

It has been found that the ion-exchange equilibrium constant of anionite base decrease as its basic properties increase.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. М. Сенявин, Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ, Изд. «Химия», М., 1980, стр. 59.
2. A. N. Fredman, B. P. Straughan, J. Spectrochim. Acta, 27A, T-8, 1455 (1971).
3. А. М. Голуб, Л. П. Добрянская, С. С. Буцко, Коорд. хим., 1, 1237 (1975).
4. Г. М. Колосова, М. М. Сенявин, ЖАХ, 18, 1179 (1963).
5. С. Ю. Елович, В. Н. Прусаков, ЖФХ, 31, 2012 (1957).
6. Я. В. Шевелев, ЖФХ, 31, 960 (1957).
7. В. А. Каминский, С. Ф. Тимашев, Н. Н. Туницкий, ЖФХ, 39, 2540 (1965).
8. В. Римап, Г. Уолтон, Ионообменная хроматография в аналитической химии, Изд. «Мир», М., 1973, стр. 177.
9. Ю. А. Кокотов, Некоторые вопросы теории изотермы ионного обмена, в кн. «Термодинамика ионного обмена», Изд. «Наука и техника», Минск, 1968, стр. 92.

Армянский химический журнал, т. 37, № 10, стр. 624—648 (1984 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Статья посвящается столетию со дня рождения
Дмитрия Ивановича Менделеева*

d-ОРБИТАЛИ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Д. А. БОЧВАР, Н. П. ГАМБАРЯН

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва

Поступило 30 XII 1983

Несколько слов по поводу названия статьи. Периодическая система была открыта как обобщение громадного эмпирического материала химии. Она получила всеобщее признание, и химикам периодичность в изменении свойств элементов кажется естественной. Ощущение дискомфорта, потребность в объяснении вызывается отклонениями от периодичности. Следует подчеркнуть, что сам Менделеев, сделавший с такой научной смелостью выводы из открытого им периодического закона, предсказав существование и свойства новых элементов, исправив ошибки в атомных весах, объяснить строение своей таблицы и не пытался.

Это естественно, т. к. объяснить свойства элементов можно только зная строение атомов. Строение атомов приближенно описывается последовательным заполнением атомных орбиталей электронами. Атомные орбитали характеризуют возможные состояния электронов в атоме и заполняются в порядке возрастания энергии, начиная с самой низкой по энергии орбитали, причем в соответствии с запретом Паули на одной орбитали может находиться не больше двух электронов. Атом-

ные орбитали разных атомов, конечно, не одинаковы, но набор атомных орбиталей в любом атоме такой же, как в атоме водорода, у которого в первом слое одна, во втором четыре, в третьем девять, в четвертом шестнадцать и в пятом двадцать пять орбиталей. Поэтому с учетом принципа Паули следует ожидать существования классов, содержащих последовательно два, восемь, восемнадцать, тридцать шесть и пятьдесят элементов. Наличие периодичности с этой точки зрения вовсе непонятно. И вот оказывается, что и само существование периодичности—особая роль числа восемь—и отклонения от периодичности—вклинивание переходных металлов в период из восьми непереходных элементов—связаны с *d*-орбиталями. Другими словами, с *d*-орбиталями, с их свойствами связаны основные особенности строения таблицы Менделеева.

Именно с этой точки зрения мы и рассмотрим таблицу Менделеева, при этом особенно подробно остановимся на III и IV периодах. На примере элементов III периода покажем несостоятельность так называемой «концепции *d*-орбиталей», объясняющей различия в химических свойствах элементов II периода и непереходных элементов всех следующих периодов наличием в валентном слое последних вакантных *d*-орбиталей, и расскажем о действительной причине этих различий. На примере элементов IV периода расскажем о причинах химических особенностей переходных металлов и подробно остановимся на природе связи в л-комплексах переходных металлов.

Прежде чем приступить к описанию таблицы Менделеева, вспомним те особенности *d*-орбиталей, которые лежат в основе существования периодичности в изменении свойств химических элементов.

Начать придется несколько издалека. На рис. 1 приведены классические орбиты, по которым движется точечный заряд под действием притяжения к центру. Если момент равен нулю, то неподвижная в начальный момент заряженная материальная точка, постепенно ускоряясь, падает на центр (орбита А. Это отрезок, длина которого зависит от значения энергии). Если момент не равен нулю, то точка будет двигаться по эллипсу (орбита Б). Чем больше момент, тем менее вытянут эллипс, тем меньше приближается тело к центру в перигее и тем меньше удаляется от центра в апогее (орбита В). И наконец, при максимальном для данной энергии моменте точка движется по окружности, оставаясь все время на одном расстоянии от центра (орбита Г).

Электроны—это частицы, которые подчиняются законам квантовой, а не классической механики. Как же изменится при этом описанная картина? Во-первых, самое главное. На рис. 1 все орбиты соответствуют одному и тому же значению энергии, но это значение выбрано совершенно произвольно. Оно может быть любым от $-\infty$ и до 0 (т. е. энергия может быть, конечно, и положительной до $+\infty$, но при этом тело совсем уйдет от центра). А в квантовой механике энергия квантуется, т. е. может принимать не любые, а только вполне определенные дискретные значения

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{z^2}{n^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

(энергия электрона в поле ядра с зарядом *z*. Единицы атомные).

Далее. На рис. 1 приведены орбиты для четырех значений момента: нулевого (А), максимального (Г) и двух промежуточных (Б и В). Но это только для того, чтобы не загромождать чертеж. Эллипсы Б и В можно изменять непрерывно, т. к. любое значение момента между нулем и максимальным допустимо. А в квантовой механике момент тоже квантуется, принимает только вполне определенные дискретные значения $M_l = \sqrt{l(l+1)}$ $l = 0, 1, 2, \dots$ и число возможных значений момента зависит от энергии $l \leq n-1$. Но самое поразительное, что квантуется не только величина момента, но и его направление в пространстве, так что его проекция также принимает только вполне определенные дискретные значения $M_z = m$, $m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l$.

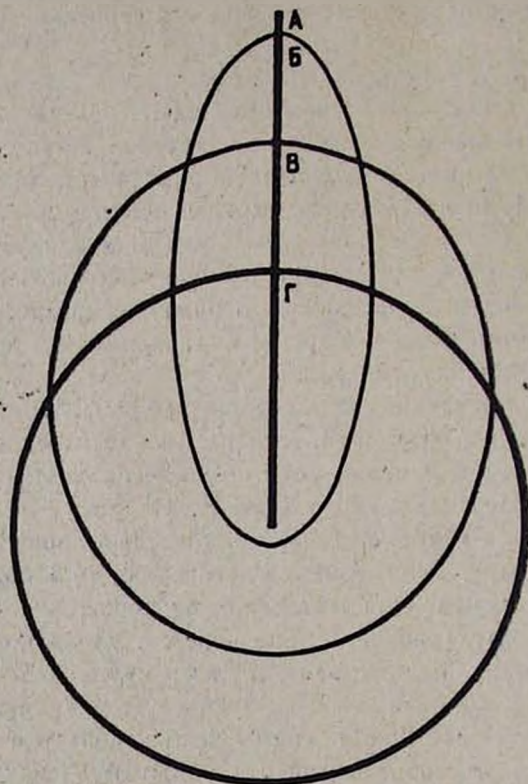


Рис. 1. Орбиты, по которым движется классическое тело под действием притяжения.

На рис. 2 приведены первые из возможных состояний электрона в атоме водорода: состояния с нулевым моментом — s -состояния, по три p -состояния ($l = 1$, $m = 0, \pm 1$), по пять d -состояний ($l = 2$, $m = 0, \pm 1, \pm 2$). И f -состояния. Их семь.

Но квантованием энергии, момента, его направления отличия от классики не ограничиваются. Даже когда состояние электрона вполне определено, его энергия, момент, направление момента заданы, он не движется по определенной орбите, а может находиться где угодно. Его распределение в пространстве определяется формой орбитали. Квадрат орбитали дает плотность электронного облака, в виде которого

можно представить электрон в атоме. Угловая форма орбиталей хорошо известна. *s*-Орбиталь сферически симметрична, *p*-орбиталь напоминает гантель, а *d*-орбитали—перекрещенные гантели. Менее известно, как меняется электронная плотность при удалении от ядра. Между тем, именно эту зависимость надо знать, чтобы понять строение таблицы Менделеева. Очень любопытно, что главные, существенные черты этой зависимости соответствуют классике. Вспомним, что тело с нулевым моментом падало на центр. В соответствии с этим плотность *s*-орбиталей (момент равен нулю)

максимальна в ядре. Когда момент не равен нулю, но мал, тело огибает центр, проходя вблизи его. Соответственно у *p*-орбиталей плотность в ядре равна нулю, а вблизи ядра заметна. Момент растет и тело проходит вдали от центра. Соответственно у *d*-орбиталей не только равна нулю плотность в ядре, но и во всей окрестности ядра она ничтожна. Когда-то, чтобы подчеркнуть эту разницу,

называли *s*- и *p*-орбитали окунающимися [1]. А *d*-орбитали не окунающиеся, они не окунаются в окрестности ядра. И как будет видно дальше, именно это определяет строение таблицы Менделеева, к рассмотрению которой мы и перейдем.

На *1s*-орбитали водорода находится его единственный электрон (*1s*¹). Водород одновалентен. Оба электрона гелия находятся на *1s*-орбитали (*1s*²), согласно принципу Паули, их спины противоположно направлены, т. е. происходит так называемое спаривание электронов. Электроны спарены, поэтому валентность гелия равна нулю. Единственный валентный электрон лития находится на *2s*-орбитали (*2s*¹). Литий одновалентен. У бериллия на *2s*-орбитали находятся два электрона (*2s*²), они спарены, однако в противоположность гелию валентность бериллия не равна нулю. Дело в том, что во втором слое в отличие от первого, наряду с *s*-имеются три *p*-орбитали (*2p_x*, *2p_y*, *2p_z*). Вакантные *p*-орбитали бериллия не слишком высоки по энергии. Поэтому энергетические затраты на переход одного из спаренных валентных электронов бериллия на вакантную *p*-орбиталь (распаривание электронов) *2s*² → *2s*¹*2p*¹ невелики и полностью окупаются выигрышем энергии при образовании двух связей двумя неспаренными электронами. Бериллий двухвалентен. То же самое происходит у бора и углерода. *2s*-электроны этих атомов легко распариваются: один из них переходит на вакантную *p*-орбиталь

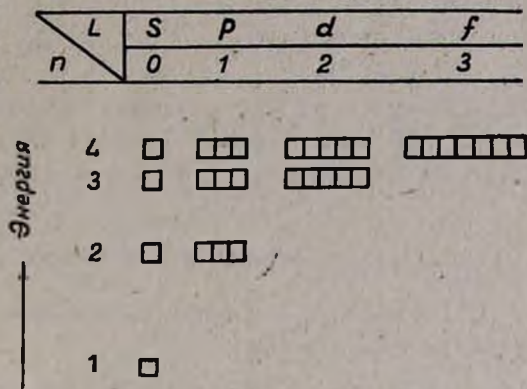
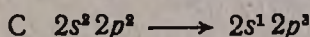
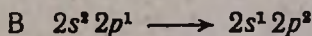


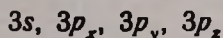
Рис. 2. Схема первых состояний электрона в атоме водорода.

и бор трех-, а углерод четырехвалентен. Таким образом, вся химия этих элементов определяется наличием вакантных p -орбиталей, по энергии близких к s -орбитали.

У азота на $2s$ -орбитали находятся два электрона, но среди $2p$ -орбиталей уже нет вакантных: $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Орбитали следующего третьего слоя лежат так высоко, что распаривание неподеленной пары азота невыгодно. И азот с его пятью валентными электронами не образует пяти ковалентных связей. У кислорода остается только два неспаренных электрона, он двухвалентен: $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. У фтора — один и он одновалентен: $2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$. У неона — ни одного: $2s^2 2p^6$. Все электроны неона спарены. На то, чтобы распарить какую-нибудь неподеленную пару неона, переведя один из ее электронов в следующий третий слой, нужна такая большая энергия, которую нельзя окупить никакими химическими связями, и валентность неона равна нулю.

Ложность концепции d -орбиталей

В III периоде все повторяется точно так же, только заполняются орбитали третьего слоя:



Этим объясняется сходство элементов II и III периодов, входящих в одну группу. Но если раньше бросалось в глаза это сходство, то теперь привлекает внимание не столько сходство, сколько различия в свойствах соединений кремния и углерода, фосфора и азота, серы и кислорода^{1*}. Для объяснения этих различий была выдвинута концепция d -орбиталей. Эта концепция очень привлекательна своей кажущейся естественностью и универсальностью. Она настолько широко распространена, что и сегодня постоянно сталкиваешься с нею и в статьях видных химиков, и в лучших учебниках. Между тем, попытка проверить справедливость этой концепции обнаруживает ее несостоятельность.

Концепция d -орбиталей основана на том, что валентный слой элементов III периода — это третий слой, а в третьем слое, кроме одной s - и трех p -, есть еще пять d -орбиталей. Наличием этих пяти вакантных d -орбиталей в валентном слое и пытаются объяснить отличия элементов III периода от элементов II.

Например, для фосфора известны соединения с пятью ковалентными связями PX_5 . Их существование объясняют распариванием неподеленной пары фосфора. Ее электрон якобы переходит на d -орбиталь $3s^2 3p^3 \longrightarrow 3s^1 3p^3 3d^1$, и пять неспаренных электронов образуют пять связей. Иными словами, предполагается, что происходит расширение валентной оболочки фосфора за счет одной из его вакантных d -орбиталей [2]. У серы образование стабильнейшего соединения с эквивалентными связями — элегаза SF_6 объясняется аналогично: расширением валентной оболочки серы за счет двух из ее вакантных d -орбиталей: $3s^2 3p^4 \longrightarrow 3s^1 3p^3 3d^2$.

Далее известны акцепторные свойства элементов III периода. Например, в ароматических аминах азот—сильнейший донор, а фосфор в ароматических фосфинах—слабый акцептор электронов [3]. И это несмотря на то, что электроотрицательность, т. е. способность притягивать электроны, фосфора меньше электроотрицательности азота. Акцепторные свойства фосфора в этих соединениях объясняют тем, что его вакантные *d*-орбитали принимают на себя подвижные электроны ароматического кольца [4].

Слабость таких объяснений заключается в том, что концепция *d*-орбиталей основана на иллюзии: раз *d*-орбитали находятся в валентном слое, значит они легко доступны для участия в связях, выгодны. Эта иллюзия вызвана тем, что для одноэлектронных систем, например, для атома водорода, энергия *3s*-, *3p*- и *3d*-орбиталей просто одинакова, она не зависит от формы этих орбиталей. Однако в атоме водорода на электрон действует только притяжение к ядру. А в многоэлектронных атомах электрон не только притягивается к ядру, но и отталкивается другими электронами, суммарное действие которых можно описать, как экранировку ядра.

Но условия экранировки уже сильно зависят от формы орбитали. Для электронов на окунающихся *s*- и *p*-орбиталях притяжение ядра гораздо заметнее, чем для *d*-электронов. Находящиеся на *d*-орбиталях многоэлектронных атомов элементов III периода электроны почти не чувствуют притяжения, так велика для них экранировка ядра, и орбитали эти энергетически совсем невыгодны. Они настолько невыгодны, что в литературе даже нет экспериментальных данных, характеризующих *d*-орбитали атомов, находящихся в основном состоянии. Имеются лишь данные для *d*-орбиталей в возбужденных состояниях атомов, где экранировка ядра не столь значительна. Из этих данных видно, что вакантные *d*-орбитали валентного слоя лежат даже выше, чем *s*- и *p*-орбитали следующего слоя. Так, для фосфора переход электрона на *4s*-орбиталь требует около 7 эВ, на *4p*-орбиталь—около 8 эВ, а на *3d*-орбиталь—9 эВ [5].

Уязвимый пункт концепции *d*-орбиталей прекрасно иллюстрируется примером аргона. У аргона так же, как и у всех элементов III периода, имеется пять вакантных *d*-орбиталей в валентном слое. Однако это—типичный благородный газ. Для распаривания неподеленной пары аргона с переходом электрона на *d*-орбиталь требуется 13 эВ [5]. Естественно, что наличие таких орбиталей не сказывается на химических свойствах аргона. Отсюда видно, что одного факта существования *d*-орбиталей недостаточно для объяснения свойства элементов III периода. Важно, каковы характеристики этих орбиталей. А характеристики эти таковы, что никакого влияния на свойства соединений элементов III периода *d*-орбитали оказывать не могут.

Этот вывод подтверждается критическим рассмотрением квантово-химической литературы [6].

Как объяснить химические различия элементов III и II периодов

Химические различия элементов III и II периодов очень заметны. Действительная причина этих различий связана с простым, но чрезвычайно важным обстоятельством. Покажем это на нескольких примерах.

Многокоординационные соединения. В первую очередь объясним, почему в отличие от элементов II периода, элементы III периода могут образовывать многокоординационные соединения, такие как PF_5 ; PCl_5 , PBr_5 , PI_5 , SF_6 . Рассмотрим, например, PF_5 , (рис. 3). Известно, что три связи с атомами фтора лежат в экваториальной плоскости этой молекулы под углом в 120° друг к другу. Эти связи образуются с помощью обычных гибридных sp^2 -орбиталей атома фосфора. У фосфора остается только одна валентная орбиталь $3p_z$, направленная к верхнему и нижнему (аксиальным) атомам фтора. Построим аксиальные (охватывающие атомы, лежащие на оси молекулы z) молекулярные орбитали.

Молекулярные орбитали характеризуют возможные состояния электронов в молекуле. Если их энергия ниже энергии атомных орбиталей, из которых они построены, они называются связывающими: выигрыш энергии при попадании на них электронов приводит к связыванию атомов, охваченных связывающей молекулярной орбиталью. Если энергия молекулярной орбитали равна энергии атомных орбиталей, они называются несвязывающими. И наконец, если их энергия выше энергии атомных орбиталей, то они невыгодны, попадание на них электронов приводит к отталкиванию, разрыхлению связей. Такие орбитали называются разрыхляющими.

Из трех атомных орбиталей—валентных орбиталей верхнего и нижнего атомов фтора и $3p_z$ -орбитали фосфора получаются три молекулярные орбитали: связывающая, несвязывающая и разрыхляющая. Полученные молекулярные орбитали заполняются 4 электронами (по одному от каждого атома фтора и два электрона неподеленной пары фосфора). Они занимают самую выгодную связывающую и следующую за ней несвязывающую молекулярные орбитали. И хотя электроны на несвязывающей молекулярной орбитали не дают выигрыша в энергии, зато трехцентровая связывающая молекулярная орбиталь энергетически так выгодна, что двух расположенных на ней электронов достаточно, чтобы обеспечить связь фосфора с аксиальными атомами фтора [7].

Почему же такой тип связи не встречается у азота?

Разница между азотом и фосфором объясняется очень простым, но чрезвычайно важным обстоятельством: атом азота просто слишком мал (рис. 4). Около него не могут поместиться пять других атомов.

Аналогично и тоже без привлечения представления о расширении валентной оболочки атома серы можно описать связь в элегазе SF_6 . И по той же причине не могут существовать шестикоординационные соединения кислорода: атом кислорода слишком мал для существования таких соединений.

Сопряжение. Различиями в величине и диффузности (разреженности) валентных s - и p -орбиталей можно объяснить и несходство в характере сопряжения (взаимодействия с ненасыщенными системами) элементов II и III периодов. Покажем это на примере атомов азота и фосфора. Орбитали фосфора больше, чем орбитали азота, поэтому его связи длиннее. Это сказывается на угле пирамиды в аминах и фосфинах. У азота связи короткие, а чем короче связи, тем больше должен быть угол в вершине пирамиды [9]. У фосфора связи заметно длиннее, и угол в вершине пирамиды близок к прямому. Различие в величине угла пирамиды скажется на свойствах ароматических аминов и фосфинов, например, анилина и фенилфосфина.

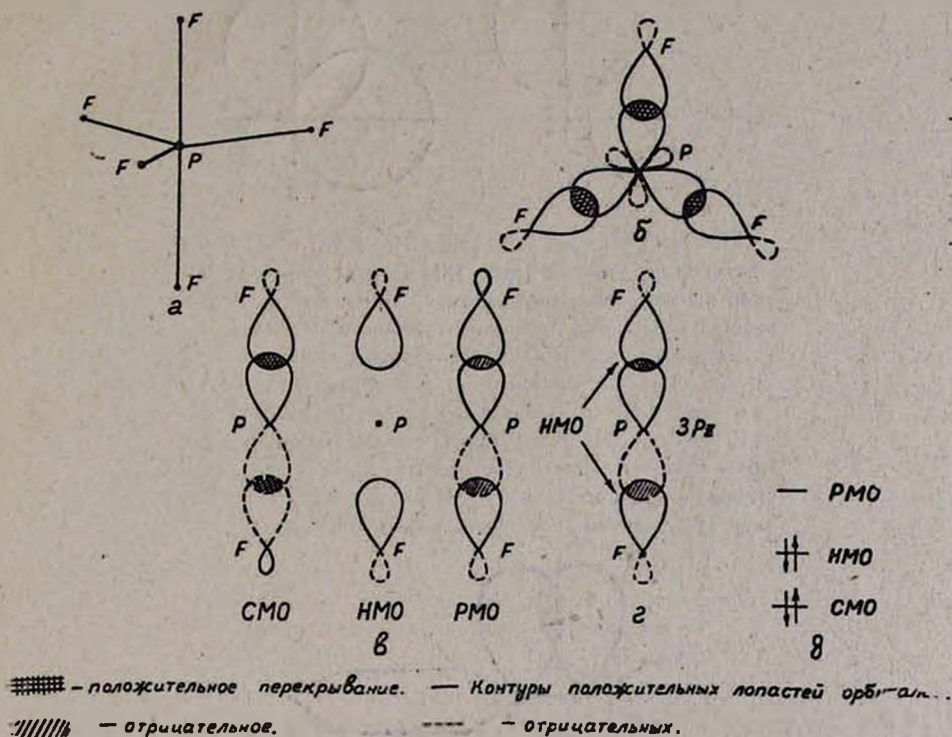


Рис. 3. Молекулярные орбитали связей в PF_3 . Графическое изображение связей в молекуле PF_3 (а). Молекулярные орбитали связей в экваториальной плоскости PF_3 (б). Аксальные молекулярные орбитали PF_3 : связывающая (СМО), несвязывающая (НМО), разрыхляющая (РМО) (в). Симметричная относительно экваториальной плоскости и охватывающая только атомы фтора несвязывающая молекулярная орбиталь не может взаимодействовать с антисимметричной относительно этой плоскости $3p_z$ -атомной орбиталью фосфора, так как положительное перекрывание сверху от плоскости компенсируется равным ему по абсолютной величине отрицательным перекрыванием снизу от плоскости (г). Схема уровней аксальных молекулярных орбиталей PF_3 (д).

Поскольку пирамида у атома азота в анилине (рис. 5) почти плоская [10], p -характер неподеленной пары электронов весьма велик, т. е. эта пара практически находится на p_z -орбитали атома азота. Эта орбиталь антисимметрична относительно плоскости кольца, т. е. меняет

знак при отражении в этой плоскости. Поэтому она может взаимодействовать с построенными из $2p_z$ -орбиталей атомов углерода молекулярными π -орбиталями кольца (π -орбиталями называют орбитали, антисимметричные относительно плоскости кольца). Между парой и кольцом есть сопряжение, пара подается на кольцо, и атом азота в анилине—сильнейший π -донор. Связи же N—H близки к плоскости кольца, почти симметричны относительно нее, и их орбитали не могут перекрываться с антисимметричными $2p_z$ -орбиталями атомов углерода. Следовательно, они почти не взаимодействуют с π -системой ароматического кольца.

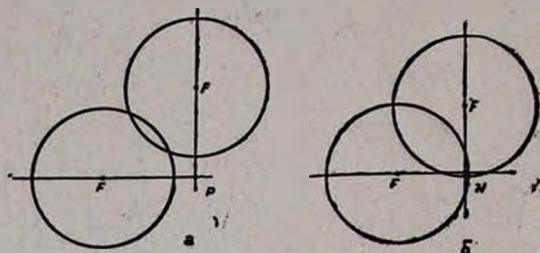


Рис. 4. Сравнение длин связей P—F (а) и N—F (б) с размерами атомов фтора [8]. Радиус окружностей равен ван-дер-ваальсову радиусу атомов фтора. Длина связей P—F такова, что атомы фтора в PF_3 почти не пересекаются, достаточно чуть-чуть удлинить связь, и пространственных препятствий для образования молекулы не будет (а). Напротив, длина связей N—F такова, что атомы фтора пересекаются очень сильно. Чтобы ускорить пространственные препятствия, надо так сильно удлинить связь N—F, что она разорвется (б). Поэтому молекула NF_3 существовать не может.

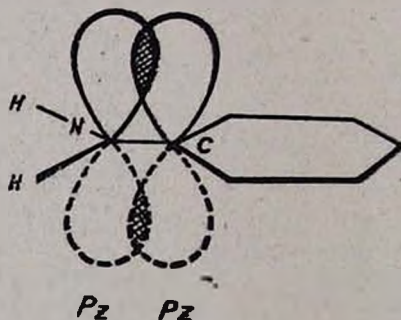


Рис. 5. Сопряжение азота с ароматическим кольцом в анилине. Неподделенная пара электронов атома азота, так же как и π -электроны ароматического кольца, находится на антисимметричной относительно плоскости кольца орбитали. Между одинаковыми по симметрии орбиталями возможно взаимодействие, потому что перекрывание между ними не равно нулю, его знак одинаков по обе стороны плоскости. Поэтому между парой и кольцом есть сопряжение.

В фенилфосфине (рис. 6) валентный угол близок к 90° , [11] орбиталь неподделенной пары имеет почти чистый s -характер. s -Орбитали симметричны относительно плоскости кольца. Поэтому s -орбиталь

атома фосфора, на которой находится его неподеленная пара, не может взаимодействовать с антисимметричными $2p_z$ -орбиталями атомов углерода, и сопряжения пары с кольцом нет, нет подачи электронов на кольцо. Зато в σ -связях P—H используется $3p_z$ -орбиталь атома фосфора, которая может взаимодействовать с p_z -орбиталями атомов углерода. И в противоположность анилину в фенилфосфине с ароматическим кольцом взаимодействует не неподеленная пара электронов, а σ -связи P—H (сверхсопряжение [12], гиперконъюгация). Направление этого взаимодействия зависит от поляризации σ -связей фосфора. Электроотрицательность атома фосфора невелика, и его связи полярны в направлении $P^+—L^-$, поэтому взаимодействие с σ -связями фосфора должно быть акцепторным.

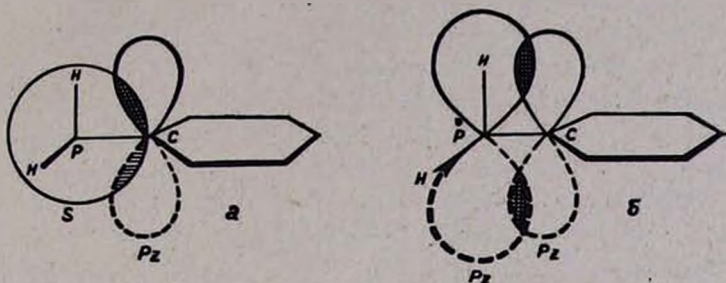


Рис. 6. Сопряжение фосфора с ароматическим кольцом в фенилфосфине. Неподеленная пара электронов атома фосфора в противоположность π -электронам ароматического кольца находится на симметричной относительно плоскости кольца орбитали (а). Между разными по симметрии орбиталями невозможно взаимодействие, так как знаки перекрывания по разные стороны плоскости кольца противоположны, и перекрывание между орбиталями равно нулю. Поэтому между парой и кольцом сопряжения нет. В связи P—H используется $3p_z$ -орбиталь фосфора, антисимметричная относительно плоскости кольца (б). Она может взаимодействовать с антисимметричными π -орбиталями кольца. Поэтому между связями и кольцами есть сопряжение.

Представление о сверхсопряжении широко используется в химии для объяснения донорного эффекта метильных CH_3 и акцепторного эффекта трифторметильных CF_3 групп. Но σ -связи C—H и C—F очень прочны и компактны. Поэтому сверхсопряжение с этими группами должно быть так мало, что вряд ли оно является действительной причиной тех явлений, для объяснения которых привлекается [13, 14].

Для элементов III периода дело обстоит иначе. Связи кремния, фосфора и серы образованы значительно более диффузными валентными орбиталями этих элементов. Из-за этого прочность этих связей, их подвижность, поляризуемость сравнимы с соответствующими характеристиками π -орбиталей. Поэтому сверхсопряжение с σ -связями элементов III периода должно быть заметным [15].

Таким образом, акцепторные свойства фосфора объясняются не наличием d -орбиталей в его валентном слое, а величиной и диффузностью его s - и p -орбиталей. Изменение размеров валентных орбиталей привело к изменению геометрии, изменению условий сопряжения (сопряже-

ние с σ -связями, а не с неподделенной парой электронов) и к возрастанию величины сопряжения.

Возрастанием величины сверхсопряжения объясняются и акцепторные свойства кремния.

Кратные связи. Той же причиной—величиной и диффузностью валентных s - и p -орбиталей—объясняется еще одно кардинальное различие между элементами II и III периодов. Известно, что элементы III периода в противоположность элементам II периода не склонны к образованию кратных (двойных и тройных) связей. Покажем на примере молекул азота и фосфора, почему это так.

σ -Связь N—N образована компактными орбиталями. Оптимальное для их перекрывания расстояние невелико. На этом расстоянии и p_x - и p_y -орбитали сильно перекрываются, образуя две прочные π -связи^{2*}. В результате образуется очень стабильная молекула N_2 , в которой атомы азота связаны прочной тройной связью. Атомные орбитали фосфора гораздо больше, и оптимальное для образования σ -связи расстояние так велико, что на этом расстоянии эффективность π -перекрывания мала и π -связи энергетически невыгодны. Для фосфора энергетически выгоднее образование трех простых связей с тремя соседними атомами в вершинах тетраэдрической молекулы P_4 , чем образование тройной связи в молекуле P_2 . В результате, азот—это инертный газ, сжижающийся лишь при -196° , а фосфор—кристаллическое, чрезвычайно реакционноспособное вещество.

Итак, d -орбитали элементов III периода очень невыгодны, энергетически эти орбитали выше даже s - и p -орбиталей следующего слоя. Поэтому d -орбитали ни в какой степени не могут играть роль валентных орбиталей. Следовательно, у элементов III периода так же, как и у элементов II периода, всего четыре валентные орбитали—одна s - и три p -орбитали. Поэтому в III периоде так же, как и во втором, всего восемь элементов. Наличие одного и того же числа валентных орбиталей и одного и того же числа валентных электронов обуславливает сходство входящих в одну группу элементов II и III периодов. А различия в свойствах элементов II и III периодов вызываются различиями в размерах их валентных s - и p -орбиталей.

d -Орбитали начинают снижаться

Невыгодность $3d$ -орбиталей приводит к тому, что у следующих за аргоном калия и кальция заполняются не $3d$ -орбитали, а $4s$ -орбиталь, и калий щелочной, как литий и натрий, а кальций щелочноземельный, как бериллий и магний, металлы.

Но тут начинает сказываться тот факт, что добавочные электроны заполняют орбиталь четвертого, а не третьего слоя.

Размер орбитали определяется главным квантовым числом n и зарядом ядра z . Для одноэлектронных атомов, т. е. для водорода и ионов, у которых остался только один электрон, размер орбитали D прямо

пропорционален квадрату главного квантового числа n и обратно пропорционален заряду ядра z [16]:

$$D \propto \frac{n^2}{z}$$

В многоэлектронных атомах зависимость гораздо сложнее. Размер орбитали определяется уже не зарядом ядра z , а эффективным зарядом ядра $z_{\text{эф}}$, который, в свою очередь, зависит от степени экранировки ядра для данной орбитали и различен для разных орбиталей.

При каждом шаге вправо по периодической таблице заряд ядра возрастает на единицу, а появляющийся добавочный электрон экранирует это возрастание не полностью, и энергия окунающихся валентных s - и p -орбиталей элементов III периода заметно понижается, они сжимаются. Для неокружающихся d -орбиталей экранировка ядра другими электронами сильнее и эффективный заряд ядра для них очень мал. Поэтому они диффузнее s - и p -орбиталей и в среднем находятся в гораздо более далекой от ядра области. Добавочный электрон при сдвиге по периоду вправо попадает практически целиком в область внутреннюю по отношению к d -орбиталям и полностью экранирует возрастание заряда ядра. Поэтому энергия d -орбиталей при движении по III периоду не меняется, и разрыв в энергии d -орбиталей и валентных s - и p -орбиталей все возрастает^{3*}.

У калия начинается заполнение $4s$ -орбитали, и поскольку главное квантовое число для нее равно уже четырем, а не трем, то размер ее скачком возрастает. Это приводит к тому, что остальные электроны, став внутренними по отношению к $4s$ -электрону, сильнее экранируют от него ядро, и эффективный заряд ядра для $4s$ -орбитали резко уменьшается. Размер ее при этом резко увеличивается и попадающий на нее добавочный электрон уже нельзя считать попавшим во внутреннюю по отношению к d -орбиталям область. Он уже не может полностью экранировать возрастание заряда ядра для d -орбиталей, и они начинают сжиматься. А это еще уменьшает экранировку ядра для них. В результате энергия d -орбиталей, для которых главное квантовое число равно трем, понижается быстрее энергии орбиталей четвертого слоя и появляются элементы, новые электроны которых заполняют $3d$ -орбитали.

Связи в π -комплексах переходных металлов

Итак, после кальция появляются элементы, d -орбитали которых действительно начинают участвовать в связях. И вот, как бы подчеркивая иллюзорность концепции d -орбиталей, действительное участие этих орбиталей в связях приводит не к таким сравнительно незначительным отличиям в свойствах, как между элементами III и II периодов, а к появлению совершенно нового класса элементов—переходных металлов. Это элементы с девятью близкими по энергии орбиталями: одной s -, тремя p - и пятью d -орбиталями.

Поскольку у переходных металлов девять валентных орбиталей, химия переходных металлов подчиняется правилу эффективного атомного номера. По этому правилу соединения переходных металлов от-

личаются повышенной устойчивостью, когда в валентной оболочке переходного металла находится 18 электронов. В этом и заключается главное отличие переходных металлов от непереходных элементов, у которых только четыре валентных орбитали и которые подчиняются поэтому правилу октета.

Увеличение числа валентных орбиталей приводит к увеличению числа связей и неподеленных пар, но в отдельных связях переходных металлов с галоидами, азотом, кислородом, фосфором и т. п. нет ничего особенного: обычные двухцентровые, двухэлектронные, более или менее полярные связи^{1*}.

Вопреки царившим совсем недавно представлениям, нет ничего особенного, специфического для переходных металлов и в их связях с атомом углерода (соединения со связями $M-C$, $M=C$, $M\equiv C$). Это обычные двухцентровые связи, свойства которых в основном определяются электроотрицательностью образующих связь элементов. Не задерживаясь на описании всех этих в общем-то обычных связей, перейдем к рассмотрению металлорганических соединений, характерных для переходных металлов, а именно, π -комплексов переходных металлов.

Свое название π -комплексы получили благодаря тому, что связь переходного металла с лигандом осуществляется за счет валентных электронов и орбиталей металла с одной стороны и π -электронов и π -орбиталей лиганда с другой^{5*}.

Химия π -комплексов переходных металлов развивается очень бурно. Может быть, не за горами то время, когда она догонит химию органическую, как в свое время органическая химия догнала и перегнала химию общую. Такой обширной области необходим подходящий химический язык. И таким языком может быть только язык химических связей.

Обычная химическая связь описывается связывающей молекулярной орбиталью, построенной из орбиталей двух атомов. На орбитали связи находятся два электрона. Это двухэлектронная, двухцентровая химическая связь. В π -комплексах атом переходного металла связан не с одним каким-либо атомом лиганда, а со всей ненасыщенной системой (или с какой-либо естественно выделяемой ее частью). Поэтому описание этого связывания требует обобщения понятия двухэлектронной химической связи [17]. Обобщенная химическая связь описывается связывающей молекулярной орбиталью, построенной из орбитали атома переходного металла и из молекулярной π -орбитали лиганда. На орбитали обобщенной связи находятся два электрона. Это тоже двухэлектронная, но уже многоцентровая связь—химическая связь металл-лиганд.

Так же, как и обычная связь атом-атом, обобщенная связь металл-лиганд может образоваться только в случае соответствия в симметрии образующих связь орбиталей.

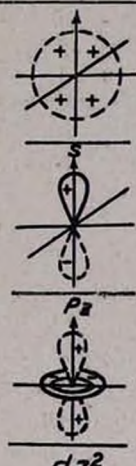
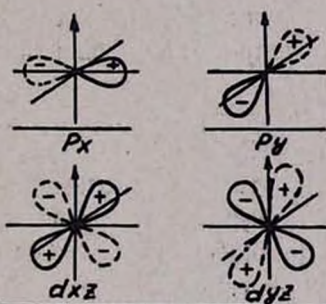
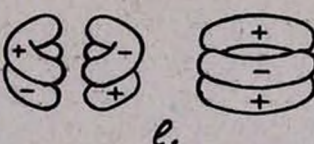
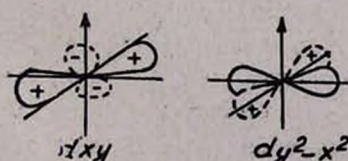
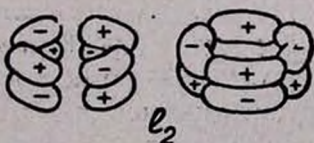
Рассмотрим связь металл—кольцо. Ось z , проходящая через атом металла и центр кольца, является поворотной осью симметрии.

Атомные орбитали металла и молекулярные π -орбитали кольца классифицируются по отношению к этой оси, как орбитали σ -, π - и

δ -типов (см. табл.). σ -Орбитали не изменяются при повороте вокруг оси на угол $2\pi/N$ (N -число атомов в кольце). Каждая из орбиталей π -типа имеет одну узловую поверхность, т. е. поверхность, при переходе через которую орбиталь меняет знак и на которой ее значение равно нулю (ось z лежит на этой поверхности). Каждая δ -орбиталь имеет по две таких поверхности. Связь может образоваться только из орбиталей одинаковой симметрии: σ -связь из σ -орбиталей, π -связи из π -орбиталей и δ -связи из δ -орбиталей. Чем меньше кольцо, тем беднее его симметрия. У трехчленного кольца, например, уже нет орбиталей δ -типа. А у этилена не две, а только одна орбиталь π -типа^{6*}.

Таблица

Классификация атомных орбиталей металла и молекулярных π -орбиталей кольца по симметрии относительно поворотной оси симм. z

АО	МО	Симметрия относительно оси z
 s p_z d_{z^2}	 σ_1	σ
 p_x p_y dxz dyz	 π_1	π
 d_{xy} $d_{y^2-x^2}$	 δ_2	δ

Этиленовые комплексы переходных металлов. Плодотворность понятия обобщенной химической связи ярко иллюстрируется примером этиленовых комплексов переходных металлов. Действительно, вот уже четверть века как электронное строение этих комплексов обсуждается на основе модели Дьюара-Чатта-Дункансона [18, 19]. Между тем, эта модель представляет собой не что иное, как описание связывания этиленового лиганда с атомом переходного металла с помощью двух обобщенных химических связей (рис. 7).

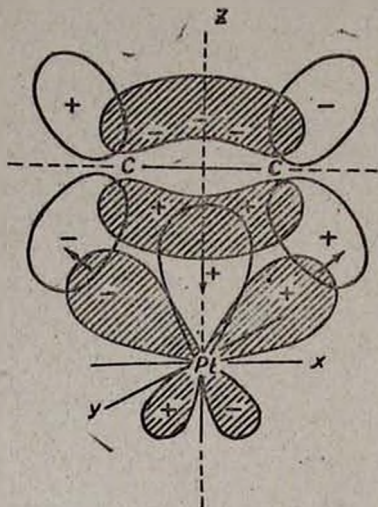


Рис. 7. Схема σ - и π -связей металл-этилен (модель Дьюара-Чатта-Дункансона). Орбитали, занятые электронами, показаны штриховкой. Стрелками показано направление сдвига электронов. Пара электронов, занимающая связывающую молекулярную орбиталь этилена, подается на вакантную гибридную σ -орбиталь металла, образуя донорно-акцепторную связь σ -типа. Пара электронов, занимающая гибридную π -орбиталь металла, подается на вакантную разрыхляющую молекулярную π^* -орбиталь этилена, образуя дативную связь π -типа.

Обобщенная химическая связь σ -типа образуется при взаимодействии направленной к этилену гибридной σ -орбитали атома металла и связывающей π -орбитали этилена (эта орбиталь симметрична относительно оси металл-этилен и является орбиталью σ -типа относительно этой оси). Кроме этой σ -связи, этиленовый лиганд связан с металлом обобщенной химической связью π -типа, которая образуется в результате взаимодействия направленной к этилену гибридной π -орбитали атома металла и разрыхляющей молекулярной π^* -орбитали этилена.

Относительная прочность и поляризация обеих этих связей определяются природой металла, степенью его окисления, природой заместителей в этилене. Для нас существенны не эти конкретные вопросы, а тот факт, что все обсуждение физических и химических свойств этиленовых комплексов фактически ведется с помощью двух локальных^{7*} двухэлектронных обобщенных связей металл-лиганд.

Ферроцен. Ферроцен является ключевым соединением среди π -комплексов переходных металлов. С открытия ферроцена началось то бурное развитие этой области, свидетелями которого мы являемся. Высокая симметрия ферроцена (рис. 8) и других сэндвичей (соединений, где атом металла, находящийся между двумя расположенными параллельно друг под другом ненасыщенными кольцами, образует с ними связь) облегчает их расчет методом молекулярных орбиталей. В этих расчетах получают молекулярные орбитали, охватывающие всю молекулу

в целом, и при обсуждении электронного строения ферроцена и других сэндвичей пользуются этими орбиталями. Между тем, и сэндвичи можно описывать с помощью локальных обобщенных химических связей.

Например, в ферроцене гибридная σ -орбиталь железа и орбиталь кольца σ -типа образуют центральную σ -связь, не веретенообразную, как обычные σ -связи, а фарообразную связь металл-лиганд (рис. 9). Это локальная двухэлектронная обобщенная химическая связь. Гибридная π -орбиталь атома железа образует с орбиталью кольца π -типа центральную π -связь. Таких связей две. Так что кольцо связано с атомом железа одной σ - и двумя π -связями. Точно такие же гибридные орбитали направлены к другому циклопентадиенильному кольцу. И оно связано с атомом железа тремя центральными связями. У железа, как у типичного переходного металла, девять валентных орбиталей. Из них три заняты в связях с верхним кольцом, три в связях с нижним кольцом, остаются три орбитали, не занятые в связях, на них находятся неподеленные пары электронов железа,

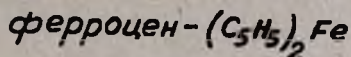
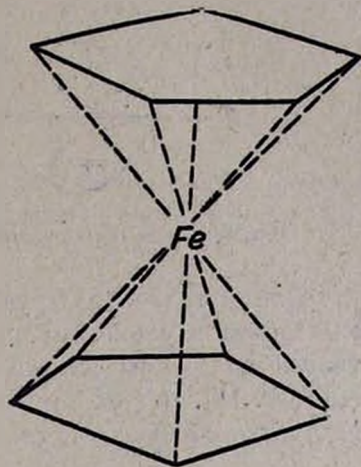


Рис. 8.

Итак, для железа в ферроцене выполняется правило эффективного атомного номера: шесть электронов трех связей с верхним кольцом, шесть электронов трех связей с нижним кольцом и шесть электронов трех неподеленных пар. Точно так же описывается связь в дибензолхроме: одна σ - и две π -связи с верхним, одна σ - и две π -связи с нижним бензольными кольцами и три неподеленные пары.

Такое описание с помощью локальных связей оказывается очень удобным при переходе к несимметричным комплексам, потому что оно позволяет оставить неизменным описание фрагмента металл-кольцо. Изменяется только описание связи с заменившими кольцо лигандами.

Полусэндвичи. Например, в комплексах металлтрикарбониллов с ненасыщенными кольцами описание связи металла с кольцом не изменяется. Связывание по-прежнему осуществляется тремя центральными связями, а из трех гибридных орбиталей, которые направлены в противоположную от кольца сторону, строятся три новые гибридные орбитали, направленные по ребрам пирамиды. Эти орбитали осуществляют связи с карбонилами (рис. 10). У атома металла остаются неиспользованные в связях три валентные орбитали. Если эти орбитали заняты неподеленными парами электронов, то выполняется правило эффективного атомного номера (у атома металла восемнадцатиелектронная оболочка—6 электронов связей с кольцом, 6 электронов связей с карбонилами и 6 электронов неподеленных пар), и комплексы устойчивы.

В случае металлов подгруппы хрома для этого необходимо кольцо, поставляющее 6 электронов, и устойчивы ареновые комплексы.

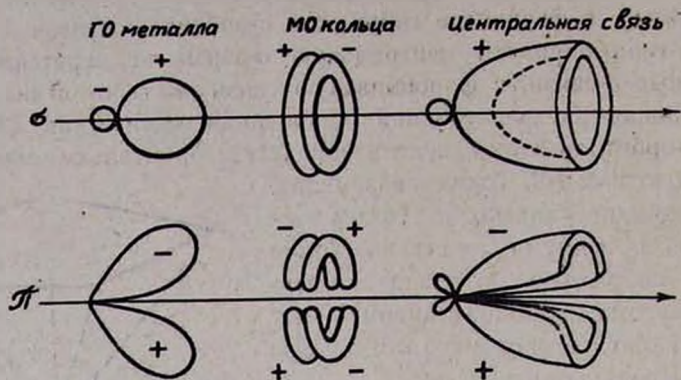


Рис. 9. Схема образования центральных σ - и π -связей в π -комплексах.

Для металлов подгруппы марганца кольцо должно поставлять 5 электронов и устойчивы циклопентадиенильные комплексы, а для металлов подгруппы железа устойчивы циклобутаденильные комплексы (рис. 11). В этих комплексах ярко проявляется относительная независимость обобщенных связей друг от друга.

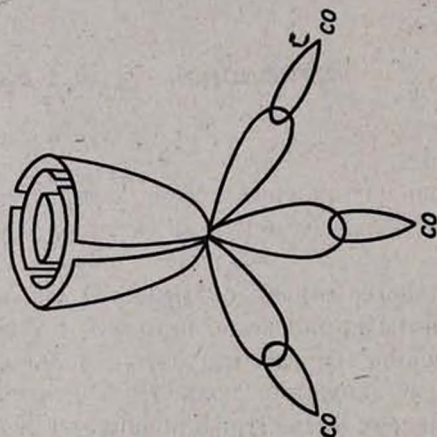


Рис. 10. Схема связей в металлтрикарбониллах ненасыщенных колец. Кольцо связано с металлом тройной связью: одной центральной σ -связью и двумя центральными π -связями. Три гибридные орбитали σ -типа, каждая относительно соответствующей оси металл-углерод, образуют три донорно-акцепторные σ -связи с тремя карбонильными группами.

Действительно, и спектральные характеристики карбонильных групп, и величины углов между ними почти не зависят от природы фрагмента металл-кольцо [20—22]. Но особенно любопытно, что не слишком сильно меняются и свойства комплекса в целом, в частности и в самом фрагменте металл—кольцо [23—25]. Это говорит о том, что свойства комплекса в большей степени определяются выполнением правила эффективного атомного номера и наличием тройной связи металл-кольцо, чем индивидуальными различиями обоих партнеров связи—атома металла и кольца.

Трехпалубные комплексы. Рассмотренные обобщенные связи являются аналогами обычных двухцентровых химических связей, отличающимися от последних тем, что в них роль одного из атомов играет

целый многоатомный лиганд. Однако, если в органической химии доминируют двухцентровые связи, то в химии электрононедостаточных соединений (например, в химии бора) существенную роль играют трехцентровые связи.



Рис. 11. π -Комплексы металлтрикарбониллов.

Обобщенные химические связи—аналоги трехцентровых связей—опишем на примере замечательного класса так называемых трехпалубных π -комплексов.

Трехпалубные π -комплексы построены из трех, лежащих друг под другом в параллельных плоскостях ненасыщенных колец, между которыми находятся два атома металла (рис. 12). Атомы металла M_1 и M_2 образуют с внешними кольцами А и В по три центральные связи. Из гибридных орбиталей атомов M_1 и M_2 , направленных в сторону центрального кольца Б, и π -орбиталей этого кольца можно построить орбитали обобщенных химических связей. π -Орбитали кольца Б антисимметричны относительно плоскости кольца и должны обеспечить связь кольца с атомами металла, расположенными по обе его стороны. Ситуация подобна той, которая возникла когда одна антисимметричная p_z -орбиталь атома фосфора должна была обеспечить его связь с двумя аксиальными атомами фтора в PF_5 .

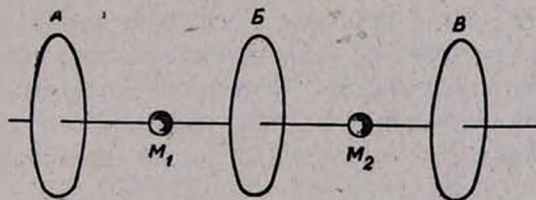


Рис. 12. Схема строения трехпалубных π -комплексов. M_1 , M_2 — атомы металла; А, Б, В — ненасыщенные циклы (часто гетероциклы), плоскости которых перпендикулярны оси, проходящей через атомы металла.

Итак, π -орбитали кольца Б антисимметричны относительно плоскости кольца и могут взаимодействовать только с антисимметричной комбинацией гибридных орбиталей атомов M_1 и M_2 (рис. 13). Антисимметричная комбинация гибридных σ -орбиталей двух атомов металла образует σ -связь с орбиталью кольца σ -типа. И каждая из орбиталей кольца π -типа образует π -связь с антисимметричной комбинацией соответствующих гибридных орбиталей атомов металла.

Таким образом, центральная часть трехпалубного комплекса связана тремя связями: одной σ - и двумя π -связями. Несмотря на анало-

гию с трехцентровой связью фосфора с аксиальными атомами фтора в PF_5 , эти связи нельзя назвать трехцентровыми, т. к. в середине у них не атом, а целое кольцо из многих атомов.

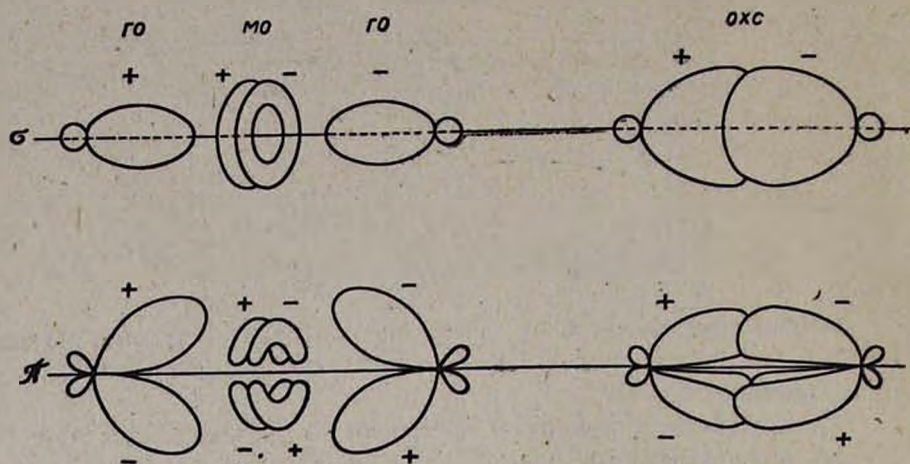


Рис. 13. Схема образования „трехцентровых“ обобщенных химических связей (ОХС) σ - и π -типа из гибридных орбиталей (ГО) атомов металла и молекулярных π -орбиталей (МО) кольца в трехпалубных комплексах.

В этом и состоит особенность обобщенных химических связей: в отличие от обычных в них роль одного из атомов играет целый лиганд. Каждый атом металла использует три из своих девяти валентных орбиталей в трех связях с внешним кольцом и три на построение трех „трехцентровых“ связей в центральной части комплекса. Если три оставшиеся орбитали заняты неподеленными парами, то для обоих атомов металла выполняется правило эффективного атомного номера. Поэтому трёхпалубные комплексы особенно устойчивы при наличии 30 электронов (два раза по 6 электронов от трех центральных связей каждого из атомов металла с внешними кольцами, два раза по 6 электронов от трех неподеленных пар каждого атома металла и 6 электронов трех „трехцентровых“ связей центральной части комплекса).

С помощью обобщенных связей удобно и просто описывается электронное строение огромного числа π -комплексов переходных металлов. Однако существуют и такие комплексы, которые невозможно описать локальными связями, и для корректного описания которых необходимо учесть резонанс нескольких структур, имеющих локальные связи. В органической химии аналогичная ситуация возникает при описании связи в ароматических соединениях. Бензол, например, невозможно описать с помощью двухцентровых связей, и для его корректного описания необходим учет резонанса по меньшей мере двух равноправных структур Кекуле.

В нашем изложении мы намеренно подчеркиваем аналогию между обычными химическими связями—двух-, трехцентровыми, резонирующими—и обобщенными химическими связями. Делаем мы это потому, что придаем большое значение легализации и сознательной разработке языка обобщенных связей.

Обобщенные связи гораздо сложнее обычных двухцентровых, ведь у обоих партнеров этой связи разнообразие орбиталей больше, чем у обычной связи: у переходного металла не четыре, а девять валентных орбиталей, и у лиганда молекулярные орбитали разнообразнее валентных орбиталей атомов. Обойти эту трудность нельзя, она непосредственно связана со сложностью самих объектов химии органических соединений переходных металлов. Но чем сложнее объект изучения, тем важнее найти для его описания по возможности простой язык. Таким языком и является язык обобщенных связей, которыми можно пользоваться и не вникая в подробности их построения, так же, как используется черточка связи в химии непереходных элементов.

Обобщенные химические связи фактически широко используются в химии π -комплексов, но делается это завуалировано, в форме использования метода молекулярных орбиталей. Это приводит к тому, что качественному построению молекулярных орбиталей для каждого конкретного комплекса, электронное строение которого интересует данного исследователя, уделяется неоправдано большое внимание. Химия только выиграет, если вместо этих формальных построений основное внимание будет уделяться изучению свойств связей между конкретными металлом и лигандом и закономерностей взаимного влияния этих связей.

Следует подчеркнуть, что понятие химической связи может быть плодотворным, только если локальные связи сохраняют относительную независимость друг от друга. Свойства комплекса в целом могут меняться кардинальнейшим образом из-за наличия у металла неспаренных электронов, вакантных орбиталей и вообще из-за отклонений от правила эффективного атомного номера. Но влияние этих изменений и тем более других лигандов на свойства локальной связи металл-лиганд не выходит за рамки обычных для химии взаимных влияний. Поэтому принципиальных возражений против понятия обобщенной химической связи не может быть.

Изменения роли d -орбиталей по ряду переходных металлов

Остановка на описании специфической для переходных металлов химической связи была по необходимости очень долгой, а теперь вернемся к обзору таблицы Менделеева с тем, чтобы выявить не только глобальную роль d -орбиталей для всех переходных металлов, но и детализировать изменения этой роли при движении по ряду. Сделаем поэтому несколько шагов назад и остановимся на титане. Его основное состояние (состояние с минимальной энергией) $4s^23d^2$. В валентном состоянии s -электроны неподеленной пары распариваются с образова-

нием sd^3 -валентного состояния. В этом состоянии гибридные sd^3 -орбитали направлены по осям тетраэдра и симметричны относительно этих осей, т. е. это орбитали σ -типа. На них находятся неспаренные валентные электроны титана. Неспаренный электрон на гибридной σ -орбитали титана мог бы завязать центральную σ -связь с цикlopентадиенильным кольцом, но подходящая по симметрии орбиталь кольца уже занята парой электронов.

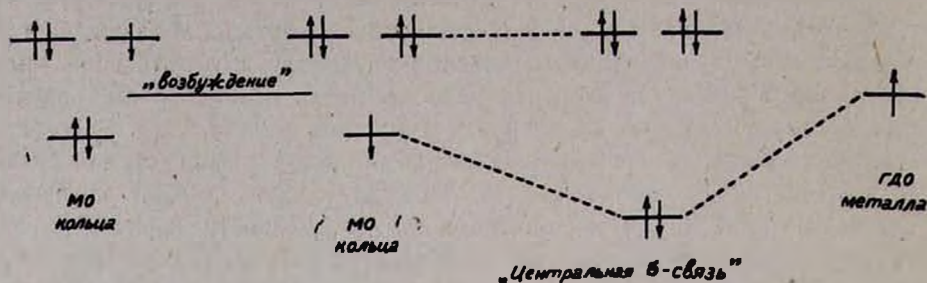


Рис. 14. Возбуждение „валентного“ состояния кольца и образование центральной σ -связи в π -комплексах.

Вспомним, что в обобщенной связи лиганд играет роль атома, а атомы образуют связи в валентных состояниях. Так же может перейти в валентное состояние и кольцо (рис. 14). В основном состоянии на орбитали кольца σ -типа находятся два электрона, а на двух орбиталях π -типа—три электрона. В валентном состоянии один электрон переходит с нижней орбитали на верхнюю и оставшийся неспаренный электрон на орбитали σ -типа может образовать ковалентную центральную σ -связь с неспаренным электроном на гибридной σ -орбитали титана [26].

Эта связь такая же, как центральная σ -связь железо-кольцо в ферроцене. Но в ферроцене кольцо связано с железом наряду с этой связью еще двумя центральными связями π -типа. Четыре электрона на двух орбиталях кольца π -типа в принципе (по симметрии) могут взаимодействовать с вакантными валентными орбиталями титана. Однако титан находится в начале ряда переходных металлов, где процесс снижения энергии вакантных валентных орбиталей только начался (рис. 15) и взаимодействие с ними еще слишком слабо. Поэтому связь титан-кольцо это простая, ординарная, а не кратная связь. И прочность этой связи гораздо меньше, чем в ферроцене. Она близка к прочности обычной σ -связи титан-углерод. А раз так, между этими двумя типами связей возможна конкуренция, возможно легкое превращение центральной σ -связи титан-кольцо в обычную σ -связь титан-углерод.

На примере тетрациклопентадиенильных производных металлов, находящихся в начале ряда переходных элементов, видно, что так оно и есть. Среди этих производных имеются все возможные наборы различного связанных и легко переходящих друг в друга цикlopентадиенильных колец [27]. И во всех этих соединениях нарушается правило эффективного атомного номера. Другими словами, хотя уже в начале ряда переходных металлов начинает сказываться наличие d -орбиталей,

но энергия вакантных орбиталей еще недостаточно понизилась, чтобы говорить о наличии 9 *равноценных* валентных орбиталей.

К середине ряда все 9 орбиталей работают полноправно. Богатый набор валентных орбиталей атома переходного металла и молекулярных π -орбиталей лиганда приводит к возможности образования кратных (двойных, тройных и т. д.) и потому прочных связей металл-лиганд. Обычные связи не выдерживают конкуренции с этими связями. и область типичных переходных металлов, область выполнения правила эффективного атомного номера, является в то же время царством π -комплексов,

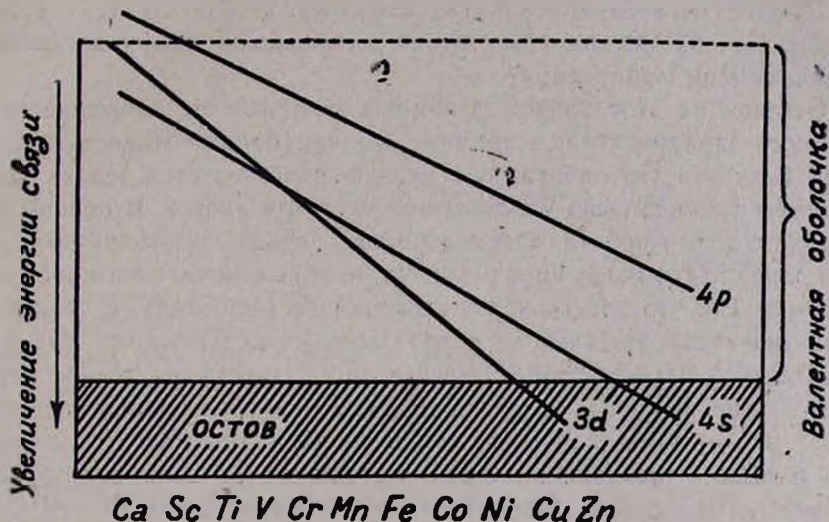


Рис. 15. Изменения в энергиях $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -орбиталей в первом ряду переходных металлов [28].

При дальнейшем движении по ряду переходных металлов энергия $3d$ -орбиталей продолжает быстро понижаться. d -Электроны начинают уходить в остов (электроны остова так сильно связаны с ядром, что не могут образовывать химических связей) и так сильно экранируют ядро, что в конце ряда снова начинает нарушаться правило эффективного атомного номера, появляются 16 -, а затем 14 -электронные комплексы. И что касается группы меди и, особенно, цинка, то в них энергия $3d$ -орбиталей настолько понизилась, что d -электроны почти не чувствуются. В связях участвуют только $4s$ -электроны. Эти металлы часто не считаются переходными,

А дальше галлий, германий, мышьяк. $3d$ -Электроны окончательно ушли в остов и не проявляются химически, а $4d$ -орбитали по той же причине, что и $3d$ -орбитали элементов III периода, слишком высоки и не могут играть химической роли. Поэтому у этих элементов снова только четыре валентных орбитали и это типичные непереходные элементы. Сходство их с соответствующими элементами III периода даже больше, чем сходство между элементами II и III периодов.

Таким образом, и в большом IV периоде таблицы Менделеева четко выделяются восемь непереходных элементов, сходных с элементами II и, особенно, III периодов.

В V периоде все повторяется примерно так же.

А в VI периоде после лантана начинается заполнение f -орбиталей. Заполнение f -орбиталей запаздывает по той же причине, что и d -орбиталей. Они не входят в область ядра, поэтому ядро для них очень эффективно экранируется другими электронами. А поскольку этот эффект выражен для f -орбиталей значительно сильнее, чем для d -орбиталей, то и запаздывание для них больше, чем для d -орбиталей. И вот в ту же самую клетку таблицы Менделеева помещается еще 14 элементов редких земель.

Почему же редкие земли так естественно помещаются в одной клетке? Почему не возникает новая сложнейшая химия элементов с 16 валентными орбиталями?

Отвечая на этот вопрос, вспомним классическое движение притягиваемого зарядом тела, вспомним, что чем больше момент тела, тем менее вытянута его орбита, тем меньше приближается тело к центру в перигее и тем меньше удаляется от центра в апогее. В полном соответствии с этим f -орбитали не только еще меньше, чем d -орбитали, входят в окрестности ядра, но и резче, круче обрываются с внешней стороны атома. Так что электрон, попадающий на f -орбиталь, в VI периоде компактно заполняет слой на определенном расстоянии от ядра и мало выходит за его пределы. В результате f -электроны редких земель пространственно попадают под валентные s - и d -электроны и поэтому не влияют на химические свойства. После заполнения всех семи f -орбиталей с гафния продолжается ряд переходных металлов и дальнейшее описание VI периода в общих чертах повторяет описание IV и V периодов.

Наш обзор таблицы Менделеева подходит к концу. VII период, несмотря на ядерный синтез всего ряда актиноидов, в котором, как и в редких землях, заполняются f -орбитали, остается незавершенным. Получить ряд переходных металлов VII периода пока не удалось. А возможно и никогда не удастся. Но это связано с ядром, а не с электронами атома, и относится уже к области ядерной физики.

З а к л ю ч е н и е

Необходимость этого заключения продиктована общеизвестным противоречием в развитии современной науки: параллельно возрастающему единству самой науки, взаимопроникновению и взаимозависимости разных ее разделов увеличивается специализация ученых. В нашем случае это привело к тому, что единый обзор таблицы Менделеева фактически адресован трем различным контингентам читателей. К первой группе относятся читатели, просто интересующиеся таким фундаментальным законом, как периодическая система элементов, которым любопытно, чем определяется строение таблицы Менделеева. Ко второй относятся элементоорганики, специалисты в области органических соединений непереходных элементов (например, кремния, фосфора). Их может интересовать причина особенностей химии этих элементов, и среди них широчайшее хождение имеет ложная концепция

d-орбиталей. В третью входят специалисты в области органических соединений переходных металлов, которых интересует природа химической связи в π -комплексах. Этот интерес нельзя считать частным делом металлоргаников, поскольку химию π -комплексов можно считать одной из главных точек роста современной химии вообще.

Как видно из нашей статьи, в фокусе этих разнообразных интересов находятся *d*-орбитали.

Их свойствами объясняется и существование в каждом периоде восьми непереходных элементов и появление в больших периодах переходных металлов со специфическим для них видом связи в π -комплексках. Поэтому кончить мы можем так же, как начали: с *d*-орбиталями и с их свойствами связаны основные особенности строения таблицы Менделеева.

Сноски к статье «*d*-орбитали и периодическая система элементов».

1* Это связано с развитием химии кремнийорганических и фосфорорганических соединений.

2* σ -Связи симметричны относительно оси связи, а π -связи—антисимметричны—меняют знак на обратный при повороте на 180° вокруг этой оси.

3* См. данные по атомным спектрам [5].

4* Здесь следует отметить одно, скорее филологическое отличие. Связи непереходных металлов обычно характеризуются их полярностью: от ковалентных полярных лишь в какой-то степени до ионных. Связи переходных металлов классифицируются в зависимости от происхождения образующих их электронов. Если предполагается, что оба электрона связи поставляются лигандом, то связи называют донорно-акцепторными. Когда предполагается, что связи образованы электронами, принадлежавшими металлу, то связь—дативная. И наконец, при спаривании неспаренных электронов металла и лиганда связь считают ковалентной. Надо сказать, что классификация эта очень условна и никак не отражает свойств самих связей.

5* Чтобы не возвращаться к этому более, отметим, что σ -скелет лиганда, как это само собой разумеется, в какой-то степени изменяется при комплексообразовании. Однако, какова бы ни была роль σ -скелета, приводит ли взаимодействие с ним к дополнительной стабилизации или дестабилизации комплекса, это взаимодействие относится ко вторичным эффектам, а определяющую роль в связи с металлом играет π -система лиганда.

6* Напомним, что тип симметрии определяется по отношению к конкретному элементу симметрии. Орбиталь π -типа по отношению к плоскости лиганда (антисимметричная относительно этой плоскости) может в то же время обладать любой симметрией (или σ -, или π -, или δ -) по отношению к повороту вокруг оси металл-лиганд. Одна и та же орбиталь может быть разных типов симметрии по отношению к поворотам вокруг разных осей. Например, p_z -орбиталь принадлежит к σ -типу относительно поворота вокруг оси z , и к π -типу относительно поворота вокруг оси X .

7* Здесь и далее под локальной понимается связь металла только с одним лигандом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Рабинович, Э. Тило, Периодическая система элементов, ГТТИ, М—Л., 1933.
2. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М—Л., 1947.
3. Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Усп. хим., 40, 177 (1971).
4. T. B. Grindley, K. Johnsen, H. Kaak, A. R. Katritzky, G. F. Schlemenz, R. D. Topson, Austr. J. Chem., 28, 327 (1975).
5. C. E. Moore, Atomic Energy Levels, US, 1949.
6. Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян, Л. М. Энштейн, Усп. хим., 45, 1316 (1976).
7. R. E. Rundle, Rec. Chem. Progr., 23, 195 (1962).

8. *L. Pauling*, The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960.
9. *B. R. Hellebone, M. A. Whitehead*, J. Chem. Soc., Faraday Transact. II, 69, 643 (1973).
10. *D. G. Lister, J. K. Tyler*, Chem. Commun., 1966, 152; *J. C. Brand, D. R. Williams, T. J. Cook*, J. Mol. Spectr., 20, 359 (1966).
11. *W. I. E. Parr*, J. Chem. Soc., Faraday Transact. II, 74, 983 (1978).
12. *A. H. Несмеянов*, Уч. зап. МГУ 132, 5 (1950); *A. H. Несмеянов, М. И. Кабачник*, ЖОХ, 25, 41 (1955).
18. Hyperconjugation Conference Indiana University (1959), Tetrah., 5, 105 (1959).
14. *D. Holtz*, Chem. Rev., 71, 139 (1971).
15. *C. G. Pitt*, J. Organomet. Chem., 61, 49 (1973); *H. Schmidt, A. Swelg, F. Mathey, G. Müller*, Tetrah., 31, 1287 (1975); *R. C. Blingham*, J. Am. Chem. Soc., 97, 6743 (1975).
16. *Ч. Коулсон*, Валентность, Изд. «Мир», М., 1965.
17. *Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян*, в «Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов», кн. 1, Изд. «Наука», М., 1975.
18. *M. J. S. Dewar*, Bull. soc. chim. France C71, N3—4 (1951).
19. *J. Chatt, L. A. Duncanson*, J. Chem. Soc., 1953, 2939.
20. *B. Rees, P. Coppens*, Acta Cryst., B29, 2516 (1973); *N. S. Chlu, L. Schäfer*, J. Organomet. Chem., 101, 331 (1975); *D. M. Adams, R. E. Christopher, D. C. Stevens*, Inorg. Chem., 14, 1562 (1975).
21. *P. J. Fitzpatrick, Y. le Page, J. Sedman, I. S. Butler*, Inorg. Chem., 20, 2852 (1981); *D. M. Adams, A. Squire*, J. Organomet. Chem., 63, 381 (1973).
22. *M. I. Davis, C. S. Speed*, J. Organomet. Chem., 21, 401 (1970); *D. C. Andrews G. Davidsen*, J. Organomet. Chem., 36, 349 (1972).
23. *М. Грин*, Металлоорганические соединения переходных металлов, Изд. «Мир», М., 1972.
24. *Т. В. Никитина*, в «Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов», кн. 2, Изд. «Наука», М., 1975.
25. *J. D. Fitzpatrick, L. Watts, F. G. F. Emersen, R. Pettit*, J. Am. Chem. Soc., 87, 3254 (1965).
26. *Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фредлина*, ДАН, 183, 1324 (1968).
27. *Э. М. Брайнина, Н. П. Гамбарян, Б. В. Локишин, П. В. Петровский, Ю. Т. Стручков, Е. Н. Харламова*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 167.
28. *C. S. G. Phillips, R. J. P. Williams*, Inorg. Chem., v. 2, Oxford University Press, 1966.