

Теория строения вещества

Лекция 3

Межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь. Специфические взаимодействия. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Супрамолекулярная химия.

Межмолекулярные взаимодействия

Это взаимодействия между валентно-насыщенными атомами

Более широкое понятие - невалентные взаимодействия (внутримолекулярные, межмолекулярные, между атомами в немолекулярных объектах)

Самые слабые межатомные взаимодействия

Вещество	Электрический момент диполя, μ	Поляризуемость, $\text{м}^3 \times 10^{30}$	Энергия взаимодействия, кДж/моль				Температура кипения, К
			Ориентационная	Индукционная	Дисперсионная	Суммарная	
H ₂	0	0,8	0	0	0,17	0,17	20,2
Ar	0	1,64	0	0	8,5	8,5	76
Xe	0	4,16	0	0	18,4	18,4	167
HCl	1,03	2,64	3,3	1,0	16,8	21,1	188
HBr	0,78	3,62	1,1	0,70	28,5	30,3	206
HI	0,38	5,42	0,6	0,3	60,6	61,5	238
NH ₃	1,52	2,23	13,3	1,5	14,7	29,5	239,6

Роль межмолекулярных взаимодействий

- Переходы между агрегатными состояниями
- Физические свойства, связанные с энергией взаимодействия (теплота и температура фазового перехода, механические свойства)
- Электропроводность (протонная проводимость) и теплопроводность
- Плотность
- Адсорбция и абсорбция
- Биологическая активность

Виды межмолекулярных взаимодействий

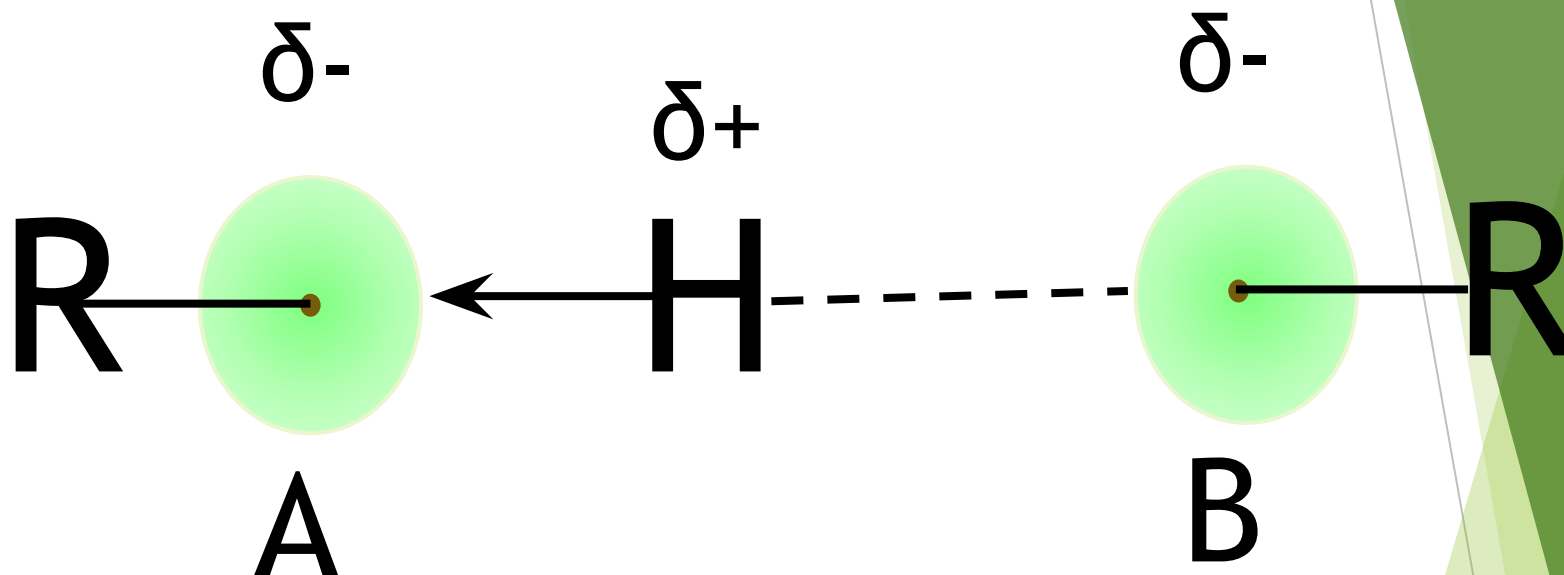
Специфические - обладают свойством направленности и зависят от наличия и расположения определенных типов атомов

Неспецифические - ненаправлены и существуют между любыми атомами

Специфические взаимодействия

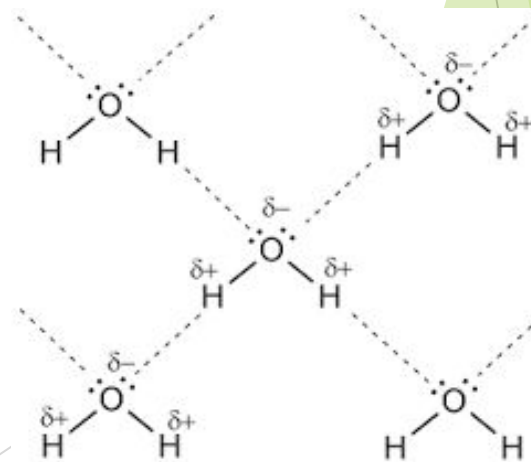
- Водородные связи
- Галогенные связи
- Стэкинг-взаимодействия
- Слабые донорно-акцепторные взаимодействия

Водородные связи



A, B = F, Cl, O, N

Связь А-Н удлиняется
Контакт В...Н укорачивается



Водородные связи

Геометрия водородных связей

Тип водородной связи	Интервалы изменения параметров	
	$d(\text{H}\dots\text{A}), \text{Å}$	$\alpha(\text{D}-\text{H}\dots\text{A}), \text{град.}$
Сильные	$d < 1.7 \text{ Å}$	$\alpha > 160^\circ$
Средние	$d = 1.7 - 2.2 \text{ Å}$	$\alpha > 120^\circ$
Слабые	$d > 2.2 \text{ Å}$	$\alpha > 110^\circ$

Водородные связи

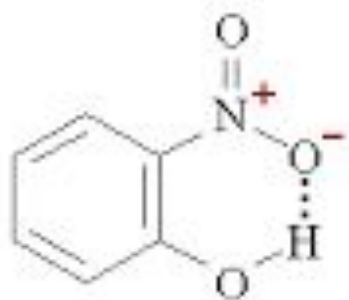
Энергия межмолекулярной водородной связи

$$\Delta E = E(R_1-A-H \dots B-R_2) - E(R_1-A-H) - E(B-R_2)$$

Комплекс	ΔE (ккал/моль)	$R_{H \dots B}$ (Å)
НОН...ОН ₂	-4.5	1.95
НОН...NH ₃	-5.9	1.97
FH...ОН ₂	-7.7	1.73
[F...H...F] ⁻	-61.0	1.14
НСН...ОН ₂	-2.5	2.44
F-H...H-Li	-13.4	1.40

Водородные связи

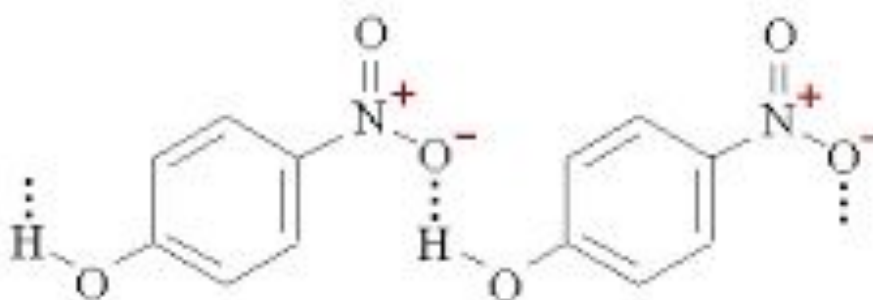
Внутримолекулярные



2-нитрофенол

$$T_{\text{пл}} = 45^{\circ}\text{C}$$

Межмолекулярные



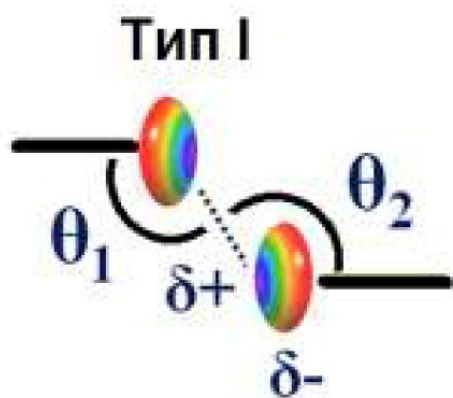
4-нитрофенол

$$T_{\text{пл}} = 114^{\circ}\text{C}$$

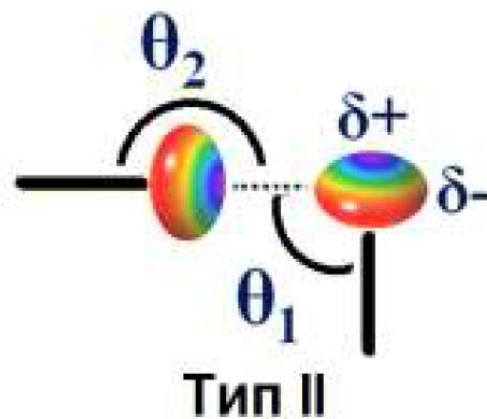
Галогенные связи

A—Hal ... B

В чем отличие от водородной связи?



$$\theta_1 > 90^\circ; \theta_2 < 180^\circ$$



$$\theta_1 \approx 90^\circ; \theta_2 \approx 180^\circ$$

Энергия связи 2-20 ккал/моль

Другие специфические взаимодействия

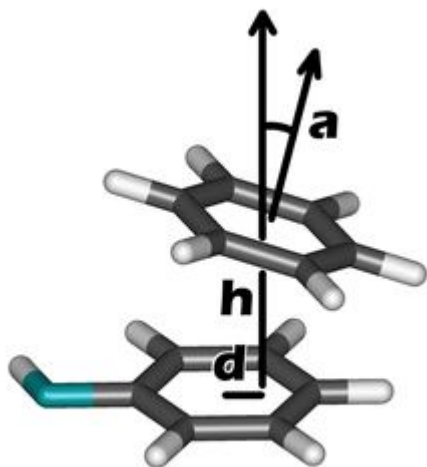


X = S, Se, Te - халькогенные связи

X = P, As, Sb - пниктогенные связи

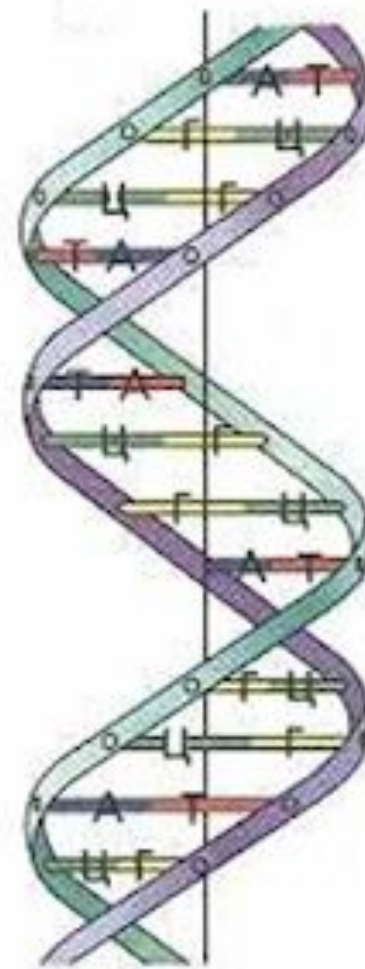
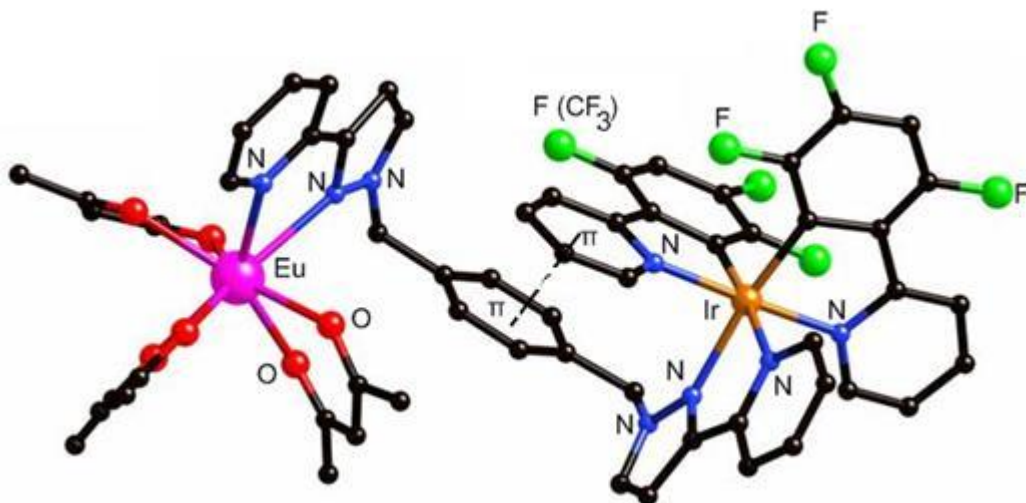
X = Si, Ge, Sn - тетрельные связи

Стэкинг-взаимодействия

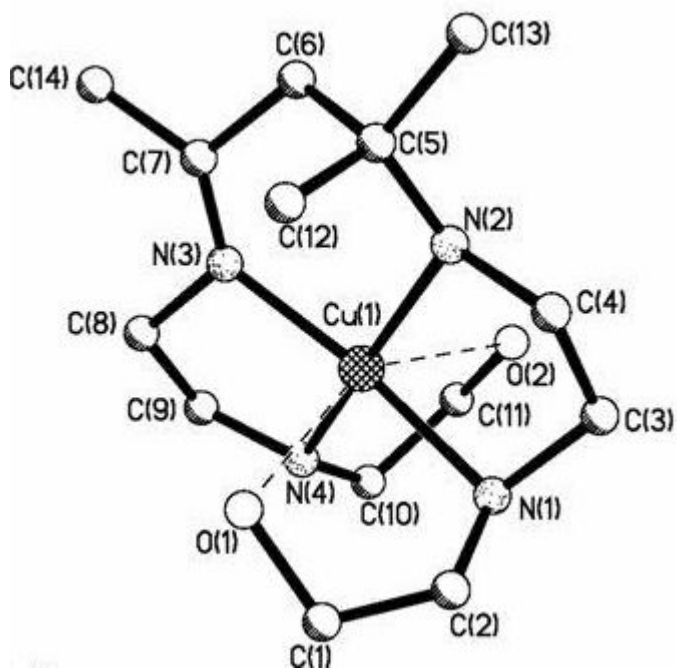


П-П-СТЭКИНГ

$$E = E_{\text{дисп.}} + E_{\text{электрост.}}$$



Слабые донорно-акцепторные взаимодействия

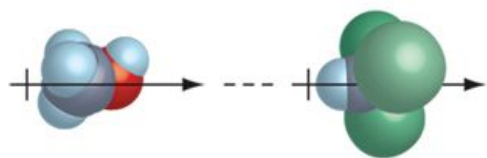


Причины:

- Эффект Яна-Теллера
- Ненасыщенность координационной сферы металла

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия

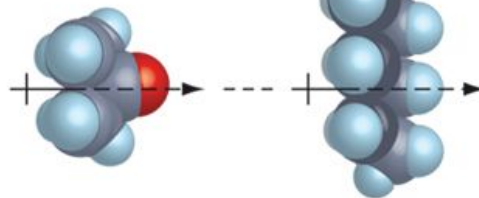
- Ориентационные
- Индукционные
- Дисперсионные



метилвый спирт
 CH_3OH

хлороформ
 CHCl_3

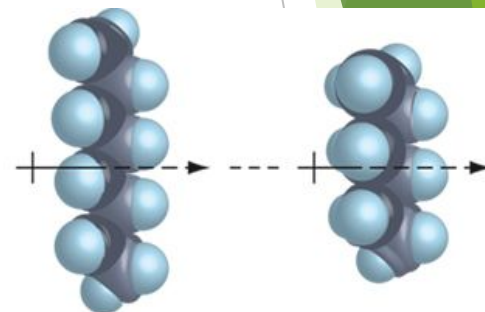
диполь-дипольное взаимодействие



ацетон
 CH_3COCH_3

любой углеводород
 C_6H_{14}

постоянный диполь – наведенный диполь



октан
 C_8H_{18}

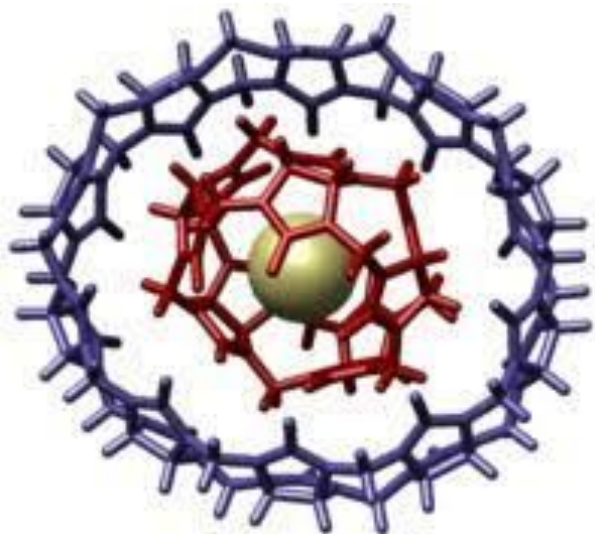
гексан
 C_6H_{14}

наведенный диполь – наведенный диполь

Супрамолекулярная химия

1978 г. - Ж.-М. Лен

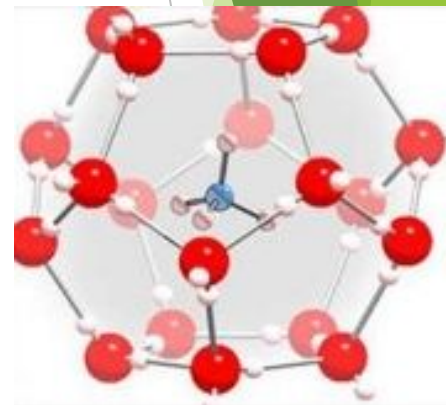
Раздел химии, изучающий комплексы молекул, связанных межмолекулярными связями
(супрамолекулярные ансамбли)



Кавитанды



Ротаксаны



Клатраты

Спасибо за внимание