ -гібридизація. Ці орбіталі утворюють  $\sigma$ -зв'язок між атомами карбону і зв'язки C-H. Молекула  $C_2H_2$  має лінійну структуру. Дві  $p$ -орбіталі атома карбону, які залишилися негібридизованими, розташовуються одна відносно одної під кутом  $90^\circ$ . Ці орбіталі утворюють два  $\pi$ -зв'язки, електронні хмари яких розташовуються біля двох взаємно перпендикулярних площин.  $sp$ -гібридизація має місце також у молекулі двооксиду карбону  $CO_2$ .

4. Для сполук карбону із потрійним зв'язком на відміну від сполук з подвійним зв'язком неможлива цис-транс-ізомерія.

Але це не є характерним для усіх сполук загальної форми  $A_2B_2$ . Все залежить від природи хімічного зв'язку (дифтордіазин ( $N_2F_2$ ) має цис- і транс-ізомери).

5. У молекулі  $C_6H_6$  всі  $p$ -орбіталі перекриваються одна з одною, кожен  $p$ -електрон у цій молекулі може знаходитись біля будь-якого із атомів карбону.

$\pi$ -зв'язки у молекулі бензолу однаково зв'язують всі атоми карбону, вони є делокалізованими, проміжними між одинарними і подвійними.  $\pi$ -електрони у молекулі  $C_6H_6$  пересуваються вздовж кільця атомів гідрогену, не зустрічаючи опору. Рух  $\pi$ -електронів у системі спряжених подвійних зв'язків схожий на рух частинок у одновимірному потенціальному ящику. Це призводить до збільшення міцності зв'язку. Велика взаємна дія декількох функціональних груп в ароматичних сполуках пояснюється поширенням збурення електронної хмари біля атомів карбону на все бензольне кільце. Завдяки делокалізації валентних електронів досить стабільними є вільні радикали похідних бензолу. Утворення делокалізованих електронних пар характерно не тільки для молекули бензолу, але і для багатьох інших органічних молекул, де у вуглецевому ланцюжку розташовані поряд декілька атомів вуглецю, кожен із яких має хоча би по одному електрону, що бере участь в утворенні  $\pi$ -зв'язку. (напр., 1,3,5-гексатрієн)

6. Метод накладання валентних схем (теорія резонансу) - спосіб розрахунку хімічного зв'язку у молекулах. Кожному доданку  $\psi_i$  відповідає певне розташування зв'язків у молекулі. За допомогою варіаційного методу можна вирахувати енергію молекули. Накладання валентних схем не можна вважати фізичним явищем. Це спосіб квантово-механічного розгляду станів електронів, рух яких не локалізовано біля певної пари атомів. Даний прийом використовується тільки в методі валентних зв'язків і не фігурує у іншій квантово-механічній теорії – методі молекулярних орбіталей.

7. Хімічний зв'язок, обумовлений парою електронів, які належать до моменту утворення зв'язку тільки одному із атомів, називається донорно-акцепторним (семіполярний, координаційний). Атом, який надає електронну пару, називають донором, а атом, який приймає цю пару електронів – акцептором. Зміщення електронної пари до одного із атомів робить цей зв'язок полярним.

8. Молекули, у яких менше електронів, ніж це необхідно для утворення двоелектронних зв'язків, є електронодефіцитними (молекула диборану  $B_2H_6$ ). Заміщення атомів Н пов'язано із розпадом молекули. У них формуються так звані “бананові” зв'язки. Сполуки із дефіцитом електронів є їх акцепторами. Прикладами електронодефіцитних молекул можуть служити  $Al_2(CH_3)_3$ ,  $Be_2(CH_3)_4$  та інші.

9. Вільні радикали – це частинки, які володіють високою реакційною властивістю і містять неспарені електрони.

10. Метод молекулярних орбіталей виходить із хвильових функцій окремих електронів. Вважається, що кожен електрон у молекулі знаходиться на певній молекулярній орбіталі, яка описується відповідною хвильовою функцією. Кожній орбіталі відповідає певна енергія. На одній орбіталі можуть знаходитися два електрони із протилежно напрямленими спінами. Хвильову функцію, яка характеризує рух всіх електронів у молекулі, можна отримати, знайшовши добуток хвильових функцій окремих електронів. У методі молекулярних орбіталей знаходять наближені вирази для визначення

одноелектронних хвильових функцій. Широко використовується спосіб, у якому молекулярні одноелектронні хвильові функції беруться як лінійні комбінації хвильових функцій електронів в атомах, із яких утворена молекула. Це варіант методу *молекулярних орбіталей* (МО ЛКАО - “лінійна комбінація атомних орбіталей”). Стан електронів у молекулах не дуже сильно відрізняється від їх стану в атомах. Про це свідчить порівняно невелика зміна енергії при утворенні хімічного зв'язку. Метод молекулярних орбіталей показує, що при з'єднанні двох атомів у молекулу можливі два стани електрона – дві молекулярні орбіталі (їм відповідають функції  $\psi_1$  і  $\psi_2$ ). Одна має низьку енергією  $E_1$ , а інша – високу  $E_2$ . Метод МО ЛКАО переоцінює вклад іонних станів, тоді як метод Гейтлера-Лондона не приймає їх до уваги. І те й інше є однією з причин відхилень результатів цих методів від даних експерименту.

11. Утворення хімічного зв'язку переводить систему у більш стійкий стан і утворюється хімічний зв'язок. Тому орбіталь  $\psi_1$  називають зв'язуючою. Перехід електрона на орбіталь  $\psi_2$  збільшує енергію системи, зв'язок при цьому не утворюється, навпаки, система стане менш стійкою. Таку орбіталь називають розпушуючою. Зв'язуюча і розпушуюча дія зумовлена видом хвильової функції молекулярних орбіталей. Величина  $\psi$  (отже, і  $\psi_2$ ) у просторі між ядрами зростає – з'являється зона високої електронної густини, яка притягує ядра і здійснює хімічний зв'язок. При відніманні  $\psi_1$  і  $\psi_2$  електронна густина між ядрами зменшується, що посилює їх відштовхування. Атомні орбіталі можуть перекривати одна одну як по  $\sigma$ -, так і по  $\pi$ -типу; в результаті виникають  $\sigma$ - і  $\pi$ -молекулярні орбіталі. Хімічний зв'язок утворюється парою електронів із протилежно напрямленими спінами. Якщо спіни електронів однаково напрямлені, зв'язок не виникає. Згідно методу МО перехід одного електрона або пари електронів із протилежними спінами на розпушуючу орбіталь не тільки не створює зв'язок, але, навпаки, веде до відштовхування атомів.

### Рекомендована література

#### Основна

1. Курта С.А. Будова речовини, навчально-методичний посібник, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника м.Івано-Франківськ-Калуш,.2007 р.,162 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 25395,від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
2. Курта С.А.,Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.

3. Курта С.А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. Монографія. Видавництво “Плай” ЦІТ ПНУ, опуб. 12.03.2009 р., -262 с. тираж 300 шт., 76000, м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери 1, свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.
4. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія та технологія високомолекулярних речовин, навчально-методичний посібник, м.Івано-Франківськ, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2006 р., -132 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25394 від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
5. Алесковский В.М. Хімія твердого тіла. М. 1987.-205с. “Химия”, 1982

#### Допоміжна

6. М.Х.Карпетьянц, С.Н.Дракин. Строения вещества. Учб. Пос. Для вузов.3-т из.. М. Высшая школа, 1978.-304с.
7. Інструкції до лабораторних робіт з курсу органічної хімії. Кафедра хімії ПНУ. 2016 р. 58с.

#### Завдання для самоконтролю

Питання 1. Будова, утворення та міцність  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків. Утворення хімічного зв'язку в молекулі азоту.

Питання 2. Утворення хімічного зв'язку в молекулі етилену. Поняття про  $sp^2$ -гібридизацію та існування цис- і транс-ізомерів у сполук з подвійним зв'язком.

Питання 3. Утворення хімічного зв'язку в молекулі ацетилену та вуглекислого газу. Явище  $sp$ -гібридизації.

Питання 4. Особливості хімічного зв'язку в молекулі бензолу. Делокалізація  $\pi$ -зв'язку.

Питання 5. Донорно-акцепторний зв'язок. Особливості зв'язку у амоній-катионі та молекулі оксиду карбону.

Питання 6. Зв'язок в електронodefіцитних молекулах. Структура молекули диборану.

Питання 7. Принципи методу молекулярних орбіталей. Зв'язуючі і розпушуючі орбіталі.

#### Практичні завдання

1. Донорно-акцепторний зв'язок. Молекули  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .
2. Який тип гібридизації, і яку структуру мають гідрид берилію  $\text{BeH}_2$  та фторид бору  $\text{BF}_3$  диборан  $\text{B}_2\text{H}_6$ ;  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{Cl})_4]$ ;  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ;  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_6]$ ;  $\text{H}_2[\text{Cu}(\text{Cl})_4]$ .
3. Наведіть приклади гібридизації:  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^2d$ ,  $sp^3d^2$
4. Зобразіть графічно утворення молекулярних зв'язуючих і розпушуючих орбіталей із атомних.