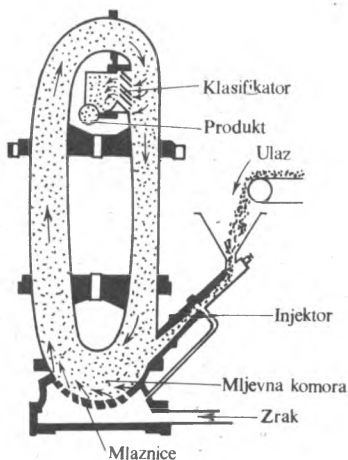


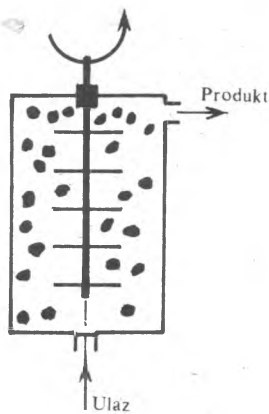
Kinetička energija koja se transformira u druge oblike energije, u sudaru čestica s oblogom i pločom ili u međusobnom sudaru čestica funkcija je mase čestice  $m_0$ , njena promjera  $d_0$  i relativne brzine  $v_r$ , pa iznosi

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m_0 v_r^2 = \frac{1}{2} k_1 \rho d_0^3 v_r^2, \quad (31)$$

gdje faktor  $k_1$  zavisi od oblika čestice ( $k_1 = \pi/6$  za kuglicu,  $k_1 = 1$  za kockicu). Čestice se ubrzavaju ili sudarom s pločom koloidnog mlina koja rotira ili djelovanjem zraka odnosno vodene pare koji struje iz mlaznica u prostor za mljevenje brzinom do 600 m/s.



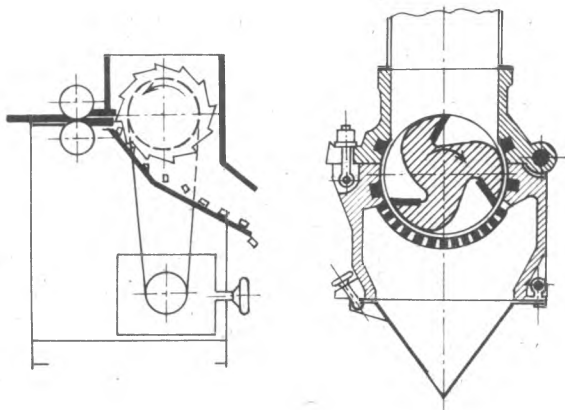
Sl. 17. Mikronizer tipa Wheeler



Sl. 18. Shema pješčanog ili perl-mlina

Mlinovi te vrste najviše se upotrebljavaju u anorganskoj kemijskoj tehnologiji. Najpoznatiji su od jet-mlinova spiralni mikronizeri, s tlakom zračnog mlaza od  $(5 \dots 15) \cdot 10^{15}$  Pa i kapacitetom od nekoliko t/h. Perl-mlinovi (sl. 18) mokri su koloidni mlinovi koji se najviše upotrebljavaju u proizvodnji boja i pigmenata. Princip je rada u međusobnom trenju tijela za mljevenje (perle od kremenog pijeska ili čelične kuglice) i zrna materijala koji se u obliku pulpe dodaju na dnu mlina. Šarža se intenzivno miješa rotacijskim diskovima pričvršćenim za okomitu osovinu. Za optimalno se mljevenje traži da kuglice za mljevenje imaju 7...8 puta veći promjer od promjera ulaznih zrna. Promjer kuglica (perli) najčešće nije veći od 1 mm.

**Rezni mlinovi** (sl. 19) namijenjeni su za rezanje elastičnih materijala ili različitih sekundarnih sirovina, npr. metalnih folija ili kabela. Kinetika rezanja zavisi od relativnog kretanja noža i materijala, pri čemu nož opisuje cikloidu. Veoma je važan kut nagiba noža, njegova oštrina te obodna brzina.

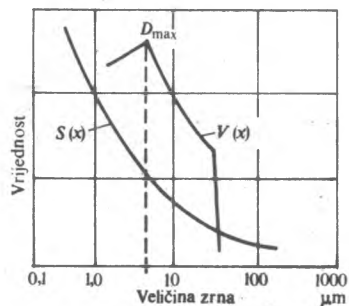


Sl. 19. Shema reznih mlinova za elastične materijale

**Optimiranje mljevenja.** Mljevenje treba tako projektirati i voditi da se postigne maksimalna korist koja je određena razlikom između vrijednosti proizvoda mljevenja i troškova za mljevenje. Vrijednost samljevenog proizvoda  $V$  ovisi o glavnom disperznom svojstvu  $x$  (finoća mliva, površina čestica), o kojemu ovisi i proizvodni troškovi  $S$  (troškovi kapitala, troškovi za energiju, za rezervne dijelove i održavanje postrojenja, osobni dohoci radnika), pa se korist  $D$  dobiva iz izraza

$$D = V(x) - S(x). \quad (32)$$

Troškovi se smanjuju sa smanjenjem finoće zrna (sl. 20) jer se tada smanjuje i utrošak energije. Krivulja vrijednosti  $V(x)$



Sl. 20. Ovisnost troškova i vrijednosti proizvoda pri mljevenju cementa o krupnoći zrna

samljevenog proizvoda ima oblik koji ovisi o proizvodu i o njegovoj namjeni (sl. 20). Na tom principu moguće je za različite materijale i za različite procese mljevenja odrediti optimalni režim procesa, pogotovo ako je vrijednost samljevenog proizvoda funkcija finoće ili specifične površine proizvoda.

LIT.: B. Beke, Principles of comminution. Akadémiai Kiadó, Budapest 1964. — H. Schubert, Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe. VEB Deutscher Verlag für Grundstofftechnik, Leipzig 1975. — D. Očepek, Mehanska procesna tehnika. DDU Univerzum, Ljubljana 1976. — K. Schönert, Zerkleinern. Technische Universität Karlsruhe, Karlsruhe 1976.

D. Očepek

**MOLEKULA**, u tradicionalnom smislu najmanja čestica koja još posjeduje karakteristična svojstva čiste tvari (elementarni sastav, relativnu molekularnu masu itd.). U strukturnom smislu to je skupina atoma koji su međusobno povezani dovoljno jakim vezama da se mogu smatrati jedinkom.

Definicija pokazuje da pojam molekule sadrži određenu proizvoljnost s obzirom na uvjete pod kojima se promatra integritet neke skupine atoma, odnosno procjenjuje da li je prikladno takvu skupinu smatrati molekulom ili ne. Unatoč tome, atomi i molekule nedvojbeno su najvažniji misaoni pojmovi u kemiji.

Predodžba o molekulama pojavila se tek u prošlom stoljeću. Talijanski znanstvenik A. Avogadro (1776—1856) prvi je pretpostavio (1811) da su najmanje čestice nekog plina molekule, a ne atomi. To je podržavala svega nekoliko njegovih suvremenika, npr. A. M. Ampère, a većina je to ili pobijala, npr. J. Dalton, ili ignorirala, npr. J. J. Berzelius. Avogadrova pretpostavka ostala je zanemarena sve dok je nije njegov zemljak S. Cannizzaro (1826—1910) ponovno objelodanio, najprije u članku objavljenom u časopisu Nuovo cimento (1858), a zatim na Prvom međunarodnom kemijskom kongresu (1860) održanom u Karlsruheu u prisutnosti najpoznatijih kemičara toga doba. Pred tim skupom Cannizzaro je objasnio potrebu razlikovanja atoma i molekula, a sudionicima skupa podijelio je i poseban otisak svoga predavanja. Do kraja kongresa uspio je uvjeriti većinu prisutnih znanstvenika o valjanosti Avogadrova rada, a među njima L. Meyera i D. I. Mendeljejeva.

Četrnaest godina kasnije (1874), neovisno jedan od drugoga, nizozemski kemičar J. H. van't Hoff (1852—1911) i francuski kemičar A. Le Bel (1847—1930) zamislili su tetraedarski model ugljikova atoma, prema kojemu četiri valencije ugljika nisu usmjerene u četiri kuta kvadrata, kao što je bio pretpostavio škotski kemičar A. S. Couper (1831—1892), već u četiri ugla tetraedra.

Pomoću tetraedarskog modela van't Hoff i Le Bel lako su objasnili optičku aktivnost organskih molekula, a ujedno su utemeljili i stereokemiju, granu kemije koja proučava prostornu građu molekula. Međutim, teorija o prostornoj građi (organskih) molekula imala je na početku mnogo protivnika, a među njima i ugledne znanstvenike. Tako, npr., A. W. H. Kolbe, koji je smatrao da su atomi i molekule fikcija, nije mogao prihvatiti ni teoriju o prostornoj usmjerenosti veza (ugljkova) atoma u molekulama. Njemački fiziolog i fizičar H. von Helmholtz (1821—1894) sumnjao je u teoriju van't Hoffa i Le Bela do kraja života.

Unatoč kriticismu i sumnji teorija van't Hoffa i Le Bela održala se kao jedan od temelja strukturne kemije, jer je jednostavno objašnjavala eksperimentalna zapažanja po kojima samo organski spojevi s tzv. *asimetričnim* ugljikovim atomom (tj. ugljikovim atomom vezanim na četiri različite grupe atoma) posjeduju optičku aktivnost. Štoviše, broj optičkih izomera eksperimentalno utvrđen za neki spoj odgovarao je uvijek broju izomera koji je predviđala teorija. Mnogi kemičari toga doba, osobito mlađi, prihvaćaju predodžbu o trodimenzijskoj građi molekula. Tako je njemački kemičar V. Meyer (1848—1897) uspio objasniti pojavu optičke aktivnosti organskih spojeva s dušikom, zamislivši ih kao prostorne, a ne kao planarne strukture (upravo je on uveo riječ stereokemija). Engleski kemičar W. J. Pope (1870—1939) pokazao je da je teorija van't Hoffa i Le Bela primjenljiva i na spojeve koji sadrže i druge asimetrične atome, kao što su sumpor, selen i kositar, a njemački kemičar A. Werner (1866—1919) dodao je gornjem skupu spojeve koji sadrže asimetrične atome kobalta, kroma i rodija. Ipak je najvažniji eksperimentalni doprinos, koji je potpuno potvrdio model tetraedarskog ugljikova atoma, rad njemačkog kemičara E. Fischera (1852—1919) na kemiji i strukturi šećera. On je pokazao da molekula svakog šećera u obitelji jednostavnih šećera empirijske formule  $C_6H_{12}O_6$  ima četiri asimetrična ugljikova atoma i da bi na temelju van't Hoffove i Le Belove teorije trebalo biti 16 optičkih izomera, tj. osam parova izomera, od kojih od svakog para jedan izomer zakreće ravninu polarizacije nalijevo (L-izomer), a drugi za jednaki kut nadesno (D-izomer). Vrlo preciznim eksperimentima Fischer je uspio dokazati postojanje svih 16 optičkih izomera u šećerima sa šest ugljikovih atoma. Tako je početkom dvadesetog stoljeća općenito bila prihvaćena predodžba o trodimenzijskoj geometriji molekula. Dosadašnji krajnji domet u razumijevanju prostorne građe kemijskih spojeva i njihova optičkog ponašanja predstavlja *konceptcija o kiralnosti*, koju je u kemiju uveo hrvatski kemičar V. Prelog (1906—).

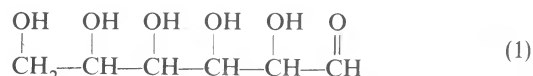
Molekule se sastoje od atoma (v. *Atom*, TE 1, str. 456), i to od najmanje dva (istovrsna ili različita) atoma, pa sve do mnogo tisuća, a u molekulama živih organizama i do nekoliko milijuna atoma. Do sada je poznato 106 vrsta atoma s različitim atomskim brojem (v. *Kemijski elementi*, TE 7, str. 50), koji imaju, neki više, a neki manje, velike mogućnosti međusobnog kombiniranja i iz kojih nastaju, ili mogu nastati, deseci milijuna najrazličitijih molekula. Godišnje se otkrije i pripravi više stotina tisuća novih vrsta molekula, a novim tehnikama i metodama sinteze (npr. na vrlo niskim temperaturama u čvrstoj inertnoj matrici ili fotokemijski) i mnoge molekule koje su ranije bile jedino zamišljene u mašti kemičara.

Molekule se mijenjaju u kemijskim reakcijama, pa je zadatak kemije, među ostalim, da odredi položaj atoma u danoj molekuli (struktura molekule) i protumači kako se atomi reorganiziraju u reagirajućim molekulama za vrijeme kemijske reakcije dajući produkte. Nijedna današnja teorija ne može u svojoj praktičkoj formulaciji s potpunom sigurnošću predvidjeti molekularnu strukturu. Stoga se detaljna struktura molekula, osobito kompleksnih, mora odrediti pomoću eksperimentalnih tehnika. Međutim, razvoj novih teorija, temeljenih na valnoj mehanici (v. *Mehanika, kvantna*), usmjeren je upravo na metode pogodne za predviđanje strukturnih parametara molekula. Taj je razvoj osobito važan zbog toga što za mnoge kratkoživuće molekule jedino primjena provjerenih teorijskih metoda može postaviti model njihove kemijske strukture (što pak može biti odlučujuće za razumijevanje njihove uloge u nekoj reakciji ili katalitičkom procesu).

**Elementarni sastav.** Molekularna formula, kojom se označuju pojedina molekula, rezultat je prebrojavanja vrsta i broja atoma međusobno vezanih u molekuli. Pojedini je atom pri tom predstavljen svojim kemijskim simbolom, a iza njega je u indeksu dolje broj koji pokazuje koliko je takvih atoma u molekuli. Tako simbol  $H_3PO_4$  označuje da molekula fosforne kiseline sadrži tri atoma vodika, jedan atom fosfora i četiri atoma kisika. Redoslijed pisanja simbola u formuli podliježe ustaljenim običajima, pa se, iako ne postoje pisana pravila, svaka molekularna formula gotovo uvijek piše na jednak način. U formulama malih molekula redoslijed simbola često odražava međusobnu povezanost atoma ili naznačuje neko istaknuto kemijsko svojstvo.

Ako se želi zornije prikazati na koji su način pojedine grupe atoma u molekuli međusobno povezane, upotrebljava se *strukturna formula*. Tako, npr., dok je molekularna formula

glukoze  $C_6H_{12}O_6$ , jedna bi od njenih strukturnih formula bila



Izgled strukturne formule može varirati od neznatno proširene molekularne formule do geometrijski točne reprodukcije molekule, već prema tome koji se detalji u strukturi molekule žele istaknuti.

Molekularna formula odražava elementarni sastav i relativnu molekularnu masu. Da bi se molekula uopće mogla smatrati jedinkom, njena masa i elementarni sastav moraju biti konstantni. Elementarnim se sastavom definira od kojih se kemijskih elemenata pojedini kemijski spoj sastoji i u kojem su omjeru elementi zastupljeni, odnosno koji atomi i u kojem omjeru tvore molekulu. Elementarni sastav može se odrediti kvantitativnom elementarnom analizom (v. *Kemijska analiza*, TE 7, str. 33). Tako se, npr., analizom glukoze može ustanoviti da na svaki ugljikov atom dolazi jedan kisikov atom i dva vodikova atoma. Iz toga slijedi formula  $CH_2O$ , što je empirička formula glukoze. Da bi se doznala molekularna formula glukoze, odnosno da se ustanovi od koliko se jedinica  $CH_2O$  sastoji molekula, potrebno je odrediti njenu relativnu molekularnu masu.

**Relativna masa.** Apsolutne mase molekula i atoma vrlo su male i nisu izravno mjerljive. Tako je, npr., masa vodikove molekule  $3,35 \cdot 10^{-27}$  kg, a mase molekula polisaharida, koje se ubrajaju u najveće poznate molekule, dosežu samo  $10^{-15}$  kg. Stoga su za kemičare i fizičare mnogo prikladnije relativne mase. Relativna molekularna (atomska) masa pokazuje koliko je puta masa neke molekule (atoma) veća od unificirane atomske jedinice mase. Kao unificirana atomska jedinica mase odabrana je 1/12 mase atoma ugljikova izotopa  $^{12}C$  i iznosi  $1,66053 \cdot 10^{-27}$  kg. Relativna molekularna masa odgovara zbroju relativnih masa atoma koji tvore molekulu.

Već potkraj prošlog stoljeća, kad su se, uz pretpostavku da Daltonov i Avogadrov zakon vrijedi (v. *Kemija*, TE 7, str. 1), počele određivati relativne molekularne mase, odnosno, prema tadašnjem nazivlju, molekularne težine, odabrana je masa atoma najlakšeg elementa, vodika, za atomsku jedinicu mase. Međutim, uskoro se pokazalo da treba odabrati pogodniju jedinicu, jer vodik stvara spojeve s razmjerno malo elemenata, a i ti su spojevi često nestabilni. Naprotiv, kisik, kojemu je relativna atomska masa prema vodiku bila određena kao 15,87, stvara stabilne spojeve s gotovo svim elementima. Tako je 1902. godine odlučeno da se odredi nova jedinica zasnovana na kisiku. Pri tom je relativna atomska masa kisika utvrđena kao 16, a 1/16 te mase odabrana je za jedinicu. Time su postavljeni temelji tzv. *kemijske skale atomskih težina*. Ubrzo nakon toga počelo se sumnjati u Daltonovu hipotezu da svi atomi nekog elementa imaju jednaku masu. Godine 1929, kada je definitivno potvrđeno da se prirodni kisik osim od izotopa  $^{16}O$  sastoji i od malih primjesa težih izotopa  $^{17}O$  (0,04%) i  $^{18}O$  (0,20%), utvrđena je nova, tzv. *fizikalna skala atomskih težina*. Ona se temeljila na postavci da relativna masa atoma kisikova izotopa  $^{16}O$ , a ne prirodnog kisika, iznosi točno 16. Fizikalna i kemijska skala međusobno su se malo razlikovale, a nedostatak je kemijske skale bio u tome što izotopni sastav pojedinog elementa ovisi o izvoru i nije stalan. Obje su skale bile u upotrebi do 1961. godine, kada je kao atomska jedinica mase odabrana 1/12 mase atoma ugljikova izotopa  $^{12}C$ .

Jedinica za količinu tvari, mol, definirana je kao količina tvari onog sustava koji sadrži toliko jedinki koliko ima atoma u 0,012 kg ugljika 12. Iz toga proizlazi da 1 mol atoma ugljika 12 ima masu 12,0000 g, a 1 mol molekula s relativnom masom  $M_r$  ima masu od  $M_r$  grama. Jedinica za relativnu molekularnu masu i jedinica za količinu tvari upravo su tako definirane da se poznavanjem relativne mase neke tvari vrlo jednostavno odredi masa 1 mola molekula te tvari. To omogućuje da se, umjesto brojenja čestica, količina tvari odredi pomoću njene mase, što je bitno jednostavnije.

Kako točna relativna masa neke molekule ovisi o njenu stvarnom izotopnom sastavu, najčešće se navodi prosječna relativna masa koja odražava izotopni sastav elemenata od kojih se promatrani spoj sastoji. Tako, npr., prosječna relativna molekularna masa klorovodika, HCl, s prirodnim izotopnim sastavom iznosi 36,461, dok relativna molekularna masa izotopno čistog uzorka  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  iznosi 35,97667.

Poznate su mnogobrojne metode za određivanje relativne molekularne mase. Konceptijski i povijesno najjednostavniji način određivanja je mjerenjem gustoće plina, na osnovi zakona idealnog plina i uz potrebnu korekciju zbog neidealnosti (v. *Plinovi*). Slični se rezultati dobiju i mjerenjem brzine difuzije i efuzije plinova, a vrlo se točno mjerenje može dobiti pomoću spektrometra masa (v. *Spektrometrija*). Najpopularnije su metode u kojima se promatraju svojstva otopina kao što su mjerenje osmotskog tlaka, tlaka para, vrelišta, tališta itd. (v. *Otopine*). Ponekad se relativna molekularna masa određuje mjerenjem brzine sedimentacije ili gradijenta koncentracije pri sedimentaciji, te iz viskoznosti plinova i tekućina. Rutinski se može mjeriti, s dovoljnom točnošću, pomoću gel-permeacijske kromatografije.

### ELEKTRONSKA STRUKTURA

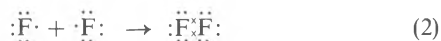
Atomi su povezani u molekulu kemijskim vezama. Neutralni atom nekog elementa sadrži određeni broj elektrona (jednak rednom broju tog elementa u periodskom sustavu) koji upravo kompenziraju pozitivni naboj njegove jezgre. Prostorno-vremenski i energijski raspored tih elektrona određuje elektronsku strukturu atoma, u kojoj se u prostornom i energijskom smislu razlikuju tzv. ljuske. Za kemijska je svojstva najvažnija vanjska, valentna ljuska. Za razliku od elektrona koji su smješteni u unutrašnjim ljuskama te se pri tvorbi kemijskih veza gotovo ne mijenjaju, u vanjskoj se ljusci nalaze upravo oni elektroni (valentni elektroni) koji sudjeluju u kemijskim vezama. Kemijska veza nastaje kada se međusobnim djelovanjem dvaju atoma njihove elektronske strukture toliko izmijene da se oni mogu povezati. Zbroj svih tako izmijenjenih i međusobno povezanih struktura atoma daje elektronsku strukturu molekule.

#### Klasični pristup elektronskoj strukturi

Uočavanjem pravilnosti u broju kemijskih veza koje atome nekog elementa povezuju s atomima drugih elemenata, uveden je sredinom XIX stoljeća pojam valentnosti (valencije). *Valentnost* atoma nekog elementa mjerila se brojem vodikovih atoma koji se mogu s njim vezati, a odgovarala je broju kemijskih veza koje taj atom može tvoriti. Vodik je odabran kao usporedbeni jedinka, jer se smatralo da njegov atom nikad ne veže istodobno više od jednog atoma nekog drugog elementa. Tako je npr. fluoru pridijeljena valentnost 1, kisiku 2, dušiku 3 i ugljiku 4. Iako je valentnost definirana prema vodiku, ona je prenosivo svojstvo, pa će dvovalentni atom vezati ne samo dva vodikova atoma već i neka druga dva jednovalentna atoma, ili jedan dvovalentni atom itd. To ujedno omogućuje da se odredi valentnost atoma koji izravno ne tvori veze s vodikovim atomima. Pokazalo se da atomi nekih elemenata mogu imati i više od jedne valentnosti, odnosno da u različitim molekulama pokazuju različitu valentnost. Dapače, ponekad istovrsni atomi unutar iste molekule imaju različite valentnosti.

Pojam valentnosti bio je temelj za predodžbu o načinima međusobnog povezivanja atoma u molekuli, tj. o *kemijskim vezama*. Tradicionalno se razlikuju tri glavne vrste kemijskih veza: kovalentna, ionska i metalna veza.

**Kovalentna veza** nastaje ako dva atoma dijele par elektrona, tzv. *elektronski par*. Tako, npr., atom fluora sadrži u valentnoj ljusci 7 elektrona. Ako se atomska jezgra i elektroni unutrašnjih ljusaka predstavljaju kemijskim simbolom promatranog elementa, a valentni elektroni točkicama ili križićima, tvorba fluorove molekule,  $\text{F}_2$ , može se predstaviti kao



Elektronski par  $\times$  povezuje dva fluorova atoma, a nastao je

ravnopravnim sudjelovanjem po jednog elektrona sa svakog fluorova atoma i predstavlja jednostruku kovalentnu vezu. Smatra li se da taj elektronski par zajednički posjeduju oba atoma, to u molekuli fluora svaki atom ima prividno 8 valentnih elektrona. Tako je i s nastankom molekule ugljik-dioksida,  $\text{CO}_2$ . U toj molekuli ugljikov atom sa svakim kisikovim atomom dijeli po 4 elektrona, pa je to dvostruka kovalentna veza:



Težnja atoma u molekuli da diobom zajedničkih elektrona dobije osam valentnih elektrona poznata je kao pravilo okteta i prvi ga je uočio G. N. Lewis (američki kemičar, 1875—1946). To se pravilo može shvatiti kao nastojanje atoma da potpuno popuni valentnu ljusku i da postigne tzv. zatvorenu ljusku što je ima atom plemenitog plina koji mu je u periodskom sustavu najbliži. Tako će, npr., vodikov atom u molekuli vode,  $\text{H}_2\text{O}$ , steći dva elektrona, slično kao njemu najbliži plemeniti plin helij:

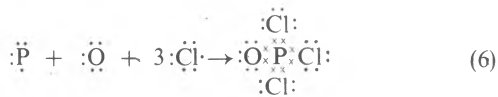


Ako se zajednički elektronski parovi označe crticom, a izostave se simboli za preostale valentne elektrone, dobivaju se klasične strukturne formule molekula koje osim broja i vrsta atoma pokazuju i kemijske veze među njima:



O sposobnosti nekog atoma da jače ili slabije privlači elektrone ovisi hoće li dva povezana atoma ravnopravno dijeliti elektronski par. Ta se sposobnost izražava *elektronegativnošću*, koja je u prvoj aproksimaciji proporcionalna energiji ionizacije tog atoma. Elektronegativnost atoma pojedinih elemenata povećava se u periodskom sustavu slijeva nadesno i odozgo prema dolje. Dva atoma približno iste elektronegativnosti ravnopravno će dijeliti elektronski par i veza među njima bit će *nepolarna*. Međutim, ako se atomi u elektronegativnosti razlikuju, dioba elektronskog para neće biti ravnopravna. Jedan će atom poprimiti djelomični pozitivni, a drugi djelomični negativni naboj, pa će veza među njima biti polarna. Polarnost veze je, dakle, funkcija razlike u elektronegativnosti atoma koji je tvore.

Ponekad oba elektrona u elektronskom paru potječu s istog atoma. Taj se oblik kovalentne veze naziva *koordinacijskom vezom*. U primjeru nastajanja molekule fosforil-triklorida



oba elektrona u vezi između atoma kisika i fosfora potječu od fosforova atoma. Umjesto crticom u strukturnim se formulama koordinacijska veza često označuje strelicom.

S razvojem kemije, da bi se zamijenila valentnost, došlo se do pojma *oksidacijskog broja*, koji je bolje opisivao broj elektrona koje će pojedini atom dati u kemijsku vezu. Oksidacijski je broj također empirijska veličina, a odgovara naboju što bi ga imao atom u molekuli kad bi se elektronski parovi u potpunosti pripisali elektronegativnijim atomima. Zbroj oksidacijskih brojeva mora biti jednak naboju, odnosno jednak nuli za neutralnu molekulu.

**Ionska veza** nastaje kada je razlika elektronegativnosti dvaju atoma toliko velika da dioba zajedničkog elektronskog para nije moguća, već jedan atom prisvoji elektron drugog atoma. Pri tom oba atoma prijedju u nabijene čestice, *ione*. Takav ionski par ima suprotne naboje i privlačna je veza među njima elektrostatička. Gubitak i stjecanje elektrona većinom je, također, u skladu s pravilom okteta. Tako, npr., pri nastajanju litij-fluorida,  $\text{LiF}$ , litijev atom poprima elektronsku konfiguraciju helija, a fluorov atom elektronsku konfiguraciju neona:



Dok u kovalentnoj vezi elektronski par veže samo ona dva atoma koji ga dijele, svaki pozitivno nabijeni ion (kation) privlačit će sve negativno nabijene ione (anione) i obrnuto. Takvo privlačenje u ionskim spojevima stvara vrlo uređene ionske kristalne rešetke u čvrstom stanju (v. *Čvrsto stanje*, TE 3, str. 128). S druge strane, molekule nastale povezivanjem atoma ionskom vezom lako se raspadnu na ione (disociraju), osobito pod utjecajem drugih polarnih molekula kao što je, npr., voda. To objašnjuje vrlo dobru topljivost ionskih spojeva u polarnim otapalima (v. *Otopine*).

U spojevima se rijetko susreće čista kovalentna ili čista ionska veza. Ako atomi koji se vežu nisu identični, zbog razlike u njihovoj elektronegativnosti veza će među njima (iako, npr., u prvom redu kovalentna) imati djelomično i ionski karakter (i obratno). Dapače, kvantnokemijska teorija pokazuje da je razlika između kovalentne i ionske veze samo formalna i da obje nastaju istim mehanizmom.

**Metalna veza** karakterističnija je za metale u čvrstom stanju, a manje za slobodne molekule. Kristalna rešetka metala sastoji se od niza pravilno raspoređenih iona, a na okupu ih drži tzv. zajednički elektronski plin kojim su opkoljeni. Taj elektronski plin potječe od valentnih, relativno slobodnih elektrona svih prisutnih metalnih atoma. Tako se mogu objasniti dobra električna i toplinska vodljivost, te magnetska i mehanička svojstva metala, dok je pravi uvid u prirodu kemijske veze u kristalnim rešetkama metala dala tek kvantnokemijska teorija.

#### Kvantnokemijski pristup elektronskoj strukturi

Pomoću pravila okteta te na temelju modela različitih tipova kemijskih veza klasična je kemija uspješno objasnila tvorbu većine molekula. Unatoč tome neki su problemi ostali nerazjašnjeni. Molekule dušik-monoksida, NO, i dušik-dioksida, NO<sub>2</sub>, imaju, npr., neparan broj elektrona. Postoje i molekule koje imaju prividno previše veza, kao sumpor-heksafluorid, SF<sub>6</sub>, zatim molekule koje uopće ne bi smjele postojati jer sadrže atome plemenitih plinova, kao ksenon-tetrafluorid, XeF<sub>4</sub>, ili molekule koje prividno imaju manjak elektrona, kao diboran, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Da bi se spasio klasični pristup, takve su se molekule nastojale objasniti postavkom da se valentna ljuska daje povećati tako da sadrži više elektrona nego najbliži plemeniti plin. Međutim, klasični pristup ne može objasniti ili predvidjeti niz drugih svojstava molekula koja očito proizlaze iz elektronske strukture (npr. dipolni moment, prostorni raspored atoma, magnetska svojstva molekula itd.). Pravi je odgovor na ta pitanja pronađen tek u kvantnokemijskom pristupu. Razvoj kvantne mehanike u prvoj polovici našeg stoljeća omogućio je kemiji bolji i dublji uvid u prirodu kemijskih veza (v. *Mehanika, kvantna*). U kvantnoj kemiji elektronska struktura molekule, odnosno prostorno-vremenski i energijski raspored svih elektrona u molekuli opisuje se *valnom funkcijom*. Obično se promatraju tzv. stacionarna stanja, tj. stanja u kojima se energija ne mijenja s vremenom.

U načelu su rješenja za mnoge probleme u kemiji, uključujući i predviđanje strukture molekula, sadržana u diferencijalnoj jednadžbi

$$\sum_{j=1}^r \frac{1}{(M_n)_j} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_j^2} \right) + \sum_{i=1}^s \frac{1}{(m_e)_i} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_i^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \Psi = 0, \quad (8)$$

što je temeljna jednadžba kvantne mehanike i koja se vrlo često naziva *Schrödingerovom jednadžbom*, prema austrijskom fizičaru E. Schrödingeru (1887—1961). To je potpuna prostorna valna jednadžba za molekulu koja se sastoji od  $r$  jezgara i  $s$  elektrona. Simboli u njoj znače sljedeće:  $\Psi$  je *ukupna prostorna valna funkcija* koja ovisi o prostornim koordinatama jezgara i elektrona,  $(M_n)_j$  je masa (mirovanja)  $j$ -te jezgre,  $m_e$  je masa (mirovanja) elektrona ( $m_e = 9,107 \cdot 10^{-31}$  kg),  $h$  je Planckova konstanta (prema njemačkom fizičaru M. Plancku, 1858—1947),

koja je jedna od temeljnih konstanti svemira ( $h = 6,62620 \cdot 10^{-34}$  Js), a  $E$  i  $V$  su totalna i potencijalna energija (molekularnog) sustava. Uobičajen je i skraćeni način pisanja jednadžbe (8)

$$\hat{H} \Psi = E \Psi, \quad (9)$$

gdje je  $\hat{H}$  energijski operator nazvan *hamiltonijan* (prema irskom matematičaru W. R. Hamiltonu, 1805—1865). Hamiltonijan je najvažniji operator (operator je propis prema kojemu se neka funkcija povezuje s nekom drugom funkcijom) u valnoj mehanici, a ima sljedeći oblik:

$$\hat{H} = - \sum_{j=1}^r \frac{h^2}{8\pi^2 (M_n)_j} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \right) - \sum_{i=1}^s \frac{h^2}{8\pi^2 (m_e)_i} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + V. \quad (10)$$

Prva dva člana hamiltonijana predstavljaju doprinose kinetičkoj energiji sustava, a potencijalna energija ima sljedeću finu strukturu:

$$V = \left( \sum_{i,i'} \frac{e^2}{r_{ii'}} + \sum_{j,j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} \right) \frac{1}{4\pi\epsilon_0}, \quad (11)$$

gdje je  $Z_j$  atomski broj  $j$ -te jezgre,  $e$  je elementarni naboj ( $e \approx 1,60219 \cdot 10^{-19}$  C),  $\epsilon_0$  permitivnost vakuuma, a  $r_{ii'}$ ,  $r_{jj'}$  i  $r_{ij}$  međusobne su udaljenosti dvaju elektrona, dviju jezgara te elektrona i jezgre.

Jednadžba (8) vrlo je složena i ne može se izravno primijeniti na molekule. Ona se rješava aproksimativno. Potpuna molekularna valna funkcija može se raščlaniti na nezavisne valne funkcije za pojedina molekularna gibanja

$$\Psi = \psi_t \psi_r \psi_v \psi_e, \quad (12)$$

gdje su  $\psi_t$ ,  $\psi_r$ ,  $\psi_v$  i  $\psi_e$  redom translacijska, rotacijska, vibracijska i elektronska valna funkcija. Ako vrijedi aproksimacija (12), tada će energijski doprinosi pojedinih molekularnih gibanja biti aditivni

$$E = E_t + E_r + E_v + E_e, \quad (13)$$

gdje su  $E_t$ ,  $E_r$ ,  $E_v$  i  $E_e$  energija translacija, rotacija, vibracija te elektronska energija. Prvo se odvoji translacijska valna funkcija, jer su translacijski stupnjevi slobode posve neovisni o ostalima. Nakon odvajanja translacija jednadžba (8) može se razložiti na dvije jednadžbe. Jedna od njih opisuje gibanje pojedinog elektrona u potencijalnom polju jezgara fiksnog položaja i u potencijalnom polju ostalih elektrona

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (14)$$

gdje je  $\Psi_e$  ukupna elektronska valna funkcija,  $E_e$  ukupna elektronska energija molekule, a  $\hat{H}_e$  je hamiltonijan elektronskog sustava. Taj je hamiltonijan složen od dijelova koji opisuju kinetičku energiju elektrona

$$- \sum_{i=1}^s \frac{h^2}{8\pi^2 (m_e)_i} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right), \quad (15)$$

privlačenje jezgara i elektrona

$$- \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (16)$$

i međusobno odbijanje elektrona

$$\sum_{i,i'} \frac{e^2}{r_{ii'}} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0}. \quad (17)$$

Druga jednadžba opisuje gibanje jezgara

$$[\hat{H}_n + E_e] \chi_{ne} = E \chi_{ne}, \quad (18)$$

gdje simboli imaju sljedeće značenje:  $\chi_{ne}$  su nuklearne valne funkcije,  $\hat{H}_n$  je hamiltonijan nuklearnog sustava koji opisuju

kinetičku energiju

$$-\sum_{j=1}^r \frac{h^2}{8\pi^2(M_{n_j})} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \right) \quad (19)$$

i međusobno odbijanje jezgara

$$\sum_{jj'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0}, \quad (20)$$

$E$  je ukupna energija molekule, a  $E_e$  je, kao i u relaciji (14), elektronska energija molekule u ravnotežnoj konfiguraciji. Jednadžba (18) može se rastaviti u dvije jednadžbe: u rotacijsku valnu jednadžbu, koja predstavlja rotacijsko gibanje, i u vibracijsku valnu jednadžbu, koja predstavlja vibracijsko titranje atoma u molekuli. Molekula sastavljena od  $N$  atoma ima u općem slučaju  $3N-6$  nezavisnih ili osnovnih vibracija. Ako je molekula linearna, tada ima  $3N-5$  takvih vibracija. Tako npr. troatomna nelinearna molekula  $H_2O$  ima ukupno 9 stupnjeva slobode, i to tri translacijska, tri rotacijska i tri vibracijska. Tri vibracijska stupnja slobode molekule  $H_2O$  jesu: simetrično i asimetrično istezanje veza O—H i promjena kuta između tih veza. Dvoatomna linearna molekula  $N_2$  ima ukupno 6 stupnjeva slobode: tri translacijska, dva rotacijska i jedan vibracijski, a taj je istezanje veze N—N.

Mogućnost rastavljanja relacije (8) na jednadžbe (14) i (18) rezultat je *Born-Oppenheimerove aproksimacije*, koju su 1927. godine postavili njemački fizičar M. Born (1882—1970) i američki fizičar J. R. Oppenheimer. Aproksimacija Borna i Oppenheimera temelji se na činjenici da su elektroni mnogo lakši od jezgara, pa se prema tome i mnogo brže kreću, tako da se može uzeti kao prilično dobar opis da elektroni osjećaju položaje, ali ne osjećaju impulse jezgara, te se mogu odvojeno promatrati.

Jednadžbu (14), koja je važna za kemiju, također nije moguće točno riješiti, osim za vodikov atom kao najjednostavniji primjer. Uzrok tome su numeričke teškoće s članovima elektronskog hamiltonijana koji označuju međusobno odbijanje elektrona (dvoelektronski članovi). Zbog nemogućnosti točnog rješavanja valne jednadžbe (14) za sustave s više elektrona (više-elektronski atomi i molekule), razvile su se metode za njeno približno rješavanje. Postoje dvije približne metode koje se ravnopravno upotrebljavaju za predviđanje elektronske strukture molekula. To su *metoda valentnih struktura* i *metoda molekularnih orbitala*.

Metodu valentnih struktura utemeljili su 1927. godine njemački fizičari W. Heitler (1904—) i F. W. London (1900—1954), a njenu su razvoju pridonijeli američki fizičar J. C. Slater (1901—1976) i američki kemičar L. C. Pauling (1901—). Za uvođenje i razvoj metode molekularnih orbitala zaslužni su njemački fizičar F. Hund (1896—), američki kemičar R. S. Mulliken (1896—), njemački fizičar E. Hückel (1896—1980) i engleski teorijski kemičari J. E. Lennard-Jones i C. A. Coulson (1910—1974).

Povijesno je metoda valentnih struktura prva uvedena u kemiju, ali se metoda molekularnih orbitala znatno više upotrebljava, jer je numerički jednostavnija. Međutim, važno je napomenuti da se u većini postignutih rezultata obje metode slažu, iako su ti rezultati dobiveni vrlo različitim putovima.

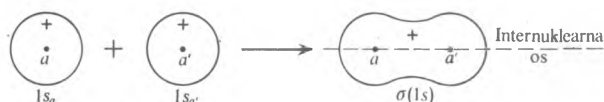
**Metoda molekularnih orbitala.** U metodi molekularnih orbitala pretpostavlja se da elektron u molekuli okupira *molekularnu orbitalu*, koja predstavlja prostornu jednoelektronsku funkciju što se proteže oko svih jezgara u molekuli. Molekularna orbitala sadrži eksplicitno samo prostorne koordinate elektrona koji se u njoj nalazi. Pojedinu molekularnu orbitalu mogu popuniti prema *Paulijevu načelu zabrane* (koje je 1925. godine postavio švicarski fizičar W. Pauli, 1900—1958) najviše dva elektrona koji se razlikuju po orijentaciji spina. Bitna je razlika između atomske orbitale, AO, i molekularne orbitale, MO, u tome što je elektron u atomskoj orbitali pod utjecajem potencijalnog polja jedne jezgre, dok je u molekularnoj orbitali pod utjecajem potencijalnog polja svih jezgara u molekuli. Kada se elektron nađe u blizini pojedine jezgre u molekuli, tada utjecaj potencijalnog polja te jezgre postaje dominantan. Stoga se razumno očekuje da će molekularna orbitala u blizini pojedine jezgre biti vrlo slična odgovarajućoj atomskoj orbitali. To je i temelj ideje da se molekularna orbitala može približno konstruirati pomoću orbitala atoma od

kojih je pojedina molekula složena. Lennard-Jones je 1929. godine predložio takav način slaganja molekularnih orbitala, a ime *aproksimacija LKAO* (linearna kombinacija atomskih orbitala) dao je 1935. godine Mulliken. Aproksimacija LKAO pokazala se kao najpogodniji i najlakši način približnog konstruiranja molekularnih orbitala. Matematički se aproksimacija LKAO formulira ovako:

$$\Psi_i = \sum_{r=1}^N c_{ir} \Phi_r, \quad (21)$$

gdje je  $\Psi_i$   $i$ -ta molekularna orbitala,  $\Phi_r$  su atomske orbitale koje pripadaju atomima u danoj molekuli,  $c_{ir}$  koeficijenti linearnog razvoja, a zbroj ide preko svih atomskih orbitala.

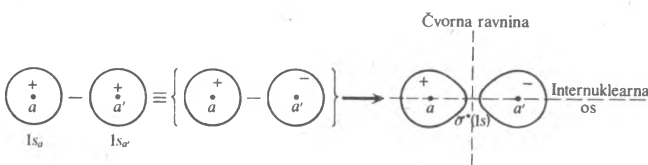
Primjena metode molekularnih orbitala može se ilustrirati na molekuli vodika,  $H_2$ . Vodikova se molekula sastoji od dva atoma vodika, od kojih svaki ima u temeljnom stanju po jedan elektron u orbitali  $1s$ . Molekularne se orbitale  $H_2$  generiraju tako da se dvije atomske orbitale  $1s$  sastavljaju zbrajanjem ili oduzimanjem. Ako se zbroje,  $1s_a + 1s_{a'}$ , dobije se molekularna orbitala prikazana konturnim dijagramom (sl. 1).



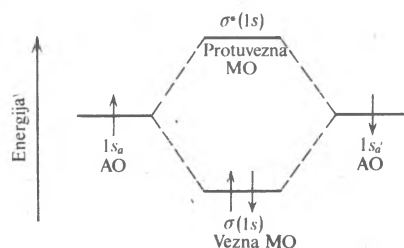
Sl. 1. Zbrajanje dviju atomskih orbitala  $1s$

Takva se orbitala zove  $\sigma$  (sigma) i karakterizira je to što je simetrična s obzirom na internuklearnu os, a  $(1s)$  označuje da je nastala kombiniranjem atomskih orbitala  $1s$ . Drugim se riječima može kazati da je odlika orbitala  $\sigma$  to što nemaju čvornu ravninu (čvorna ravnina je ravnina u kojoj je vrijednost valne funkcije nula) koja sadrži internuklearnu os. Takva se molekularna orbitala, koja nastaje zbrajanjem atomskih orbitala, naziva *veznom*, jer je u njoj povećana elektronska gustoća u području između atomskih jezgara, a energija koja pripada veznoj orbitali  $\sigma(1s)$  uvijek je niža od ukupne energije slobodnih atoma  $a$  i  $a'$ . Ako se pak oduzme  $1s_a$  od  $1s_{a'}$ , što je jednako zbrajanju dviju orbitala  $1s$  suprotna predznaka,  $1s_a + (-1s_{a'})$ , dobije se molekularna orbitala  $\sigma^*(1s)$  prikazana konturnim dijagramom (sl. 2). Ta se molekularna orbitala naziva *protuveznom* (prema konvenciji označena je zvjezdicom da bi se simbolički razlikovala od vezne orbitale), jer je u njoj elektronska gustoća između atomskih jezgara mnogo smanjena, a pripadna joj je energija uvijek viša od ukupne energije slobodnih atoma  $a$  i  $a'$ , pa ne doprinosi stabilnosti molekule.

Kombiniranjem dviju atomskih orbitala nastaju dvije molekularne orbitale: jedna vezna, a druga protuvezna (sl. 3). Takav način kombiniranja vrijedi i za druge vrste atomskih orbitala ( $p$ ,  $d$ ,  $f$ ), ali treba paziti na njihovu orijentaciju.



Sl. 2. Oduzimanje dviju atomskih orbitala  $1s$

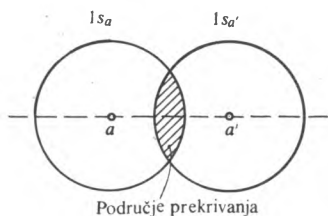


Sl. 3. Dijagram energijskih razina za veznu i protuveznu kombinaciju dviju atomskih orbitala  $1s$

Naime, atomske se orbitale mogu povoljno kombinirati, dajući molekularne orbitale, samo unutar određenih ograničenja. Važna ograničenja jesu: 1) energije atomskih orbitala koje sudjeluju u formiranju molekularnih orbitala dvoatomnih molekula moraju biti približno jednake. To u praksi znači da se u homonuklearnim molekulama tipa  $A_2$  neće moći kombinirati atomske orbitale  $1s$  i  $2s$ , kao ni atomske orbitale  $2s$  i  $3p$  itd., jer je među njima velika energijska razlika. Međutim, u heteronuklearnim dvoatomnim molekulama tipa  $AB$  do takva kombiniranja katkada može doći jer, već prema vrsti atoma koji tvore molekulu  $AB$ , energijska razlika između atomskih orbitala  $1s$  i  $2s$ , kao i između  $2s$  i  $3p$  itd., može biti mnogo manja nego u molekulama tipa  $A_2$ ; 2) atomske se orbitale moraju dosta prekrivati da bi pogodnim kombiniranjem formirale molekularne orbitale. Energija kovalentne veze usko je, zapravo, povezana (proporcionalna) sa stupnjem prekrivanja atomskih orbitala. Tako se, npr., dvije orbitale  $s$  ne mogu osobito uspješno prekrivati zbog svojega sfernog oblika (sl. 4). Matematički se to prikazuje ovako:

$$S_{aa'} = \int (1s_a) \cdot (1s_{a'}) dV, \quad (22)$$

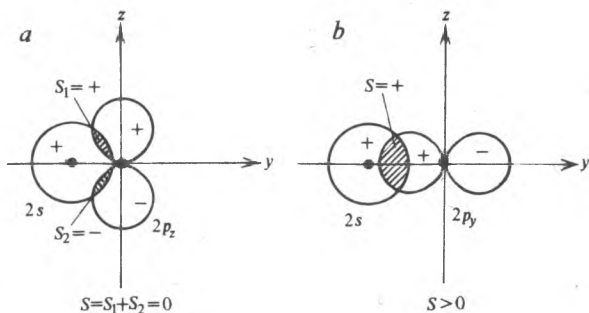
gdje  $S_{aa'}$  predstavlja skraćeno označivanje integrala prekrivanja (integrira se preko cijelog prostora), a  $dV$  je infinitesimalni dio prostora ( $dV = dx dy dz$ ). Budući da je vrijednost integrala prekrivanja za orbitale  $s$  malena, to su kemijske veze u kojima sudjeluju samo te orbitale relativno slabe. Mnogo je povoljnije prekrivanje između orbitala  $s$  i  $p$  ili orbitala  $p$  i  $p$ , ako su orbitale  $p$  povoljno usmjerene (sl. 5). Zato su i veze  $\sigma$  tipa



Sl. 4. Prekrivanje dviju orbitala  $s$



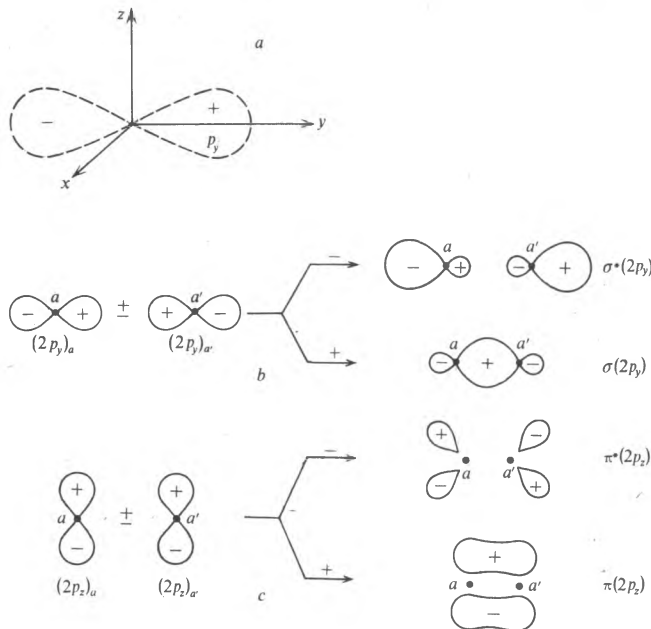
Sl. 5. Prekrivanje orbitala  $s$  i  $p$



Sl. 6. Dvije moguće kombinacije atomskih orbitala  $2s$  s orbitalama  $2p$ , od kojih je jedna nepovoljna (a) a druga povoljna (b)

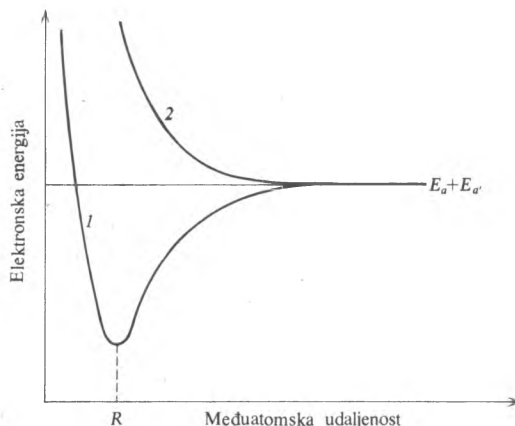
$s$ - $p$  i  $p$ - $p$  mnogo jače od veza tipa  $s$ - $s$ ; 3) atomske orbitale koje sudjeluju u tvorbi molekularnih orbitala prema aproksimaciji LKAO moraju imati jednaku simetriju s obzirom na molekularnu os. To znači da neke atomske orbitale iste energije, koje se naoko povoljno prekrivaju, ne mogu sudjelovati u tvorbi molekularnih orbitala ako je jedna simetrična, a druga antisimetrična s obzirom na molekularnu os. Tako npr. ako se molekularna os zamisli u smjeru koordinatne osi  $y$ , orbitala  $2s$  ne može se kombinirati s orbitalom  $2p_z$ , već jedino s orbitalom  $2p_y$  (sl. 6). U prvom se primjeru (a) pozitivni dio ( $S_1$ )

i negativni dio ( $S_2$ ) integrala prekrivanja ( $S = S_1 + S_2$ ) između orbitala  $2s$  i  $2p_z$  poništavaju dajući nulu za vrijednost ukupnog prekrivanja, pa zato atomske orbitale u toj kombinaciji ne mogu sudjelovati u tvorbi molekularne orbitale. Drugi je primjer (b) povoljno prekrivanje, koje vodi do formiranja molekularnih orbitala. Slično se može pokazati da se orbitala  $p_z$  nekog atoma ne može kombinirati s orbitalama  $p_x$  ili  $p_y$  drugog atoma, jer će vrijednost pripadnih integrala prekrivanja biti jednaka nuli. Izravno kombiniranje dviju atomskih orbitala  $p$ , koje leže u smjeru osi  $y$  u kartezijском pravokutnom koordinatnom sustavu, daje molekularne orbitale  $\sigma$ , a bočnim kombiniranjem nastaju molekularne orbitale  $\pi$  (sl. 7).



Sl. 7. Stvaranje molekularnih orbitala kombiniranjem atomskih orbitala  $p$ . a položaj orbitale  $p_y$  u kartezijском pravokutnom koordinatnom sustavu, b izravno kombiniranje dviju atomskih orbitala  $2p$ , c bočno kombiniranje dviju atomskih orbitala  $2p$

Elektronska energija dvoatomne homonuklearne molekule (npr.  $H_2$ ) funkcija je međuatomske udaljenosti (sl. 8). Krivulja 1 ima jasno označen minimum i odgovara formiranju vezne molekularne orbitale. Međuatomska udaljenost  $R$  kod koje je elektronska energija minimalna odgovara ravnotežnoj duljini kemijske veze u dvoatomnoj homonuklearnoj molekuli, npr. u molekuli  $H-H$ . (Poljski fizičar W. Kofoš i američko-nizozemski fizičar C. C. J. Roothaan 1960. godine vrlo su točno izračunali ravnotežnu međuatomsku udaljenost za mole-

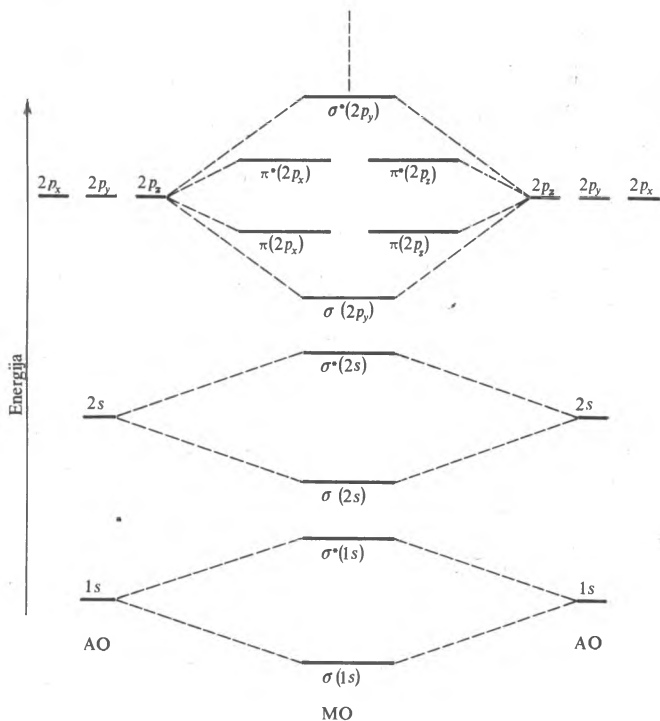


Sl. 8. Ovisnost elektronske energije o međuatomskoj udaljenosti u dvoatomnoj molekuli.  $R$  ravnotežna međuatomska udaljenost,  $E_a$  i  $E_b$  elektronske energije individualnih atoma. Krivulja 1 odgovara veznoj, a krivulja 2 protuveznoj molekularnoj orbitali

kulu vodika,  $0,741 \cdot 10^{-10}$  m, i pripadnu ukupnu energiju, 4,7467 eV, koja se slaže s eksperimentalno određenom energijom disocijacije molekule vodika,  $(4,7466 \pm 0,0007)$  eV. Krivulja 2 na sl. 8 nema minimuma (jer je za svaku međuatomske udaljenost elektronska energija  $H_2$  veća ili jednaka zbroju energija individualnih atoma) i odgovara protuveznoj molekularnoj orbitali. Iz tog razmatranja proizlazi da je elektronska energija potencijal koji drži atomske jezgre u ravnotežnom položaju. To je ujedno i odgovor na pitanje zašto neka dva atoma (npr.  $H + H$ ) tvore stabilnu molekulu ( $H_2$ ), dok neka druga dva atoma (npr.  $He + He$ ) neće tvoriti pripadnu molekulu ( $He_2$ ). U prvom je primjeru  $E_c(H_2) < E_a(H) + E_a(H)$ , a u drugom je  $E_c(He_2) > E_a(He) + E_a(He)$ .

**Homonuklearne dvoatomne molekule.** Energija molekularne orbitale ovisi o vrsti i energiji atomskih orbitala od kojih je izgrađena i o uspješnosti njihova prekrivanja. Npr. molekularna orbitala  $\sigma(1s)$  ima mnogo nižu energiju od  $\sigma(2s)$ , jednostavno zato što atomske orbitale  $1s$ , od kojih je molekularna orbitala  $\sigma(1s)$  nastala, imaju nižu energiju od orbitala  $2s$ . Slično je molekularna orbitala  $\sigma(2s)$  energijski niža od  $\sigma(2p)$ , jer su atomske orbitale  $2s$  niže energije od orbitala  $2p$  (v. *Kemija*, TE 7, str. 1; v. *Kemijski elementi*, TE 7, str. 50). Izravno prekrivanje dviju orbitala  $p$  veće je od bočnoga, pa je razdvajanje veznih  $\sigma(2p)$  i protuveznih  $\sigma^*(2p)$  veće od razdvajanja orbitala  $\pi(2p)$  i  $\pi^*(2p)$ . Na temelju toga i ranijeg razmatranja može se konstruirati molekularno-orbitalni energijski dijagram za homonuklearne dvoatomne molekule (sl. 9). Osim dijagramskog prikaza može se redoslijed energija molekularnih orbitala za homonuklearne dvoatomne molekule skraćeno predložiti i ovako:

$$\begin{aligned} \sigma(1s) < \sigma^*(1s) < \sigma(2s) < \sigma^*(2s) < \sigma(2p_y) < \pi(2p_x) = \\ &= \pi(2p_z) < \pi^*(2p_x) = \pi^*(2p_z) < \sigma^*(2p_y) \dots \end{aligned} \quad (23)$$



Sl. 9. Molekularno-orbitalni energijski dijagram za homonuklearne dvoatomne molekule. AO atomske orbitale, MO molekularne orbitale

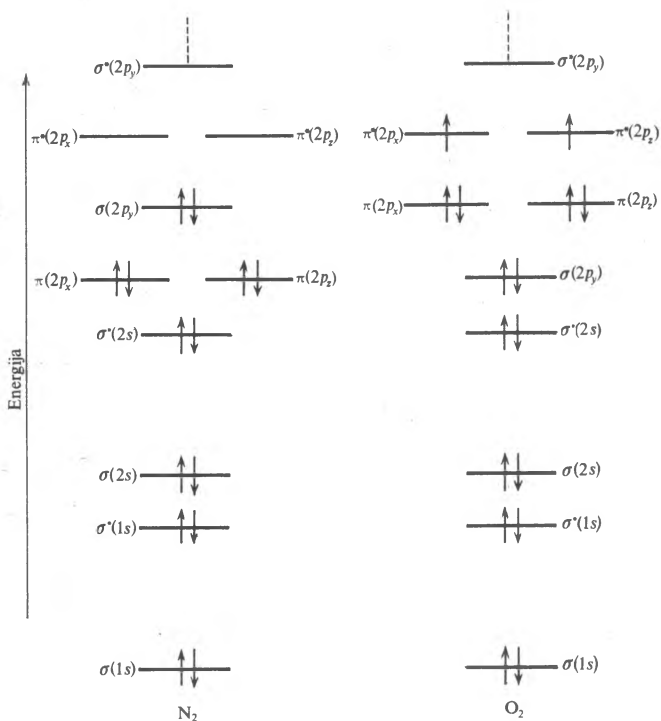
Atomske orbitale  $2s$  i  $2p$  ne razlikuju se toliko po energiji da se mogu tretirati kao da su međusobno potpuno neovisne. Ako između orbitala  $2s_a$  i  $2p_a$  postoji određena interakcija, promijenit će se navedeni energijski redoslijed molekularnih orbitala. Veća interakcija između  $2s_a$  i  $2p_{ya}$  snizit će energiju orbitala  $\sigma(2s)$  i  $\sigma^*(2s)$ , a povisit će energiju orbitala  $\sigma(2p_y)$  i  $\sigma^*(2p_y)$ , pa će orbitala  $\sigma(2p_y)$  biti po energiji veća od

orbitala  $\pi(2p_x)$  i  $\pi(2p_z)$ . Tada će energijski redoslijed molekularnih orbitala biti sljedeći:

$$\begin{aligned} \sigma(1s) < \sigma^*(1s) < \sigma(2s) < \sigma^*(2s) < \pi(2p_x) = \\ &= \pi(2p_z) < \sigma(2p_y) < \pi^*(2p_x) = \pi^*(2p_z) < \sigma^*(2p_y) \dots \end{aligned} \quad (24)$$

Taj redoslijed, potvrđen spektroskopskim mjerenjima, vrijedi za sve homonuklearne dvoatomne molekule sastavljene od atoma druge periode (i za  $H_2$ ), osim za kisik,  $O_2$ , i fluor,  $F_2$ , za koje vrijedi shema (23).

Sheme (23) i (24) služe prilikom studija strukture dvoatomnih molekula. Tako se, npr., uzroci razlike između  $N_2$  i  $O_2$  lako uočavaju iz usporedbe njihovih molekularno-orbitalnih dijagrama (sl. 10). Molekula dušika ima 14 elektrona, od kojih zadnja dva popunjavaju veznu molekularnu orbitalu  $\sigma(2p_y)$ .



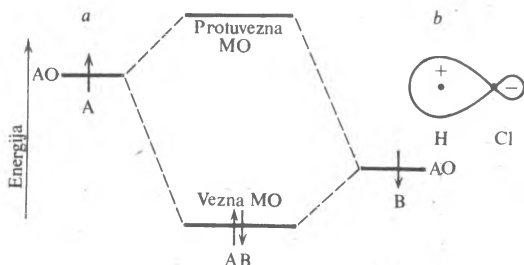
Sl. 10. Molekularno-orbitalni dijagrami molekule dušika ( $N_2$ ) i kisika ( $O_2$ )

Gubitak elektrona iz vezne molekularne orbitale slabi i produljuje vezu. Teorijska su predviđanja u skladu s eksperimentalnim rezultatima. Molekula dušika nalazi se u singuletnom temeljnom stanju, a disocijacijska energija (energija potrebna da se dvoatomna molekula raspadne na slobodne atome) neutralne molekule (9,76 eV) veća je od one za pozitivni ion  $N_2^+$  (8,73 eV). Veza u  $N_2$  ( $1,09 \cdot 10^{-10}$  m) kraća je od one u  $N_2^+$  ( $1,12 \cdot 10^{-10}$  m). U molekularnim orbitalama  $\pi(2p_x)$ ,  $\pi(2p_z)$  i  $\sigma(2p_y)$ , koje su sve vezne, nalazi se šest elektrona koji sudjeluju u tvorbi veze u  $N_2$ . Oni služe za tvorbu trostruke veze, koja se jednostavno označuje kao  $N \equiv N$ , te odgovara klasičnoj predodžbi, ali se sastoji od jedne veze  $\sigma$  i dviju veza  $\pi$ .

Molekula kisika ima 16 elektrona, od kojih zadnja dva paralelnog spina popunjavaju (prema Hundovu pravilu) protuvezne molekularne orbitale  $\pi^*(2p_x)$  i  $\pi^*(2p_z)$ . Eksperimentalna je činjenica da je kisik u tripletnom temeljnom stanju. Nespareni elektroni u  $\pi^*(2p_x)$  i  $\pi^*(2p_z)$  uzrok su paramagnetizmu molekule  $O_2$ , i to objašnjenje jedan je od najranijih uspjeha teorije molekularnih orbitala (Lennard-Jones, 1929), a drugačije se paramagnetizam takve jednostavne molekule kao što je  $O_2$  nije dao objasniti. (Američki je kemičar G. W. Wheland nešto kasnije došao do istog rezultata pomoću teorije valentnih struktura.) Gubitak elektrona iz protuvezne molekularne orbitale vodi stabilizaciji molekule i očvršćivanju veze. To je potvrđeno i eksperimentima: energija disocijacije  $O_2$  (5,08 eV) niža je od one za  $O_2^+$  (6,48 eV), a veza u  $O_2$  ( $1,21 \cdot 10^{-10}$  m) dulja je od one u  $O_2^+$  ( $1,12 \cdot 10^{-10}$  m).

Atom kisika ima šest valentnih elektrona (valentni su elektroni oni koji popunjavaju valentne atomske orbitale, a to su za kisik orbitale zadnje ljuske, tj.  $2s$  i  $2p$ ), koji u kombinaciji s elektronima drugog atoma kisika daju 12 valentnih elektrona, od kojih su 8 u veznim, a 4 u protuveznim molekularnim orbitalama. Odatle slijedi da četiri elektrona sudjeluju u formiranju dviju kovalentnih veza u molekuli kisika, što odgovara klasičnoj predodžbi. (Broj kovalentnih veza u dvoatomnim molekulama jednak je polovici razlike broja elektrona u veznim i protuveznim orbitalama.) Dvostruka veza u molekuli kisika,  $O=O$ , slabija je i dulja od veze  $N_2$ . Pomoću molekularno-orbitalnog dijagrama (sl. 9) može se lako odrediti elektronska konfiguracija dvoatomnih molekula prema načelu izgradnje.

**Heteronuklearne dvoatomne molekule.** Tipična shema za veznu i protuveznu kombinaciju dviju nespecificiranih orbitala atoma A i B, koji tvore heteronuklearnu dvoatomnu molekulu tipa AB, a kojima su energijske razine najčešće dosta različite, prikazana je na sl. 11a. Takva shema odgovara, npr., molekularno-orbitalnom dijagramu za klorovodik, HCl. Naime, u formiranju veze  $\sigma$  u molekuli HCl sudjeluju samo klorovi elektroni  $3p$ , koji se jedino mogu kombinirati s vodikovim elektronom  $1s$ , jer elektroni unutrašnjih ljusaka klora imaju preniske energije. Budući da se vodikove orbitale  $1s$  ne mogu slagati s orbitalama klora  $3p_x$  i  $3p_z$ , jer je zbog njihove nepovoljne orijentacije integral prekrivanja jednak nuli, to jedina moguća povoljna kombinacija nastaje između orbitala  $1s(H)$  i  $3p_y(Cl)$ . Na sl. 11a energijska razina A odgovara vodikovoj atomskoj orbitali  $1s$ , a razina B odgovara energiji atomske orbitale  $3p_y$  klora. Molekularna orbitala, koja nastaje veznom kombinacijom  $1s(H) + 3p_y(Cl)$ , neće biti simetrična (sl. 11b).



Sl. 11. Tvorba heteronuklearne dvoatomne molekule. a) molekularno-orbitalni energijski dijagram, b) oblik molekularne orbitale (za klorovodik) nastale veznom kombinacijom vodikove atomske orbitale  $1s$  i klorove atomske orbitale  $3p_y$ ; MO molekularna orbitala, AO atomska orbitala

Asimetrični je oblik molekularne orbitale upravo rezultat razlike u energiji između konstituirajućih atomskih orbitala. Energija je molekularne orbitale bliska energiji klorove atomske orbitale  $3p_y$ , pa će i njen oblik biti sličniji obliku te atomske orbitale. Takav oblik molekularne orbitale pokazuje da će veza H—Cl biti polarna, što je i eksperimentalno utvrđeno. Na temelju tih razmatranja proizlazi da molekula HCl ima sljedeću elektronsku konfiguraciju:

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^2 (2p_y)^2 (2p_z)^2 (3s)^2 (3p_x)^2 (3p_z)^2 \sigma^2 (1s, 3p_y). \quad (25)$$

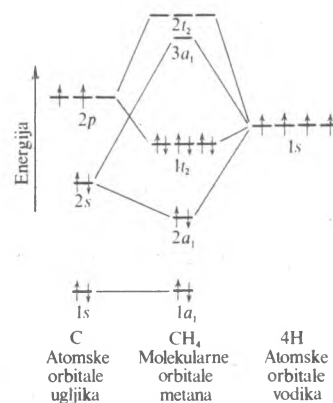
U (heteronuklearnim) dvoatomnim molekulama elektroni mogu okupirati četiri tipa orbitala: orbitale unutrašnje ljuske, vezne, nevezne i protuvezne orbitale valentne ljuske. Za klorovodik lokalne unutrašnje ljuske jesu  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  i  $2p_z$ . One su lokalizirane oko jezgre klora i ne utječu mnogo na svojstva molekule. Njima je dosta slična valentna orbitala  $3s$ , koja je također lokalizirana oko jezgre klora. Orbitale  $3p_x$  i  $3p_z$  također su lokalizirane oko jezgre klora, ali su malo polarizirane. One predstavljaju nevezne valentne orbitale. Po dva elektrona suprotnog spina u njima tvore dva usamljena elektronska para na kloru u molekuli klorovodika. Konačno, postoji vezna orbitala  $\sigma$ . Tako je svih 18 elektrona klorovodika smješteno u pripadne orbitale.

Analogna slika dobije se i za molekule koje se klasično opisuju kao ionske. Međutim, zbog velikih razlika u energiji

atomskih orbitala dvaju atoma, molekularne orbitale odgovaraju gotovo nepromijenjenim atomskim orbitalama. Tako, npr., za razliku od molekule klorovodika, HCl, u molekuli natrij-klorida, NaCl, vezna orbitala gotovo potpuno odgovara orbitali  $3p_y$  klorova atoma, a protuvezna orbitala skoro potpuno odgovara orbitali  $3s$  natrijeva atoma, dok klorove orbitale  $3p_x$  i  $3p_z$  predstavljaju nevezne orbitale. Kako je pri tome vezna orbitala populirana sa dva elektrona, a protuvezna je prazna, proizlazi da su svi valentni elektroni lokalizirani na klorovu atomu. To upravo odgovara klasičnoj predodžbi o toj molekuli prema kojoj natrijev atom predaje svoj elektron klorovu atomu tvoreći Lewisov ionski par  $Na^+Cl^-$ .

Također se tako mogu teorijski izvoditi elektronske konfiguracije različitih dvoatomnih molekula. Zaključci koji se na temelju poznavanja elektronske konfiguracije mogu izvesti o stabilnosti molekule, o geometriji, o dipolnim momentima, o reaktivnosti itd., samo su kvalitativni. Metoda molekularnih orbitala samo u obliku nazvanom *ab initio SCF MO* može dati kvantitativne podatke o parametrima dvoatomnih molekula.

**Višeatomne molekule.** Metoda molekularnih orbitala može se relativno lako proširiti na višeatomne molekule. Opisivanje elektronske strukture većih molekula slijedi ista načela, ali je nešto složenije. Tako, npr., molekula metana,  $CH_4$ , ima ukupno 10 elektrona, koji se nalaze u 5 tzv. *kanonskih molekularnih orbitala* (sl. 12). Najnižu energiju ima orbitala koja se označuje sa  $1a_1$  (oznake potječu od matematičke teorije grupe točke i naznačuju simetrijske karakteristike orbitala, analogno oznakama za atomske i molekularne orbitale u dvoatomnim molekulama). Zbog energijske udaljenosti od ostalih orbitala odgovara orbitala  $1a_1$  gotovo potpuno ugljikovoj atomskoj orbitali  $1s$ , uz tek neznatnu primjesu ostalih orbitala. Popunjene molekularne orbitale  $2a_1$  i  $1t_2$  i prazne  $3a_1$  i  $2t_2$  mogu se opisati kao različite kombinacije ugljikovih atomskih orbitala  $2s$  i  $2p$  te četiriju vodikovih orbitala  $1s$ . Tako se, npr., orbitala  $2a_1$  opisuje kao vezna kombinacija ugljikove orbitale  $2s$  i vodikove orbitale  $1s$ , a orbitala  $3a_1$  kao njihova protuvezna kombinacija. No, opis tih orbitala može se racionalizirati i na drugi način, što dovodi do istog rezultata. Poznato je, naime, da su u molekuli metana veze ugljik—vodik tetraedarski raspoređene u prostoru, tj. vodikovi atomi smješteni su u uglovima tetraedra, a ugljikov atom u njegovu središtu. Atomske orbitale



Sl. 12. Molekularno-orbitalni energijski dijagram metana

$2s$  i  $2p$  mogu se prikazati u obliku hibrida  $sp^3$ , tj. od triju orbitala  $p$  i jedne orbitale  $s$  mogu se konstruirati četiri orbitale tipa  $sp^3$ , koje su usmjerene u uglove tetraedra i međusobno jednake energije (v. Atom, TE 1, str. 474). Kombiniranjem pojedine orbitale  $sp^3$  i vodikove orbitale  $1s$  može se dobiti opis tzv. *lokaliziranih molekularnih orbitala*. One su razdijeljene u dva skupa. Jedan od njih čine četiri orbitale  $\sigma$ , koje se opisuju kao vezna kombinacija pojedine hibridne orbitale  $sp^3$  i vodikove orbitale  $1s$ , te imaju nižu energiju. Drugi skup s višom energijom čine četiri orbitale  $\sigma^*$ , koje se opisuju kao njihova protuvezna kombinacija. Kanonska molekularna orbitala  $2a_1$  može se, dakle, opisati kao pozitivna kombinacija svih četiriju lokaliziranih orbitala  $\sigma$ .

ranih orbitala  $\sigma$  i imat će nešto nižu energiju od njih. Kanonska molekularna orbitala  $1t_2$  može se opisati pomoću takvih kombinacija orbitala  $\sigma$  u kojima se dvije pojavljuju s pozitivnim, a dvije s negativnim predznakom. Kako su sve tri takve orbitale opisane na isti način, njihova će energija biti međusobno jednaka i nešto viša od orbitale  $2a_1$ . Slično tome nepopunjene se orbitale  $3a_1$  i  $2t_2$  mogu opisati kombiniranjem lokaliziranih orbitala  $\sigma^*$ .

Dva elektrona, koji se nalaze u orbitali  $1a_1$ , s obzirom na njen gotovo atomski karakter, ne sudjeluju u vezi između atoma vodika i ugljika. Osam elektrona u orbitalama  $2a_1$  i  $1t_2$ , koje su opisane kao različite kombinacije veznih orbitala  $\sigma$ , daju pozitivan doprinos kemijskoj vezi i kvantnokemijska su predodžba četiriju jednostrukih kovalentnih veza u klasičnoj Lewisovoj slici molekule metana:



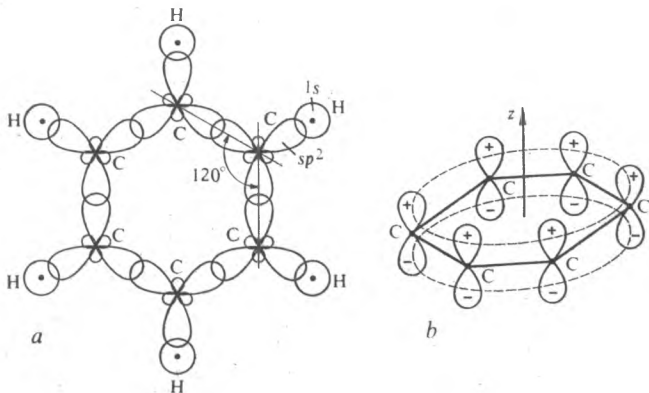
(26)

Osim usmjerenosti veza u uglove tetraedra, kvantnokemijska predodžba o molekuli metana može objasniti i druga opažanja, npr. apsorpciju ultraljubičastog svjetla valne duljine 145,5 nm, energiju ionizacije od 13 eV, itd.

Od posebnog su interesa za kemiju  $\pi$ -elektroni konjugiranih molekula. Tako je još 1931. godine E. Hückel predložio inačicu metode molekularnih orbitala (*Hückelova teorija*) koja vrijedi za konjugirane molekule i koja je već gotovo pola stoljeća neprekidno u upotrebi za predviđanje strukture i reaktivnosti konjugiranih molekula. Ona je također temelj iz kojeg se mogu izvesti druge strožije varijante metode molekularnih orbitala, koje se danas upotrebljavaju za višatomne molekule.

Lančaste konjugirane strukture karakterizira naizmjenično formalno redanje jednostrukih i dvostrukih veza, koje upravo zbog konjugacije nisu ni obične jednostruke veze, već nešto kraće, a ni obične dvostruke veze, već nešto dulje. Monocikličke konjugirane molekule također karakteriziraju formalno naizmjenične jednostruke i dvostruke veze. Međutim, zbog konjugacije u prstenu sve su veze jednake, iako se u nekim molekulama s mnogo ugljikovih atoma pojavljuje alternacija jednostrukih i dvostrukih veza. Konjugirane molekule su planarne strukture, koje se sastoje od lokaliziranih orbitala  $\sigma$  i delokaliziranih orbitala  $\pi$ . Upravo prisutnost delokaliziranih orbitala  $\pi$  u konjugiranim molekulama, bez obzira da li su lančaste ili cikličke strukture, znatno utječe na duljine veza u njima (koje su dulje od dvostrukih, a kraće od jednostrukih veza), na energiju veza i na reaktivnost molekula.

Pogodan primjer za opis veza u cikličkoj konjugiranoj molekuli jest benzen,  $C_6H_6$ . Benzen je planarna molekula, koja u svojoj molekularnoj ravnini ima šest C—H i šest C—C veza  $\sigma$ . Veze C—H sastoje se od ugljikovih hibridnih orbitala  $sp^2$



Sl. 13. Veze  $\sigma$  i veze  $\pi$  u molekuli benzena. a lokalizirane veze  $\sigma$ , b ugljikove atomske orbitale  $2p_z$  tvore delokalizirane veze  $\pi$

(o usmjerenosti kovalentne veze i hibridizaciji v. *Atom*, TE 1, str. 474) i vodikovih orbitala  $1s$ . Veze između ugljikovih atoma ( $\sigma$  veze C—C) sastoje se od ugljikovih hibrida  $sp^2$ . Kut između hibrida  $sp^2$  jest  $120^\circ$ . Prema tome takav bi kut trebao postojati između veza C—C unutar benzenskog prstena, pa bi kostur benzena trebao biti pravilan šesterokut (sl. 13). Postoje brojni dokazi da benzen ima strukturu pravilnog šesterokuta. Tako je, npr., kanadski fizičar bugarskog podrijetla B. P. Stoichëff 1954. godine odredio strukturu benzena iz rotacijskog Ramanova spektra i pokazao da je u benzenu duljina sviju veza C—C  $(1,397 \pm 0,001) \cdot 10^{-10}$  m, duljina veza C—H  $(1,084 \pm 0,006) \cdot 10^{-10}$  m, a da je kut između veza C—C  $120^\circ$ . Benzen ima 30 valentnih elektrona (6 ugljikovih atoma daje 24 elektrona, a 6 vodikovih atoma 6 elektrona), od kojih 24 sudjeluju u tvorbi 6 C—H i 6 C—C veza  $\sigma$ . Preostalih 6 elektrona mora biti delokalizirano preko  $\sigma$  kostura benzena, jer se jedino tada neće poremetiti pravilna građa molekule (sl. 13b).

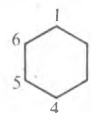
Delokalizacija elektrona  $\pi$  temeljna je karakteristika benzena i srodnih spojeva s policikličkim konjugiranim molekulama kao što su naftalen, antracen, fenantren, piren itd. Ti su spojevi nazvani *aromatičkim* (v. *Aromatski ugljikovodici*, TE 1, str. 418).

Budući da svojstva konjugiranih molekula najviše ovise o elektronima  $\pi$ , Hückel je učinio vrlo važan korak u primjeni metode molekularnih orbitala u vrijeme prije pojave elektroničkih računala: svoju je teoriju temeljio jedino na elektronima  $\pi$ , zanemarišći elektrone  $\sigma$  uz pretpostavku da nema interakcije između elektrona  $\sigma$  i  $\pi$ :

$$\int \Psi_\sigma \Psi_\pi dV = 0, \quad (27)$$

gdje su  $\Psi_\sigma$  i  $\Psi_\pi$  valne funkcije koje opisuju elektrone  $\sigma$  i  $\pi$ . Hückelova teorija bit će ilustrirana na primjeru benzena. Njena se primjena sastoji od sljedećeg:

1) Numeriranje atoma u molekuli. Teorija ne ovisi, naravno, o tome kako su numerirani atomi, pa je numeriranje potpuno proizvoljno, ali ga se valja držati do kraja računanja:



(28)

2) Postavljanje sekularne determinante:  $|H_{rt} - E_j S_{rt}| = 0$  u eksplisnom obliku (sl. 14). Veličine u sekularnoj determinanti definirane su na sljedeći način:

$$H_{rt} = \int \Phi_r \hat{H} \Phi_t dV, \quad (29)$$

$$S_{rt} = \int \Phi_r \Phi_t dV,$$

gdje je  $\hat{H}$  hamiltonijan  $\pi$ -elektronskog sustava,  $\Phi_r$  i  $\Phi_t$  su atomske orbitale smještene na atomima  $r$  i  $t$ , a  $E_j$  je vlastita vrijednost hamiltonijana koju ovim postupkom želimo izračunati i koja ima značenje  $j$ -te energijske razine molekule.

$$\begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 1 & H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} & H_{15} - ES_{15} & H_{16} - ES_{16} \\ 2 & H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} & H_{25} - ES_{25} & H_{26} - ES_{26} \\ 3 & H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} & H_{35} - ES_{35} & H_{36} - ES_{36} \\ 4 & H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} & H_{45} - ES_{45} & H_{46} - ES_{46} \\ 5 & H_{51} - ES_{51} & H_{52} - ES_{52} & H_{53} - ES_{53} & H_{54} - ES_{54} & H_{55} - ES_{55} & H_{56} - ES_{56} \\ 6 & H_{61} - ES_{61} & H_{62} - ES_{62} & H_{63} - ES_{63} & H_{64} - ES_{64} & H_{65} - ES_{65} & H_{66} - ES_{66} \end{vmatrix} = 0$$

Sl. 14. Sekularna determinanta za benzen prije uvođenja Hückelovih aproksimacija (kurzivni brojevi odgovaraju numeraciji ugljikovih atoma u molekuli benzena)

3) Uvođenje Hückelovih aproksimacija: a) pretpostavljeno je da nema prekrivanja između susjednih orbitala

$$S_{rt} = \int \Phi_r \Phi_t dV = \begin{cases} 1 & r = t \\ 0 & r \neq t, \end{cases} \quad (30)$$

gdje su  $\Phi_r$  i  $\Phi_t$  atomske orbitale  $2p_z$ , koje jedino mogu su-

djelovati u tvorbi molekularnih orbitala  $\pi$ ; b) pretpostavljeno je da su za istovrsne atome integrali  $H_{rr}$  jednaki, a označeni su sa  $\alpha$ ,

$$H_{rr} = \int \Phi_r \hat{H}(\text{Hückel}) \Phi_r dV = \alpha, \quad (31)$$

gdje je  $\hat{H}$  (Hückel) nespecificirani Hückelov hamiltonijan, integrali  $H_{rr}$  zovu se *kulonski integrali* i predstavljaju približnu energiju elektrona u atomskoj orbitali  $2p_z$ ; c) integrali  $H_{rt}$ , nazvani *rezonancijskim integralima*, predstavljaju interakciju dvaju elektrona smještenih u dvije susjedne atomske orbitale  $2p_z$ :

$$H_{rt} = \int \Phi_r \hat{H}(\text{Hückel}) \Phi_t dV = \begin{cases} \beta & \text{ako je } r \text{ vezan na } t \\ 0 & \end{cases} \quad (32)$$

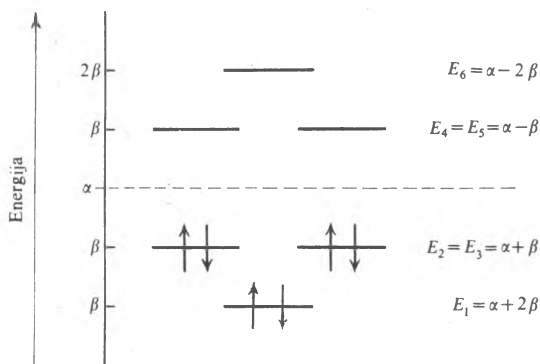
Hückelove aproksimacije (30)–(32) znatno pojednostavnjuju sekularnu determinantu

$$\begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 1 & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 2 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 3 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 4 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 5 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \\ 6 & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0. \quad (33)$$

4) Ako se determinanta (33) podijeli sa  $\beta$  i uvede  $-m_j = \frac{\alpha - E_j}{\beta}$ , dobije se Hückelova determinanta (za benzen) u vrlo jednostavnom obliku

$$\begin{vmatrix} -m & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -m & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -m & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -m & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -m & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -m \end{vmatrix} = 0. \quad (34)$$

5) Razvijanje determinante (34) daje sljedeći polinom, koji se naziva *karakterističnim (Hückelovim) polinomom*:  $P(m) = m^6 - 6m^4 + 9m^2 - 4$ . Njegovi su korijeni  $m_{1,6} = \pm 2$ ,  $m_{2,5} = \pm 1$  i  $m_{3,4} = \pm 1$ , pa se dalje jednostavno dobiju vrijednosti energijskih razina (energija molekularnih orbitala) benzena:  $E_1 = \alpha + 2\beta$  ( $m_1 = 2$ ),  $E_2 = \alpha + \beta$  ( $m_2 = 1$ ),  $E_3 = \alpha + \beta$  ( $m_3 = 1$ ),  $E_4 = \alpha - \beta$  ( $m_4 = -1$ ),  $E_5 = \alpha - \beta$  ( $m_5 = -1$ ) i  $E_6 = \alpha - 2\beta$  ( $m_6 = -2$ ). U dijagramu Hückelovih energijskih razina benzena



Sl. 15. Dijagram Hückelovih energijskih razina benzena

(sl. 15) svaku veznu razinu, prema Paulijevu načelu zabrane, popunjavaju u temeljnom stanju po dva elektrona suprotnog spina. Energijske su razine  $E_1$ ,  $E_2$  i  $E_3$  vezne, dok su razine  $E_4$ ,  $E_5$  i  $E_6$  protuvezne. Totalna  $\pi$ -elektronska energija u Hückelovoj teoriji računa se pomoću izraza

$$E_{\text{TOT}} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} E_j, \quad (35)$$

gdje je  $E_j$  energija individualne vezne molekularne orbitale, a  $N$  je broj atoma u molekuli. Odatle slijedi da je za benzen:  $E_{\text{TOT}}(\text{benzen}) = 6\alpha + 8\beta$ .

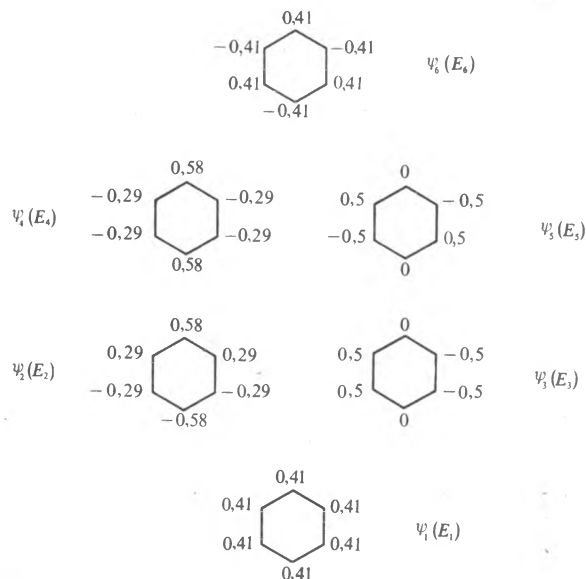
6) Koeficijenti LKAO (v. relaciju 21) određuju se pomoću sekularnih jednadžbi

$$\sum_{t=1}^N c_t (H_{rt} - E_j S_{rt}) = 0, \quad (36)$$

gdje je  $c_t$  koeficijent uz orbitalu  $\Phi_t$  na atomu  $t$ . Za svaki  $E_j$  postave se pripadne sekularne jednadžbe i njihovim se rješavanjem dobije skup koeficijenata pripadne molekularne orbitale (sl. 16), zadovoljavajući zahtjevu da su kvadrati svih koeficijenata u pojedinoj molekularnoj orbitali jednaki jedinici

$$\sum_{t=1}^N c_t^2 = 1. \quad (37)$$

Molekularne su orbitale  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  i  $\psi_3$  vezne, dok su orbitale  $\psi_4$ ,  $\psi_5$  i  $\psi_6$  protuvezne.



Sl. 16. Shematski prikaz Hückelovih molekularnih orbitala benzena. Brojevi predstavljaju udio svake atomske orbitale  $2p_z$  u pojedinoj molekularnoj orbitali

7) Na temelju određenih energija i eksplicitnog poznavanja molekularnih orbitala mogu se odrediti različiti molekularno-orbitalni indeksi koji imaju praktičku primjenu. Najvažniji su među njima:  $\pi$ -elektronski naboj i red veze, koje je uveo 1939. godine C. A. Coulson, indeks slobodne valencije, koji je također Coulson predložio 1947. kao molekularno-orbitalnu verziju Thielove teorije parcijalne valencije, te energija rezonancije.

$\pi$ -elektronski naboj ( $q_r$ ) na atomu  $r$  računa se pomoću relacije

$$q_r = \sum_{j=1}^N n_j c_{jr}^2, \quad (38)$$

gdje je  $c_{jr}$  udio atomske orbitale  $\Phi_r$  u  $j$ -toj molekularnoj orbitali,  $n_j$  populacija te orbitale ( $n_j = 0, 1$  ili  $2$ ), a  $N$  je broj atoma u molekuli. U benzenu na atomu broj 1:  $q_1 = 2(0.4083^2 + 0.5774^2) = 1$ . Karakteristika je benzenoidnih molekula da im je raspodjela naboja jednolika.  $\pi$ -elektronski naboj služi za izračunavanje  $\pi$ -komponente dipolnog momenta. Zbog jednolike raspodjele naboja benzenoidni ugljikovodici imaju ili zanemarljivo malen dipolni moment ili ga uopće nemaju.

Red veze ( $p_{rt}$ ) je mjera raspodjele  $\pi$ -elektronskog naboja između atoma koji tvore vezu, a računa se pomoću relacije

$$p_{rt} = \sum_{j=1}^N n_j c_{jr} c_{jt}, \quad (39)$$

gdje su  $c_{jr}$  i  $c_{jt}$  udjeli atomskih orbitala  $\Phi_r$  i  $\Phi_t$  (atoma  $r$  i  $t$  koji tvore vezu  $r-t$ ) u  $j$ -toj molekularnoj orbitali,  $n_j$  populacija te orbitale ( $n_j = 0, 1$  ili  $2$ ), a  $N$  je broj atoma u molekuli. U benzenu sve veze (zbog simetrije) imaju isti red veze:  $p_{12} = 2(0,4083 \cdot 0,4083 + 0,5774 \cdot 0,2887) = 0,6667$ .

Coulson je također pokazao da se red veze može povezati s duljinom veze ( $L_{rt}$ ) pomoću relacije

$$L_{rt} = A + B p_{rt}, \quad (40)$$

gdje su  $A$  i  $B$  konstante koje se mogu odrediti metodom najmanjih kvadrata na skupu konjugiranih molekula s vrlo točno poznatim duljinama veza. Tako se pokazalo da se s vrijednostima  $A = 1,518$  i  $B = -0,180$  mogu dobro reproducirati duljine veza. Za benzen teorijsko predviđanje za vrijednost veze C—C daje  $1,398 \cdot 10^{-10}$  m, što se dobro slaže s eksperimentalno određenom vrijednošću ( $1,397 \cdot 10^{-10}$  m).

Indeks slobodne valencije ( $F_r$ ) atoma  $r$  računa se prema izrazu

$$F_r = \sqrt{3} - \sum_b p_{rb}, \quad (41)$$

gdje su  $p_{rt}$  redovi veza što ih atom  $r$  tvori sa  $b$  susjednih atoma  $t$ . U benzenu svi atomi (zbog simetrije) imaju istu vrijednost indeksa slobodne valencije:  $F_1 = \sqrt{3} - (0,6667 + 0,6667) = 0,3986$ . Mjesta maksimalne vrijednosti indeksa slobodne valencije koreliraju se s eksperimentalno utvrđenim mjestima napada slobodnih radikala na aromatičku jezgru. To se može ilustrirati na primjeru naftalena, koji ima dva različita položaja podložna radikalskom napadu. Indeksi slobodne valencije za položaje 1 i 2 u naftalenu jesu  $F_1 = 0,453$  i  $F_2 = 0,404$ . Taj teorijski rezultat pokazuje da će se radikalski napad na naftalenu predominantno zbivati u položaju 1, što je i eksperimentom utvrđeno (E. C. Kooyman i E. Farenhorst, 1953).

Energija rezonancije ( $E_R$ ) rezultat je delokalizacije elektrona  $\pi$  u konjugiranoj molekuli, a jednaka je razlici Hückelove energije molekule s delokaliziranim elektronima  $\pi$  (sl. 17, struktura a) i Hückelove energije molekule jedne od Kekuléovih struktura (b). Kekuléova struktura (prema njemačkom kemičaru



Sl. 17. Pretpostavljene strukture molekule benzena. a struktura s delokaliziranim elektronima  $\pi$ , b jedna od Kekuléovih struktura

F. A. Kekuléu, 1824—1896) sadrži alternirajuće jednostruke i dvostruke veze, dakle lokalizirane elektrone  $\pi$ , a njena je Hückelova energija dana relacijom

$$E = N(\alpha + \beta), \quad (42)$$

gdje je  $N$  broj atoma u konjugiranoj molekuli. Relacija (42) slijedi iz sljedećeg razmatranja: u Kekuléovoj strukturi broj dvostrukih veza jednak je  $N/2$ . Kako je Hückelova energija jedne dvostruke veze (npr. u etilenu) jednaka  $2(\alpha + \beta)$ , to za molekulu s  $N$  atoma ( $N = \text{paran broj}$ ) ta energija iznosi  $N/2 \cdot 2(\alpha + \beta) = N(\alpha + \beta)$ .

Hückelova energija benzena sa strukturom a (prema relaciji 35) iznosi  $6\alpha + 8\beta$ , a sa strukturom b (prema relaciji 42) iznosi  $6\alpha + 6\beta$ . Njihova razlika predstavlja energiju rezonancije benzena

$$E_R = 2\beta. \quad (43)$$

Međutim, tako definirana energija rezonancije nije uvijek pouzdan kriterij aromatičke stabilnosti, jer je, npr.  $E_R(\text{pentalen}) =$

$= 2,46\beta$ , što je veće od  $E_R(\text{benzen})$ , premda je pentalen izuzetno nestabilna molekula. Jedno je od poboljšanja ponudio engleski kemičar M. J. S. Dewar. Po njemu je Kekuléova struktura slabo delokalizirana, pa je izraz za energiju takve strukture dan relacijom

$$E = N_1 E_{C-C} + N_2 E_{C=C}, \quad (44)$$

gdje su  $N_1$  i  $N_2$  broj jednostrukih i dvostrukih veza, a  $E_{C-C}$  i  $E_{C=C}$  energijski parametri koji se pridodaju jednostrukim i dvostrukim vezama. Ako se za energijske parametre uzmu vrijednosti:  $E_{C-C} = 0,5\beta$  i  $E_{C=C} = 2,0\beta$ , dobije se prema Dewaru relacija za energiju rezonancije (u jedinicama  $\beta$ )

$$E_R = E(\text{struktura a}) - (0,5N_1 + 2,0N_2). \quad (45)$$

Primijeni li se relacija (45) na benzen i pentalen, dobije se  $E_R(\text{benzen}) = 0,44\beta$  i  $E_R(\text{pentalen}) = -0,14\beta$ , što je u skladu s ponašanjem tih molekula.

Hückelova je teorija temelj za razvoj modernih inačica metode molekularnih orbitala (proširena Hückelova teorija, teorija Parisera, Parra i Poplea, teorije CNDO, INDO, MINDO), koje su se pokazale vrlo podobnim za predviđanje geometrijskih, a neke i za predviđanje termodinamičkih i kinetičkih parametara različitih molekula. (Praktička se primjena većine teorija molekularnih orbitala svodi na provođenje računa na elektroničkom računalu pomoću pogodnih programa, koji su danas lako pristupačni.)

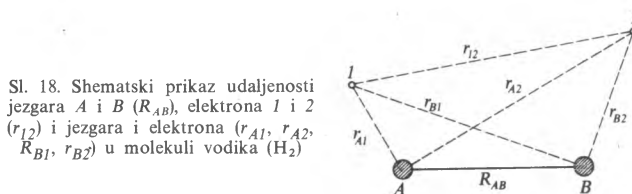
Metoda valentnih struktura formulira Lewisove ideje o kovalentnoj vezi kao zajedničkom paru elektrona jezikom valne mehanike. To su prvi uspješno učinili W. Heitler i F. London 1927. godine kad su primijenili Schrödingerovu jednadžbu na molekulu vodika i postavili model kemijske veze u toj molekuli. Temeljne su značajke metode valentnih struktura pretpostavke da je elektronska struktura atoma u velikoj mjeri sačuvana u molekuli i da je energija kovalentne veze rezultat izmjene elektrona između atoma koji tvore vezu.

Vodikova se molekula sastoji od dva atoma vodika, od kojih svaki ima u temeljnom stanju po jedan elektron u atomskoj orbitali  $1s$ . Kada se ta dva elektrona nađu u molekuli, svaki od njih nalazi se u blizini svoje jezgre, ali se oni mogu i zamijeniti i nalaziti u blizini druge jezgre. U daljem izlaganju jezgre će biti označene sa  $A$  i  $B$ , a elektroni sa  $1$  i  $2$ . To se može prikazati valnim funkcijama

$$\Psi_+ = (2 + 2S^2)^{-\frac{1}{2}} \{1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1)\}, \quad (46)$$

$$\Psi_- = (2 - 2S^2)^{-\frac{1}{2}} \{1s_A(1)1s_B(2) - 1s_A(2)1s_B(1)\}, \quad (47)$$

gdje je faktor  $(2 + 2S^2)^{-\frac{1}{2}}$  konstanta normiranja, a  $S$  integral prekrivanja. Oznaka  $1s_A(1)$  pokazuje da je elektron  $1$  u blizini jezgre  $A$ , a  $1s_A(2)$  pokazuje da su se elektroni zamijenili, pa je sada elektron  $2$  u blizini jezgre  $A$  (analogno vrijedi za elektron  $2$  i jezgru  $B$ ). Međusobne udaljenosti jezgara  $A$  i  $B$ , elektrona  $1$  i  $2$  te jezgara i elektrona u molekuli vodika prikazane su na sl. 18.



Sl. 18. Shematski prikaz udaljenosti jezgara  $A$  i  $B$  ( $R_{AB}$ ), elektrona  $1$  i  $2$  ( $r_{1A}$ ,  $r_{1B}$ ) i jezgara i elektrona ( $r_{2A}$ ,  $r_{2B}$ ,  $R_{B1}$ ,  $r_{B2}$ ) u molekuli vodika ( $H_2$ )

Hamiltonijan sustava na sl. 18 dan je relacijom

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}', \quad (48)$$

gdje su  $\hat{H}_A$  i  $\hat{H}_B$  hamiltonijani konstituirajućih atoma  $A$  i  $B$

$$\hat{H}_A = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{e^2}{r_{A1}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (49)$$

$$\hat{H}_B = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) - \frac{e^2}{r_{B2}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (50)$$

Hamiltonijan  $\hat{H}'$  sadrži međudjelovanje dvaju atoma koje vodi do tvorbe molekule

$$\hat{H}' = \left[ -\frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right] \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (51)$$

Prvi dio izraza u relacijama (49) i (50) određuje kinetičku energiju elektrona 1 (49) i elektrona 2 (50), a drugi dio daje potencijalnu energiju u obliku kulonskog potencijala jezgre i elektrona. Članovi operatora  $\hat{H}'$  sadrže potencijalnu energiju s kojom jezgra  $A(B)$  privlači elektron  $2(1)$  i potencijalnu energiju s kojom se elektroni (jezgre) međusobno odbijaju. Elektronska energija koja pripada funkcijama (46) i (47), a koja se dobiva rješavanjem Schrödingerove jednačbe za elektrone (14)

$$E = \int \Psi_{\pm} \hat{H} \Psi_{\pm} dV \quad (52)$$

ima oblik

$$E_+(H_2) = 2E(H) + \frac{Q+A}{1+S^2}, \quad (53)$$

$$E_-(H_2) = 2E(H) + \frac{Q-A}{1-S^2}. \quad (54)$$

U izrazima (53) i (54)  $E(H_2)$  je elektronska energija vodikove molekule,  $E(H)$  elektronska energija vodikova atoma, a  $Q$  stoji umjesto sljedećeg integrala:

$$Q = \left[ -\int 1s_A(1) \left\{ \frac{e^2}{r_{B1}} \right\} 1s_A(1) dV_1 - \int 1s_B(2) \left\{ \frac{e^2}{r_{A2}} \right\} 1s_B(2) dV_2 + \right. \\ \left. + \int \int 1s_A(1) 1s_B(2) \left\{ \frac{e^2}{r_{12}} \right\} 1s_A(1) 1s_B(2) dV_1 dV_2 + \frac{e^2}{R_{AB}} \right] \frac{1}{4\pi\epsilon_0}, \quad (55)$$

koji predstavlja klasičnu elektrostatsku energiju između dva vodikova atoma, a naziva se *kulonskim integralom*. Simbol  $A$  u izrazima (53) i (54) stoji umjesto integrala

$$A = \left[ -S \int 1s_A(1) \left\{ \frac{e^2}{r_{B1}} \right\} 1s_B(1) dV_1 - S \int 1s_B(2) \left\{ \frac{e^2}{r_{A2}} \right\} 1s_A(2) dV_2 + \right. \\ \left. + \int \int 1s_A(1) 1s_B(2) \left\{ \frac{e^2}{r_{12}} \right\} 1s_A(2) 1s_B(1) dV_1 dV_2 + \frac{S^2 e^2}{R_{AB}} \right] \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (56)$$

i naziva se *integralom izmjene*. Heitler i London su integrale (55) i (56) (koji su vrlo teški za numeričko rješavanje) samo približno riješili, pa su zato i dobili samo približne vrijednosti za ravnotežnu duljinu veze  $H-H$ ,  $R_{H-H} = 0,869 \cdot 10^{-10}$  m, i za energiju disocijacije  $E_{dis} = 3,14$  eV. Međutim, osnovno je značenje njihova rada u tome što su pokazali da je kemijska veza rezultat poznatih elektrostatskih sila, a ne nekih posebnih kemijskih sila. No, na temelju spoznaja klasične fizike ipak se nije mogla izračunati energija vodikove veze, jer je za to potrebno poznavati raspodjelu elektrona na temelju valne funkcije, a to je omogućila tek valna mehanika. Tako je Heitler-Londonov rad pokazao da je stabilnost molekularnog sustava  $H_2$  ovisna jedino o kinetičkoj energiji elektrona i o elektrostatskom potencijalu, jer jedino oni sudjeluju u gradnji hamiltonijana.

Valne funkcije (46) i (47) označene su predznacima  $+$  i  $-$ . Valna funkcija  $\Psi_+$  vodi do niže energijske razine, kojoj odgovara energija  $E_+(H_2)$ , a  $\Psi_-$  do više energijske razine, kojoj odgovara energija  $E_-(H_2)$ . Međutim, ako se u valnu funkciju uključi i spinski dio, tada  $\Psi_+$  vodi do singletne energijske razine, a  $\Psi_-$  do tripletne energijske razine. Funkcija  $\Psi_+$ , prikazana relacijom (46), simetrična je funkcija s obzirom na izmjenu elektrona, jer se ne mijenja kad dođe do promjene  $1s_A(1) \rightarrow 1s_A(2)$  i  $1s_B(2) \rightarrow 1s_B(1)$ , pa se po Paulijeve načelu isključenja mora kombinirati s antisimetričnom spinskom funk-

cijom da bi totalna valna funkcija bila antisimetrična (što je zahtjev za fermione ili antisimetrične čestice u koje se ubrajaju i elektroni):

$$^1\Psi_+ = (2+2S^2)^{-\frac{1}{2}} \{ 1s_A(1) 1s_B(2) + 1s_A(2) 1s_B(1) \} \left| \frac{1}{2} \right. \\ \cdot \{ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \}. \quad (57)$$

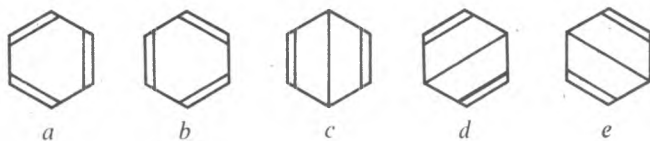
U prvoj je zagradi prostorni dio (simetričan), a u drugoj spinski dio (antisimetričan) valne funkcije. Gornji indeks 1 na lijevoj strani funkcije  $\Psi_+$  označuje da se radi o singletnoj valnoj funkciji.

Funkcija  $\Psi_-$  prikazana relacijom (47) antisimetrična je funkcija, te se mora kombinirati sa simetričnom spinskom funkcijom, za koju, kad su dva elektrona, imaju tri rješenja:

$$^3\Psi_- = (2-2S^2)^{-\frac{1}{2}} \{ 1s_A(1) 1s_B(2) - \\ - 1s_A(2) 1s_B(1) \} \left\{ \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \\ \left| \frac{1}{2} \right. \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \} \\ \beta(1)\beta(2) \end{array} \right\}. \quad (58)$$

Gornji indeks 3 na lijevoj strani funkcije  $\Psi_-$  označuje da se radi o tripletnoj funkciji.

Metodu valentnih struktura pojednostavnio je 1933. godine Pauling i primijenio ju je na aromatičke molekule. Tako, npr., valna funkcija koja opisuje benzen predstavlja superpoziciju različitih valentnih struktura benzena (sl. 19). Ukupna valna



Sl. 19. Valentne strukture benzena. a i b strukture prema Kekuléu (predložene 1865. godine), c, d i e strukture prema Dewaru (predložene 1867. godine)

funkcija za benzen u metodi valentnih struktura izgleda ovako:

$$\Psi = c_1(\psi_a + \psi_b) + c_2(\psi_c + \psi_d + \psi_e), \quad (59)$$

gdje su  $c_j$  ( $j = 1, 2$ ) koeficijenti koji se moraju odrediti pomoću prikladnih sekularnih jednačbi, a  $\psi_i$  ( $i = a, b, c, d, e$ ) valne funkcije koje pripadaju individualnim valentnim strukturama. Sekularne jednačbe dane su relacijom

$$\sum_{j=1}^n c_j (H_{ij} - E S_{ij}) = 0, \quad (60)$$

gdje su  $H_{ij}$  i  $S_{ij}$  oznake za integrale:

$$H_{ij} = \int \psi_i \hat{H} \psi_j dV, \quad (61)$$

$$S_{ij} = \int \psi_i \psi_j dV. \quad (62)$$

Već se iz sastava valne funkcije za benzen (59) vidi da se za pojedinu policikličku konjugiranu molekulu pojavljuje vrlo mnogo struktura. Broj nezavisnih valentnih struktura s ukupnim spinom jednakim nuli iznosi

$$\frac{2n!}{n!(n+1)!}, \quad (63)$$

gdje je  $2n$  broj elektrona  $\pi$  u konjugiranoj molekuli (za benzen to je 6). Dok benzen ima 5 valentnih struktura, naftalen ( $2n = 10$ ) ima 42 (3 Kekuléove i 39 Dewarovih struktura), antracen ( $2n = 14$ ) ima 429 (4 Kekuléove i 425 Dewarovih struktura), a tetracen ( $2n = 18$ ) ima čak 4862 (5 Kekuléovih i 4857 Dewarovih) nezavisnih struktura. Idealno bi bilo obuhvatiti i ionske strukture. Za benzen to je relativno lako (prvi je to učinio D. O. Craig 1950. godine) jer ih ima malo (samo

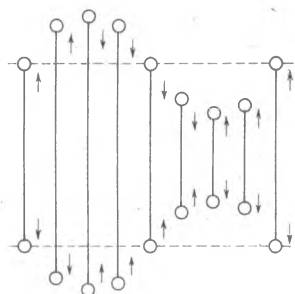
šest). Međutim, za molekule te klase uvođenje ionskih struktura postaje tegobno i nepraktično. Upravo taj prevelik broj valentnih struktura, koje treba uzeti u obzir u bilo kojem ozbiljnijem pokušaju studiranja konjugiranih molekula pomoću metode valentnih struktura, razlog je što je njena primjena vrlo rijetka i što se metoda molekularnih orbitala više primjenjuje.

### GEOMETRIJSKA STRUKTURA

Definiranje geometrijske strukture molekule nije jednostavno jer materija nije statična, već se stalno nalazi u stanju dinamičke ravnoteže ili teži toj ravnoteži. Energija slobodne molekule može se izraziti kao

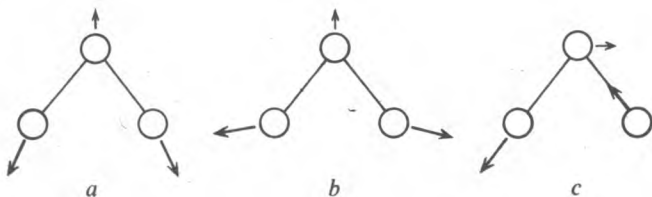
$$E = E_t + E_r + E_v + E_e, \quad (64)$$

gdje je  $E$  ukupna energija,  $E_t$  energija translacije,  $E_r$  energija rotacije,  $E_v$  energija vibracije i  $E_e$  elektronska energija. *Translacija* težišta molekule opisuje se pomoću 3 translacijske koordinate, *rotacija* molekule oko osi koje prolaze kroz njeno težište pomoću 3 rotacijske koordinate (za linearne molekule 2 koordinate), a *vibracija* pomoću  $3N - 6$  vibracijskih koordinata ( $3N - 5$  koordinata za linearne molekule), ako je  $N$  broj atoma u molekuli. Vibracija molekule unutrašnje je gibanje pri kojemu se naizmjenično povećavaju i smanjuju udaljenosti među jezgrama atoma (sl. 20). Sva opisana gibanja vrlo su brza, pa



Sl. 20. Periodska promjena položaja jezgara tijekom vibracije dvoatomne molekule

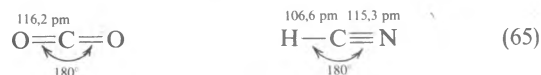
tipična frekvencija rotacije iznosi  $10^{11}$  Hz, a tipična frekvencija vibracije  $10^{13}$  Hz. Ta su gibanja u većim molekulama vrlo kompleksna. Dok je, npr., za opis vibracije vodikove molekule,  $H_2$ , dovoljna jedna koordinata, za opis vibracije molekule vode,  $H_2O$ , potrebne su 3 koordinate (sl. 21), a za opis vibracije molekule benzena,  $C_6H_6$ , čak 30 koordinata. Amplituda vibracije ovisi o energiji vibracije molekule, što znači da geometrijska struktura ovisi u prvom redu o temperaturi uzorka u kojemu se molekula promatra. I rotacija mijenja geometrijsku strukturu molekule zbog centrifugalne distorzije, koja pri većim energijama rotacije može biti velika. Elektronska pobuda molekule, odnosno povećanje njene elektronske energije, također unosi promjenu u geometrijsku strukturu.



Sl. 21. Normalne koordinate vibracija molekula vode. a simetrično istezanje veza, b simetrična promjena kuta među vezama, c asimetrično istezanje veza

Iako molekula uvijek više ili manje vibrira (čak i na temperaturi apsolutne nule), moguće je fiktivno definirati međusobnu udaljenost jezgara koju bi molekula imala kada bi se to vibriranje moglo zaustaviti. Ta *ravnotežna udaljenost* jezgara, koja se definira za određeno elektronsko stanje molekule (najčešće za temeljno elektronsko stanje, tj. za najnižu moguću elektronsku energiju), upravo je ona udaljenost koju kemičar razumijeva pod pojmom *duljina veza*. Duljine veza vrlo su malene i iznose oko  $10^{-10}$  m, odnosno 100 pm. Za *dvoatomne* molekule,

bilo da su homonuklearne (sastoje se od istovrsnih atoma, kao  $F_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ), bilo heteronuklearne (sastoje se od različitih atoma, kao  $HF$ ,  $CO$ ,  $NaCl$ ), ravnotežna geometrijska struktura definira se pomoću jedne duljine veze. Tako je ravnotežna duljina u plinovitom stanju u vodikovoj molekuli,  $H_2$ , 74,1 pm, a u molekuli klorovodika,  $HCl$ , 127,5 pm. Geometrijska struktura *troatomnih* molekula definirana je sa dvije ravnotežne duljine veze i ravnotežnim kutom među njima. Ako je taj kut jednak  $180^\circ$ , radi se o linearnoj molekuli, npr. molekula ugljik-dioksida,  $CO_2$ , ili cijanovodika,  $HCN$ :



Međutim, troatomne molekule većinom nisu linearne. Eklatantan je primjer molekula vode,  $H_2O$ :



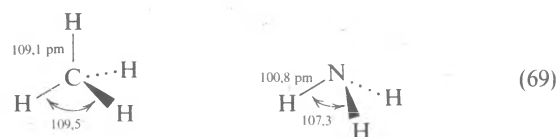
*Višeatomne* molekule vrlo su rijetko linearne, kao npr. molekule cijanoacetilena,  $C_3HN$ :



a rijetke su i planarne molekule, npr. bor-trifluorid,  $BF_3$ :



pa je raspored atoma gotovo uvijek trodimenzijski. Tako je molekula metana,  $CH_4$ , tetraedarska, a amonijaka,  $NH_3$ , piramidna:

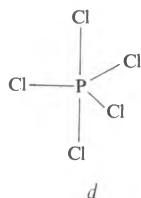
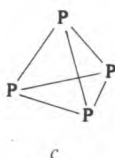
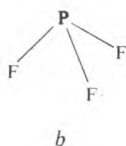
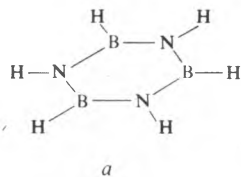


Iako točni iznosi ravnotežnih geometrijskih parametara molekula ovise o tome da li su mjereni u plinskoj, tekućoj ili čvrstoj fazi, te od kojih se izotopa molekula sastoji, zapaženo je da se od molekule do molekule duljina pojedine kemijske veze malo razlikuje. Prosječne vrijednosti tabelirane su kao *standardne duljine veza* i približno vrijede za većinu molekula (tabl. 1). Dapače, ta pravilnost vrijedi i za kovalentne i ionske polumjere atoma (tabl. 2). Ako se atomi zamisle kao kuglice određenih veličina, a molekule kao skup međusobno priljubljenih kuglica, duljina pojedine kovalentne ili ionske kemijske veze može se dobiti zbrajanjem polumjera priljubljenih kuglica. Tako se na temelju razmjerno malo podataka mogu dobiti zadovoljavajuće procjene duljine veza za mnogo molekula.

Unatoč takvoj krajnjoj racionalizaciji geometrijskih parametara, način mogućih prostornih rasporeda atoma u molekulama vrlo je raznolik. U manjim molekulama raspored atoma

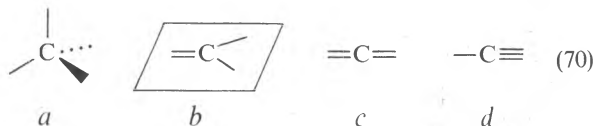
Tablica 1  
PROSJEČNE DULJINE NEKIH KEMIJSKIH VEZA

| Jednostruka veza | Duljina veze pm | Dvostruka veza | Duljina veze pm | Trostruka veza | Duljina veze pm |
|------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| H—C              | 109             | C=C            | 135             | C≡C            | 120             |
| H—N              | 100             | C=N            | 130             | C≡N            | 116             |
| H—O              | 96              | C=O            | 122             |                |                 |
| C—C              | 154             |                |                 |                |                 |
| C—N              | 147             |                |                 |                |                 |
| C—O              | 143             |                |                 |                |                 |

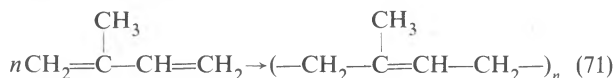


Sl. 22. Prostorni raspored atoma u nekim manjim molekulama. a borazol, b fosfor(III)-fluorid (piramida), c molekula fosfora (tetraedar), d fosfor(V)-klorid (trigonska bipiramida)

često nalikuju na pravilne geometrijske likove ili tijela (sl. 22). Međutim, pravo bogatstvo oblika susreće se tek u molekulama koje sadrže ugljikove atome, tj. u molekulama organskih spojeva (v. *Ugljik*). Istaknuto je svojstvo ugljikovih atoma da se međusobno povezuju tvoreći jednostruke i višestruke (dvostruke ili trostruke) veze, tj. zasićene i nezasićene spojeve. To omogućuje ugljiku da stvara mnoštvo raznovolikih molekula koje se međusobno razlikuju prema broju i rasporedu atoma. Molekule mogu biti lančaste (ravnolančaste ili razgranate; v. *Alifatski ugljikovodici*, TE 1, str. 194) ili prstenaste (v. *Aromatski ugljikovodici*, TE 1, str. 418; v. *Ciklički ugljikovodici, nearomatski*, TE 2, str. 643). Četiri jednostruke veze ugljikova atoma raspoređene su u prostoru tetraedarski (a), jedna dvostruka i dvije jednostruke veze raspoređene su trigonski (b), dok su dvije dvostruke veze (c) ili jedna jednostruka i jedna trostruka veza (d) u prostoru smještene linearно:

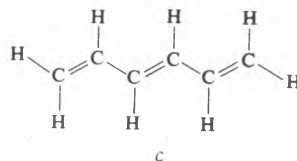
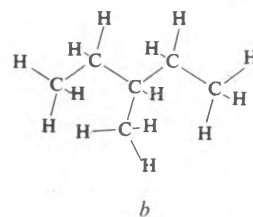
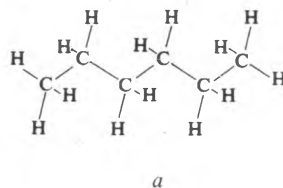


O tom smještaju ovisi i prostorni raspored atoma u lančastim (sl. 23) i prstenastim (sl. 24) molekulama. Posljednjih godina kemičari su uspjeli sintetizirati niz molekula s vrlo neobičnim strukturama (sl. 25). Uspješna sinteza katenana, kojemu se molekule sastoje od više neovisnih, ali nerazdvojivih prstena (povezanih kao karike lanca), uzrokovala je brojne rasprave i počela mijenjati ustaljeno mišljenje o pojmu molekule. Povezivanjem više manjih, jednostavnih molekula (v. *Polimeri, Polimerizacija*) nastaju polimerne molekule (makromolekule), kao npr. prilikom polimerizacije izoprena:

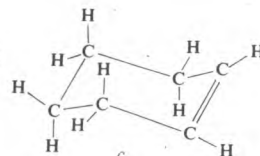
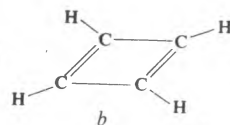
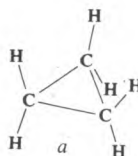


Tvari koje tvore svijet živih organizama, a služe kao hrana i reguliraju ključne životne funkcije, također se sastoje od makromolekula (sl. 26).

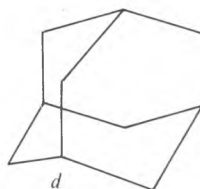
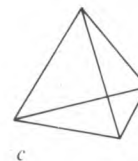
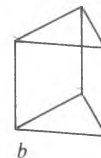
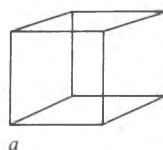
**Izomeri.** Zbog velike raznolikosti prostornog rasporeda atoma, često su dvije molekule međusobno različite iako imaju jednaku molekularnu formulu. Takve se molekule nazivaju izo-



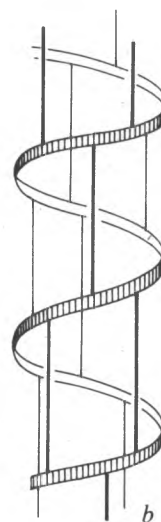
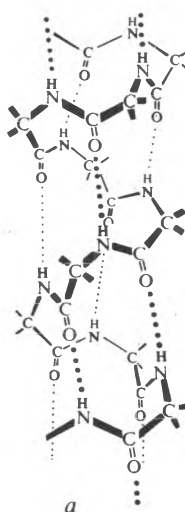
Sl. 23. Prostorni raspored atoma u lančastim organskim molekulama. a zasićeni ravni lanac (n-heksan), b zasićeni razgranati lanac (3-metilpentan), c nezasićeni ravni lanac (1,3,5-heksatrien)



Sl. 24. Prostorni raspored atoma u prstenastim organskim molekulama. a tročlani zasićeni prsten (ciklopropan), b četveročlani nezasićeni prsten (ciklobutadien), c šesteročlani nezasićeni prsten (cikloheksen)



Sl. 25. Organske molekule s neobičnim prostornim rasporedom atoma (prikazan je samo kostur ugljikovih atoma, dok su vodikovi atomi izostavljeni). a kuban, b prizman, c tetraedar, d adamantan

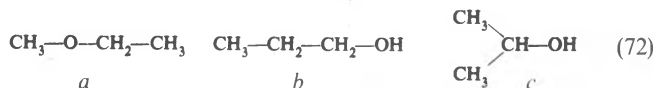


Sl. 26. Primjer spiralne strukture dijela peptidnog lanca proteina. a detaljna struktura, b shematski prikaz

Tablica 2  
KOVALENTNI I IONSKI POLUMJERI  
NEKIH ATOMA

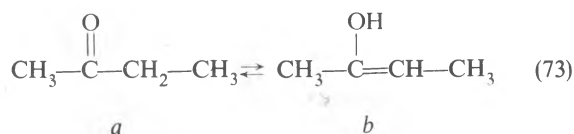
| Atom | Kovalentni polumjer pm | Ionski polumjer pm |
|------|------------------------|--------------------|
| H    | 32                     |                    |
| C    | 77                     |                    |
| N    | 74                     | 171                |
| O    | 73                     | 139                |
| Cl   | 99                     | 182                |
| Na   |                        | 98                 |

merima. Najjednostavniji su *strukturni izomeri*. Tako molekularna formula  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  (72) može opisivati molekulu metiletiletera (a), *n*-propanola (b) ili *i*-propanola (c):

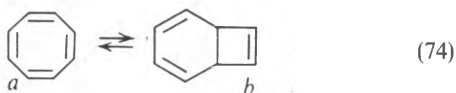


Strukturni izomeri mogu biti *funkcionalni izomeri*, koji se međusobno razlikuju prema vrsti funkcionalne skupine (skupina —O— karakteristika je etera u strukturi *a*, a skupina —OH karakteristika je alkohola u strukturama *b* i *c*), i *pozicijski izomeri*, koji se razlikuju po položaju funkcionalne skupine (kao u strukturama *b* i *c*). Upravo stoga strukturni izomeri uglavnom imaju vrlo različita svojstva.

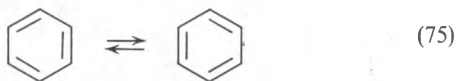
Neki izomeri mogu spontano prelaziti iz jednog oblika u drugi. Ako je taj prijelaz dovoljno brz, izomerni se oblici ne mogu međusobno razdvojiti. Tada se radi o *tautomeriji*. Tako molekula metiletiketona (73) može imati strukturu ketona (*a*) ili enola (*b*):



Prilikom *valentne tautomerije*, tj. prijelazom jednog valentnog tautomera u drugi mijenja se raspored kemijskih veza, a u skladu s tim mijenjaju se i međuatomske udaljenosti i kutovi među vezama. Tako ciklooktatetraen (*a*) prelazi u biciklički oblik (*b*)

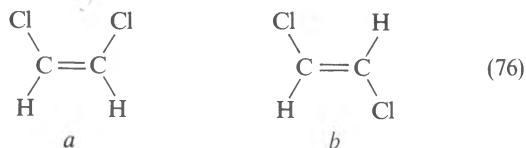


Ako je međusobni prijelaz valentnih tautomera toliko brz da se ne može govoriti o lokaliziranim dvostrukim vezama, a tijekom tautomernog prijelaza ne mijenja se položaj atoma, radi se o *rezonanciji*. Vrlo je poznat primjer molekula benzena

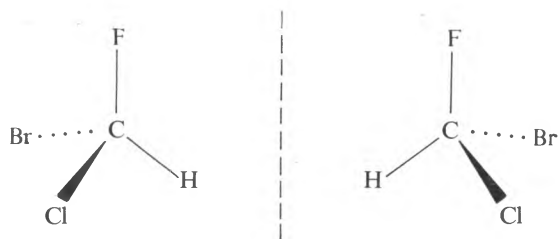


Oba rezonantna oblika molekule benzena impliciraju da ta molekula ima u prstenu tri jednostruke i tri dvostruke veze. Eksperimentalno je utvrđeno, međutim, da su u benzenskom prstenu sve veze međusobno jednake, a njihova je duljina (139,7 pm), upravo između duljine jednostruke i dvostruke veze ugljik—ugljik. Pojava rezonancije u benzenu i njemu srodnim spojevima uzrok je specifičnog kemijskog i fizikalnog ponašanja, aromatičnosti (v. *Aromatski ugljikovodici*, TE 1, str. 418).

Molekule koje se mogu opisati istom strukturnom formulom, a imaju različitu orijentaciju atoma u prostoru, nazivaju se *stereoizomerima*. Tako strukturna formula  $\text{CHCl}=\text{CHCl}$  opisuje dvije molekule, *cis*-dikloreten (*a*) i *trans*-dikloreten (*b*)



Osim u molekulama s dvostrukim vezama ugljik—ugljik, izomerija *cis-trans* pojavljuje se i u kompleksnim ionima prijelaznih metala.



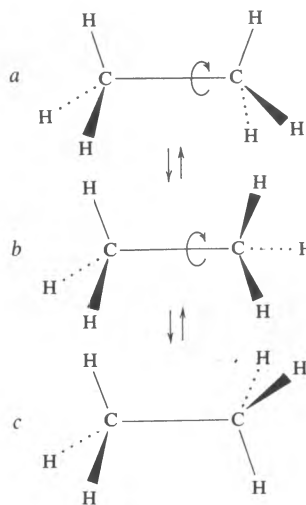
Sl. 27. Optički izomeri molekule fluorklorbrometana

Posebna vrsta stereoizomerije jest *optička izomerija*. Dva optička izomera odnose se međusobno kao zrcalne slike. Naziv im potječe od njihove optičke aktivnosti jer zakreću ravninu polariziranog svjetla za isti iznos u suprotnim smjerovima. Optička se izomerija pojavljuje ako u molekuli postoji tzv. *asimetričan atom*. U organskim spojevima to je ugljikov atom sa četiri različita supstituenta, kao u fluorklorbrometanu (sl. 27).

Dva moguća optička izomera jedne molekule jesu *enantiomeri*, tj. jedan je upravo zrcalna slika drugoga, odnosno, oni su *kiralni* (prema grčkom *χείρ* *cheir* ruka) te se nikakvom rotacijom ne mogu dovesti u položaj preklapanja (kao lijeva i desna ruka). Ako u smjesi postoje oba izomera s jednakim udjelima, smjesa je optički neaktivna i predstavlja *racemat*.

Molekule mnogih prirodnih spojeva sadrže i više asimetričnih ugljikovih atoma, pa je broj mogućih optičkih izomera ponekad vrlo velik. Općenito, broj optičkih izomera nekog spoja iznosi  $2^n$ , gdje je  $n$  broj asimetričnih središta. Iako se optički izomeri u većini kemijskih reakcija ne razlikuju, enzimске su reakcije vrlo osjetljive na optičku izomeriju, pa je ona neobično važna u biokemiji. Tako je, npr., vitamin C samo jedan od optičkih izomera askorbinske kiseline, dok su njeni ostali izomeri biološki neaktivni. Alkaloid morfin također je određeni izomer od moguća 32, itd.

**Konformeri.** U nekih se molekula izvjesne vibracije mogu opisati kao unutrašnje rotacije. Tako, npr., u molekuli etana,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ , metilne skupine mogu gotovo slobodno rotirati oko jednostruke veze ugljik—ugljik. Zbog toga molekula etana može zauzeti različite *konformacije* (sl. 28). Kako su neke konformacije energijski nešto povoljnije od drugih, nesmetana molekula etana zauzet će na niskim temperaturama konformaciju u kojoj su vodikovi atomi međusobno na najvećoj udaljenosti (sl. 28c).

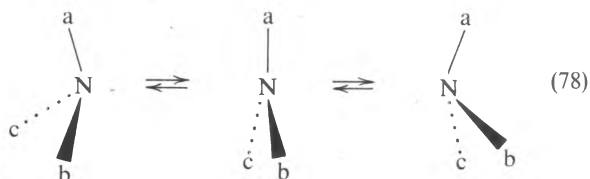


Sl. 28. Neke konformacije molekule etana

Prijelaz jedne konformacije u drugu moguć je i drugim gibanjima. Tako, npr., cikloheksan,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , mijenja konformaciju *pseudorotacijom* metilenskih skupina



Molekule amonijaka i njegovih supstituiranih derivata mijenjaju svoju konfiguraciju *inverzijom*



Zbog toga brzog unutrašnjeg gibanja u takvim molekulama (sa tri različita supstituenta) nema optičke izomerije. Inverzija je posljedica vibracije pri kojoj se širi osnovica piramidne strukture, a brzina inverzije ovisi o veličini supstituenata.

### MAKROSKOPSKA SVOJSTVA

Svojstva molekula i njihova međudjelovanja ne mogu se gotovo nikada mjeriti i pratiti izravno, jer se već i najmanji uzorci, namijenjeni eksperimentalnom određivanju, sastoje od mnoštva (obično  $10^{12} \dots 10^{24}$ ) molekula. Zbog toga se skoro uvijek eksperimentom određuju makroskopska svojstva tvari. Ta svojstva tvari proizlaze iz njenih mikroskopskih svojstava, tj. iz svojstava molekula od kojih se tvar sastoji. Tako su mnoga fizikalna svojstva povezana s takvim mikroskopskim svojstvima kao što su veličina i oblik molekula, međumolekularne sile, te međudjelovanja molekula sa zračenjem. Kemijska svojstva tvari ovise pak o vrstama i rasporedu atoma te o prirodi kemijskih veza u molekulama. U složenijim molekulama kemijska svojstva mogu ovisiti i o manjim strukturnim detaljima, kao što je točan prostorni položaj neke grupe atoma, ili čak trenutna konformacija molekule, što je posebno izraženo u biokemijskim reakcijama.

Ponekad je potrebno mnogo ekstrapoliranja, a i mašte da se utvrdi veza između makroskopskih i mikroskopskih svojstava tvari. S obzirom na to razlikuju se dvije skupine makroskopskih svojstava. Prva skupina obuhvaća svojstva koja nastaju kooperativnim djelovanjem mnoštva molekula i opažaju se samo kada sve sudjelujuće molekule podliježu istom procesu. Tada se svojstva molekula mogu mjeriti gotovo nepromijenjena, samo na mnogo većoj skali. Tipičan su primjer spektroskopska svojstva koja se mogu tumačiti izravno pomoću svojstava pojedine molekule (v. *Spektrometrija*). U drugoj su skupini svojstva koja nastaju uz različit doprinos pojedinih molekula, pa predstavljaju statistički prosjek s obzirom na sve promatrane molekule. Takva su, npr., termodinamička svojstva kao unutrašnja energija, entropija, tlak, toplinski kapacitet itd. (v. *Termodinamika*).

**Privlačne međumolekularne sile.** Između molekula, odnosno atoma, postoje privlačne sile, koje, iako razmjerno slabe, mogu postati velike na malim udaljenostima kakve postoje među molekulama pod uobičajenim uvjetima. Najjača međumolekularna sila jest *elektrostatička privlačna sila* među ionima suprotnih naboja. To je upravo ona sila koja drži na okupu čestice u kristalu npr. natrij-klorida.

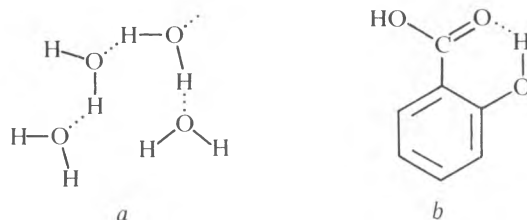
Neutralne molekule drže se na okupu privlačnim silama koje se često označuju zajedničkim imenom kao *van der Waalove sile* (prema J. D. van der Waalsu, nizozemskom fizičaru, 1837—1923). Te sile mogu među nepolarnim molekulama biti vrlo slabe, npr. među molekulama broma, koji je na sobnoj temperaturi tekućina. Jače su privlačne sile među neutralnim, ali polarnim molekulama. Jedan dio takve molekule ima djelomični pozitivni, a drugi dio djelomični negativni naboj, pa takva molekula posjeduje *dipolni moment*. Suprotno nabijeni krajevi dipola međusobno će se privlačiti većom ili manjom silom, već prema veličini dipolnog momenta i međusobnoj udaljenosti dipola. U vanjskom električnom polju svi će se dipoli nastojati jednako usmjeriti, što omogućuje eksperimentalno mjerenje dipolnog momenta.

Osobitu vrstu međumolekularnih sila predstavlja vodikova veza. Nju mogu tvoriti molekule u kojima je vodik vezan na atome elemenata druge periode. Ako se u blizini takvih molekula nađu atomi sa slobodnim, odnosno nevezanim elektronima, oni mogu dati elektrone vodikovu atomu tvoreći parcijalnu kemijsku vezu koja je bitno slabija od pravih kemijskih veza, ali je jača od veza nastalih pod utjecajem van der Waalsovih sila. Osim što može djelovati kao međumolekularna sila, kao u vodi, poznata je i vodikova veza unutar molekule, kao u molekuli salicilne kiseline (sl. 29).

Vodikova veza karakteristična je za niz tvari u čvrstom i tekućem stanju i utječe na njihova svojstva. Tako, npr., uzrokuje aglomeraciju molekula u tekućini, što znatno povišuje vrelište. Zbog toga voda vri na temperaturi  $100^\circ\text{C}$ , a analogni sumporovodik,  $\text{H}_2\text{S}$ , koji ne tvori vodikovu vezu, vri na  $-41^\circ\text{C}$ .

Posebnu ulogu ima vodikova veza u biološki važnim makromolekulama (bjelančevinama, nukleinskim kiselinama).

Vrsta i jakost međumolekularnih sila bitni su faktori koji odlučuju hoće li se pojedina tvar pod određenim uvjetima nalaziti u plinovitom, tekućem ili čvrstom stanju. Međutim, ako među molekulama vladaju približno jednake sile, treba uzeti u obzir i veličinu molekula. Tako će, npr., na sobnoj temperaturi metan,  $\text{CH}_4$ , biti plin (vrelište  $-161,5^\circ\text{C}$ ), *n*-heksan,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ , tekućina (vrelište  $68,7^\circ\text{C}$ ), a *n*-eikosan,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$ , krutina (talište  $36,5^\circ\text{C}$ ). Osim veličine molekule, odlučuje i oblik, pa će tako *n*-pentan,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ , biti na sobnoj temperaturi tekućina (vrelište  $36,1^\circ\text{C}$ ), a izomerni neopentan (2,2-dimetilpropan),  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ , plin (vrelište  $9,5^\circ\text{C}$ ).



Sl. 29. Vodikova veza: a među molekulama vode, b unutar molekule salicilne kiseline

Međumolekularne sile, veličina molekula i njihov oblik odlučuju i o mnogim drugim svojstvima tvari, kao što su: način slaganja u kristale, elastičnost i tvrdoća materijala, mogućnost tvorbe amorfnih krutina, brzina difuzije molekula kroz različite materijale, topljivost u različitim otapalima, sposobnost stvaranja emulzija itd.

**Određivanje strukture.** *Elektronska struktura* molekule ne može se izravnim mjerenjem eksperimentalno odrediti. Međutim, različita instrumentalna mjerenja daju niz podataka iz kojih se dedukcijom zaključuje o elektronskoj strukturi molekula.

Mjerenjem energija oslobođenih ili utrošenih u kemijskim reakcijama može se doći do energija koje bi se oslobodile u reakciji stvaranja molekule izravno iz atoma. Iz tih pak energija mogu se izračunati energije pojedinih kemijskih veza, te se može zaključiti da se energija pojedine kemijske veze od molekule do molekule mnogo ne mijenja. Mjerenjem dielektričnih konstanta dobiju se dipolni momenti molekula koji pokazuju ukupni raspored elektrona u molekuli. Do sličnih se podataka može doći spektroskopskim metodama u infracrvenom i mikrovalnom području ili Ramanovom spektroskopijom. Raspored elektrona oko pojedinih jezgara može se dobiti iz spektara nuklearne magnetske rezonancije, elektron-spinske rezonancije i iz mikrovalnih spektara. Fotoelektronska spektroskopija daje podatke koji se mogu izravno uspoređivati s izračunanim energijama molekularnih orbitala, a spektrometrija u ultraljubičastom i vidljivom području daje podatke koji se mogu uspoređivati s razlikama energija tih orbitala. Iz mjerenja magnetske susceptibilnosti može se dobiti podatak o broju nesparenih elektrona u molekuli.

Sva ta eksperimentalna određivanja omogućuju stvaranje zaključaka o prostornom i energijskom rasporedu elektrona u molekuli, te u sprezi s teorijskim računima upotpunjuju i produbljuju razumijevanje fenomena kemijske veze i molekularnih svojstava koji su izravno ili posredno u vezi s elektronskom strukturom (o pojedinim instrumentalnim mjerenjima v. *Spektrometrija*).

Određivanje geometrijske strukture molekula bilo je ranije ograničeno na zaključke koji su se mogli donijeti na temelju makroskopskih fizikalnih i kemijskih svojstava. Broj informacija o strukturi molekule naglo se povećao upotrebom spektroskopskih (v. *Spektrometrija*) i difrakcijskih tehnika (v. *Kristalografija*, TE 7, str. 375).

Među metodama koje daju vrlo točne strukturne parametre jedna je od najvažnijih mikrovalna spektroskopija. Ispitivanje rotacijskih svojstava molekule daje informacije o rasporedu atoma i njihovim udaljenostima, ali je to praktički ograničeno na razmjerno male molekule. Drugim spektroskopskim metodama kojima se mjere vibracijska svojstva molekula dobivaju

se podaci o čvrstoći pojedinih veza i o momentima tromosti pri vrtnji, a iz toga podaci o duljinama veza i kutovima između njih. Na temelju difrakcije elektrona može se izračunati točan relativni položaj atoma u molekuli, u prvom redu u plinovitom stanju. Difrakcijom X-zraka i neutrona takvi se podaci dobivaju i za čvrsto stanje.

O strukturi molekula može se zaključivati i na temelju mjerenja mnogih drugih fizikalnih svojstava, kao što su raspršenje elektromagnetskog zračenja, međudjelovanje sa zračenjem u vidljivom i ultraljubičastom području itd. O tome koje su funkcionalne skupine i u kojem su položaju prisutne u molekuli može se, npr., zaključivati na temelju spektara apsorpcije infracrvenog zračenja, spektara mase i spektara nuklearne magnetske rezonancije. Takva mjerenja daju vrlo dobre rezultate samo upotrebom dodatnih podataka dobivenih drugim eksperimentalnim tehnikama. O rasporedu i povezanosti pojedinih dijelova molekula može se zaključivati i na temelju kemijskih reakcija, posebno za velike, biološki važne molekule. Međutim, danas se struktura molekula najčešće određuje kombinacijom podataka koje daju sve primjenljive metode, od spektroskopskih do kemijskih.

LIT.: L. Pauling, E. Bright Wilson, Introduction to quantum mechanics. McGraw-Hill, New York 1935. — L. Pauling, General chemistry. W. H. Freeman and Co., San Francisco 1953. — W. Kauzmann, Quantum chemistry — An introduction. Academic Press, New York 1957. — P. M. Dirac, The principles of quantum mechanics. Clarendon Press, Oxford 1958. — H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, Quantum chemistry. John Wiley and Sons, New York 1961. — C. A. Coulson, Valence. University Press, Oxford 1961. — F. A. Cotton, Chemical applications of group theory. Interscience Publishers, New York 1964. — E. Clar, Polycyclic hydrocarbons. Academic Press, London 1964. — J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, J. M. Tedder, Valence theory. John Wiley and Sons, London 1965. — C. W. Cumper, Wave mechanics for chemists. Heinemann, London 1966. — R. M. Golding, Applied wave mechanics. Van Nostrand Co., London 1969. — M. J. S. Dewar, The molecular orbital theory of organic chemistry. McGraw-Hill, New York 1969. — P. W. Atkins, Molecular quantum mechanics. Clarendon Press, Oxford 1970. — F. C. Goodrich, A primer of quantum chemistry. Wiley-Interscience, New York 1972. — R. J. Gillespie, Molecular geometry. Van Nostrand-Reinhold, London 1972. — F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced inorganic chemistry. Interscience Publishers, New York 1972. — D. Grdenić, Molekule i kristali. Školska knjiga, Zagreb 1973. — I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1973. — N. Trinajstić, Molekularne orbitale u kemiji. Školska knjiga, Zagreb 1974. — A. F. Wells, Structural inorganic chemistry. Clarendon Press, Oxford 1975. — W. J. Moore, Physical chemistry. Longman, London 1976. — Z. B. Maksić, Kvantna kemija. Liber, Zagreb 1976. — B. P. Straughan & S. Walker (edit.), Spectroscopy; vols. 1–2. Chapman & Hall, London 1976. — W. H. Miller, H. F. Schaefer, B. J. Berne & G. J. Segal (edit.), Modern theoretical chemistry; vols. 1–8. Plenum Press, New York 1977. — L. Klasinc, Z. B. Maksić, N. Trinajstić, Simetrija molekula. Školska knjiga, Zagreb 1979. — V. Simeon, Termodinamika. Školska knjiga, Zagreb 1980.

B. Ruščić N. Trinajstić

**MOLIBDEN** (molybdaenum, Mo), kemijski element s atomskim brojem 42 i relativnom atomskom masom 95,94. Drugi je po redu u VIA skupini periodskog sustava, između kroma i volframa. Prirodna izotopska smjesa molibdena sadrži 7 stabilnih izotopa:  $^{92}\text{Mo}$  (14,8%),  $^{94}\text{Mo}$  (9,3%),  $^{95}\text{Mo}$  (15,9%),  $^{96}\text{Mo}$  (16,7%),  $^{97}\text{Mo}$  (9,6%),  $^{98}\text{Mo}$  (24,1%), i  $^{100}\text{Mo}$  (9,6%). Poznato je i više radioaktivnih izotopa. S iznimkom izotopa  $^{93}\text{Mo}$ , kojemu je poluvrijeme raspada oko  $3,5 \cdot 10^3$  godina, radioaktivni izotopi molibdena imaju relativno mala poluvremena raspada. Elektronska konfiguracija atoma molibdena jest  $[\text{Kr}]4d^5 5s^1$ .

Ime mu potječe od jednog od starih grčkih naziva za olovo ( $\mu\lambda\nu\beta\delta\sigma\varsigma$  molybdos olovo). Od vremena Aristotela, oko –350. godine, do druge polovice XVIII stoljeća nazivi molibdaena i molibdoides upotrebljavali su se za olovne i njima slične minerale, za koje se smatralo da sadrže olovo. G. Agricola (pravo ime Georg Bauer, 1494–1555) u svojoj knjizi *De re metallica* (1556) riječ molibdaena upotrebljava alternativno s riječju galena (za mineral galenit, PbS). Poslije Agricole naziv molybdaenum označuje tvari kao što su galenit, grafit i mineral molibdenit ( $\text{MoS}_2$ ), sve dok u XVII stoljeću nije ustanovljeno da molibdenit i grafit ne sadrže olovo. Godine 1778. švedski farmaceut C. W. Scheele proizveo je zagrijavanjem molibdenita s dušičnom kiselinom bijeli prah kiselih svojstava i tako definitivno utvrdio razliku između molibdenita i grafita. Scheele se stoga smatra otkrivačem molibdena, ali je tek 1782.

godine P. J. Hjelm prvi proizveo metalni molibden redukcijom molibden-trioksida drvenim ugljenom. Metalni molibden dobio je u obliku finog crnog praška, ali ga tada nije uspio rastaliti zbog visoka tališta. Prvi rastaljeni molibden dobio je Ruprecht oko 1790. godine. Tek su oko 1910. godine Coolidge i Fink u General Electric Company proizveli duktilni metalni molibden u obliku žice i lima, što je omogućilo širu upotrebu molibdena u proizvodnji žarulja i u elektroničkoj industriji. Proizvodnja molibdena naglo je porasla u razdoblju od 1930–1940. godine kada se on počeo upotrebljavati u proizvodnji avionskih i raketnih motora, i u drugim oblastima u kojima se traže materijali postojani na visokim temperaturama. Najviše molibdena troši se danas u proizvodnji čelika, kojima on već u malim koncentracijama (~0,3%) znatno poboljšava mehanička svojstva.

Molibdena ima na Zemlji relativno malo i smatra se rijetkim elementom. Prosječni maseni udio molibdena u Zemljinoj kori iznosi  $\sim 1 \cdot 10^{-4}\%$ . Istražene rudne rezerve u zapadnim zemljama iznose oko 3 milijuna tona. U malim količinama molibden je raširen uglavnom po cijeloj Zemljinoj kori. Najveća rudna nalazišta molibdena nalaze se u SAD, a veće količine nađene su i u Čileu, Kanadi, na Grenlandu i u SSSR. Najvažnija nalazišta u nas jesu u okolici Mačkatice u jugoistočnoj Srbiji, gdje se molibden pojavljuje gotovo samo kao mineral molibdenit. To rudno ležište veoma je veliko, ali je u njemu koncentracija molibdena neujednačena i u prosjeku malena.

Molibden se u prirodi ne pojavljuje slobodan, već samo u mineralima vezan u svojim spojevima. Najrasprostranjeniji mineral molibdena jest molibdenit  $\text{MoS}_2$ . Glavni lokalitet molibdenita je Climax (Colorado, SAD), gdje njegov maseni udio u rudi iznosi ~0,8%. Molibdenit je mek mineral, olovnosne boje i metalnog sjaja. Gustoća mu je  $4,6\text{--}4,8\text{ g/cm}^3$ , a Mohsova tvrdoća 1–1,5, heksagonalne je kristalne strukture slojevita tipa, a rjeđe kristalizira u romboedrijskom sustavu.

Vulfenit  $\text{PbMoO}_4$ , drugi po važnosti među mineralima za dobivanje molibdena, pojavljuje se uz ostale olovonosne minerale. U prirodi se u manjim količinama nalaze i drugi minerali molibdena, npr. molibdit  $\text{MoO}_3$ , pauvelit  $\text{Ca}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$  i drugi.

#### ELEMENTARNI MOLIBDEN

**Svojstva.** Metalni molibden može postojati u dva oblika, kao srebrnastobijeli metal ili kao sivocrni prah, što zavisi od načina dobivanja i obrade. Kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu s prostorno centriranom rešetkom, a duljina brida jedinične ćelije iznosi 0,314 nm. Atomski mu je polumjer 0,136 nm, ionski polumjer četverovalentnog molibdena je 0,068 nm, a šesterovalentnoga 0,062 nm. Molibden je paramagnetičan. Tali se na ~2610 °C, vrelište mu je ~5560 °C, a gustoća  $10,2\text{ g/cm}^3$  (20 °C). Toplina taljenja iznosi 28 kJ/mol, toplina isparivanja ~500 kJ/mol (25 °C), specifični toplinski kapacitet (specifična toplina)  $0,256\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$  (20 °C), termička vodljivost  $1,45\text{ J cm}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{ K}^{-1}$  na 17 °C, a  $1,084\text{ J cm}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{ K}^{-1}$  na 927 °C, linearni koeficijent termičkog rastezanja  $5 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  (20 °C), a električna otpornost (specifični električni otpor)  $5,7\text{ }\mu\Omega\text{ cm}$  (20 °C). Standardni elektrodni potencijal molibdena iznosi  $E^\ominus(\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}) = -0,2\text{ V}$ , a prvi ionizacijski potencijal 7,1 eV.

Mehanička svojstva molibdena mnogo ovise o načinu njegove proizvodnje i obradbe. Molibden dobiven sinteriranjem i pretaljivanjem je krt. Nakon plastične obradbe na temperaturama 1000–1300 °C on postaje duktilan, s vlačnom čvrstoćom oko  $600\text{ N/mm}^2$ , Youngovim modulom elastičnosti  $\sim 3,3 \cdot 10^5\text{ N/mm}^2$  i tvrdoćom prema Brinellu 225. Daljim žarenjem na temperaturi 900–1200 °C smanjuje mu se tvrdoća na ~160, vlačna čvrstoća na  $480\text{ N/mm}^2$ , a duktilnost se povećava sa 20% na ~50%. Žarenjem na visokim temperaturama (>1500 °C) molibden rekristalizira i ponovno postaje krt.

Molibden je pri sobnoj temperaturi postojan na zraku. Na povišenim temperaturama (~500 °C) reagira s kisikom iz zraka stvarajući molibden-trioksid:



pa je na povišenim temperaturama njegova primjena ograničena. Da bi se izbjegla opasnost od korozije, molibden se prevlači zaštitnim slojevima molibden-disilicida ( $\text{MoSi}_2$ ) i nikla, što omogućuje njegovu primjenu na zraku do temperatura ~1100 °C. Istraživanja radi pronalaženja legura na osnovi molibdena koje bi bile otporne prema koroziji nisu dala povoljne