

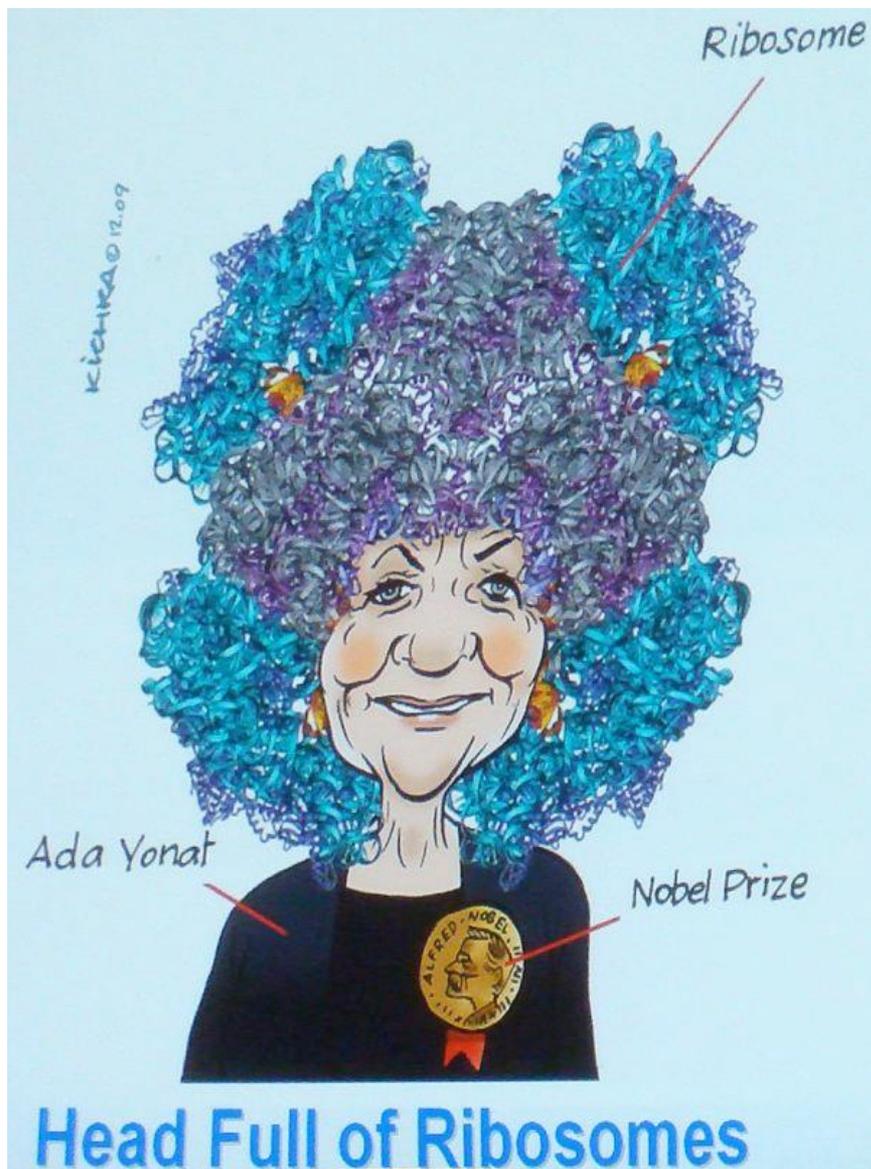
Строение неорганических молекул

«Неорганическая химия» (под. ред. акад. Ю.Д.Третьякова), т.1
Ю.Д.Третьяков, А.В.Шевельков, В.В.Еремин – материалы лекций



Пространственное строение молекул – важнейшая область химии, поскольку очень часто химические свойства и реакционная способность, в частности, определяется не составом, а именно строением молекулы. Исходя из знания, какая по типу химическая связь реализуется в веществе, часто сложно сказать о конфигурации «строительных блоков» (например, молекул), из которых состоит вещество. В частном случае ковалентной связи существует ряд классических (в той или иной мере упрощенных) подходов, которые позволяют предсказать конфигурацию. В настоящей лекции кратко будут рассмотрены принципы и ограничения подхода гибридизации ковалентных связей и метода Гиллеспи.

Молекулы - сложные

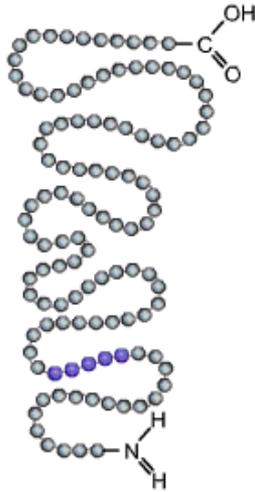


Последний кадр из лекции профессора Ады Йонат «View into the ribosomal exit tunnel», Нобелевская премия по химии в 2009 г. (*VIII биофизический конгресс, Будапешт, автор фото – А.А.Семенова*)

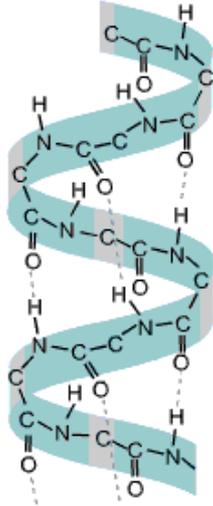
«Рибосома — важнейший немембранный органоид живой клетки сферической или слегка эллипсоидной формы, диаметром 100—200 ангстрем, состоящий из большой и малой субъединиц. Рибосомы служат для биосинтеза белка из аминокислот по заданной матрице на основе генетической информации, предоставляемой матричной РНК, или мРНК.» (Википедия)

Водородная связь

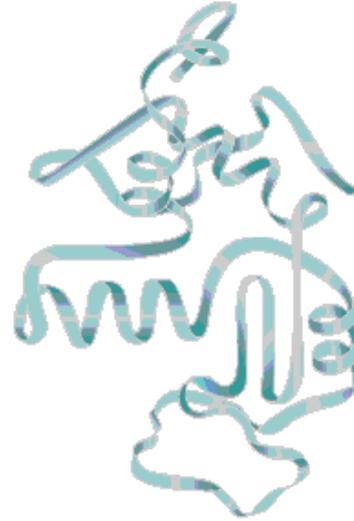
Первичная структура
(цепочка аминокислот)



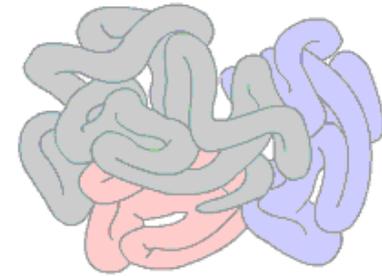
Вторичная структура
(α -спираль)



Третичная структура



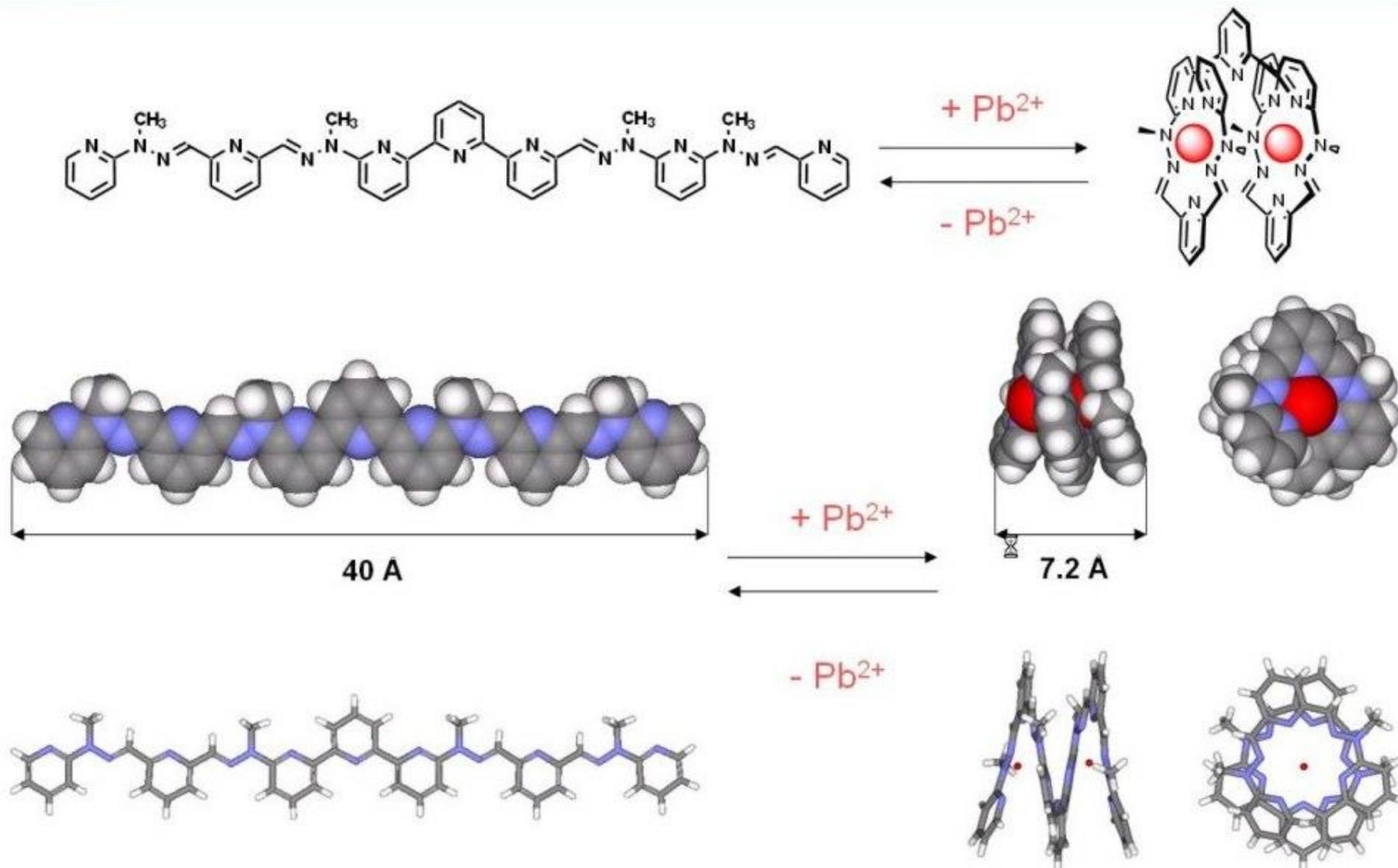
Четвертичная структура
(клубок белков)



Для водородной связи необходимо наличие двух полярных ковалентных связей, в образовании одной из которых участвует атом водорода, а другой - электроотрицательный атом (кислород, азот, галоген). Водородная связь считается ключевым взаимодействием в супрамолекулярной химии. Она определяет структуру белков, двойной спирали ДНК, воды и льда, супрамолекулярных ансамблей, полимеров, оказывает влияние на свойства многих растворов.

Энергия меняется в широких пределах - от 5 до 100 кДж/моль, однако обычно водородная связь намного слабее ковалентных связей. В зависимости от энергии, водородная связь имеет различный характер - от чисто электростатического (слабые связи) до преимущественно ковалентного (сильные связи).

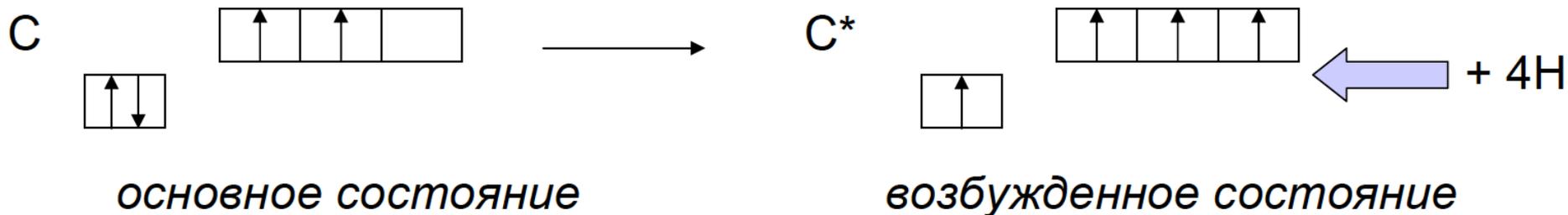
Химический «наномускул»



Жан – Мари Лен, супрамолекулярные соединения

Направленность связи

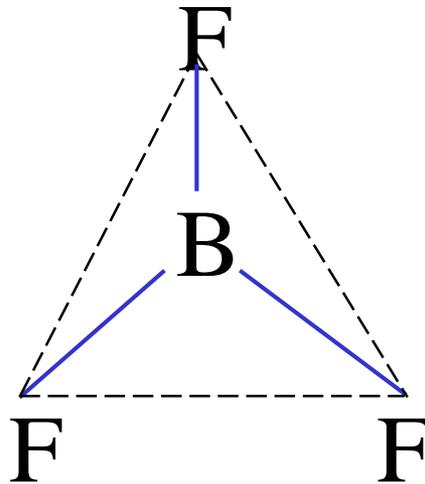
Ковалентная связь образуется в направлении между атомами



Понятие о гибридизации

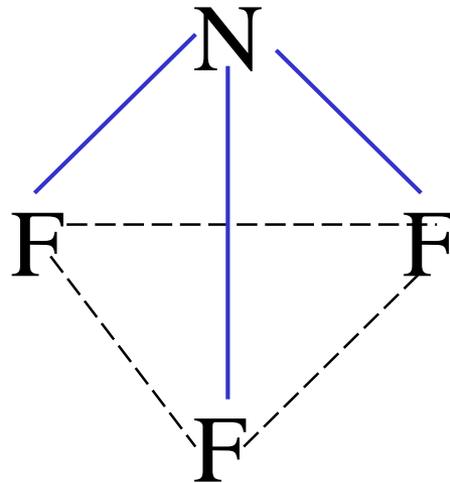
sp:	180°	BeH ₂	гантель
sp ² :	120°	BCl ₃	треугольник
sp ³ :	109°28'	CH ₄	тетраэдр

Роль центрального атома



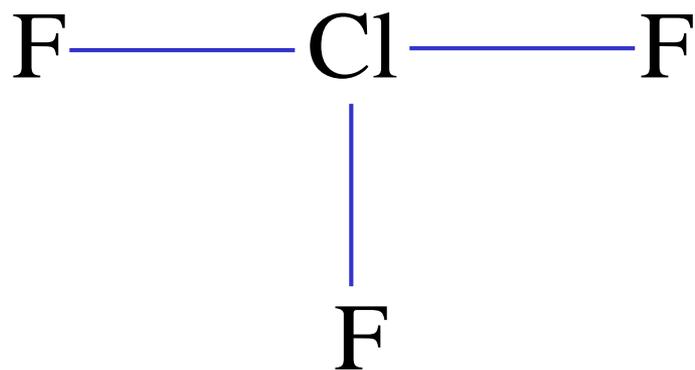
плоский

треугольник



тригональная

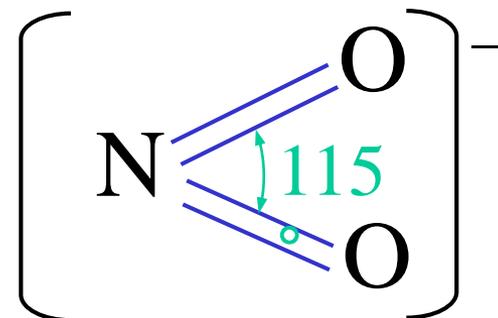
пирамида



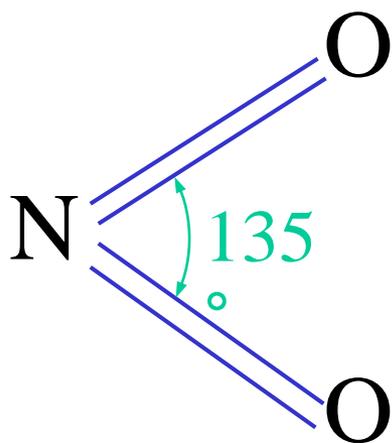
T-образная
молекула



нитроил – катион



нитрит – анион



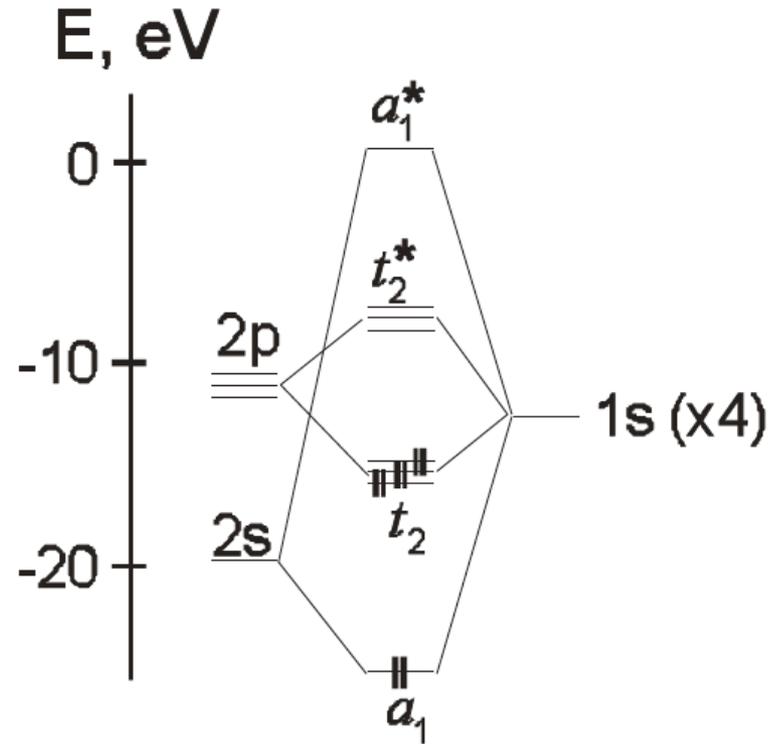
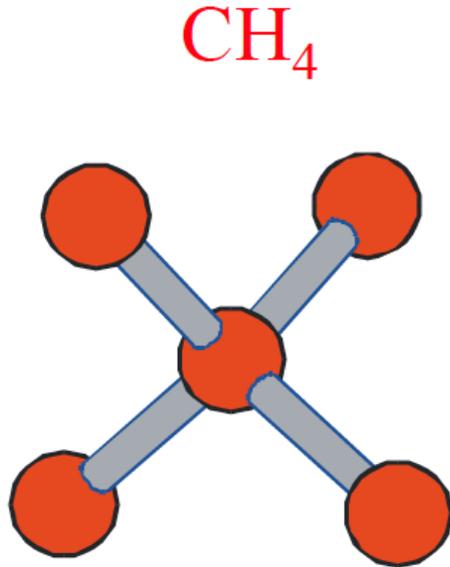
ДИОКСИД

азота



Приведенные примеры кажутся, на первый взгляд, противоречащими друг другу и необъяснимыми, однако введение дополнительных факторов, которые рассмотрены ниже, позволяют вполне логично описать указанные молекулярные конфигурации.

Гибридные орбитали (sp^3)



Вывод гибридных орбиталей:

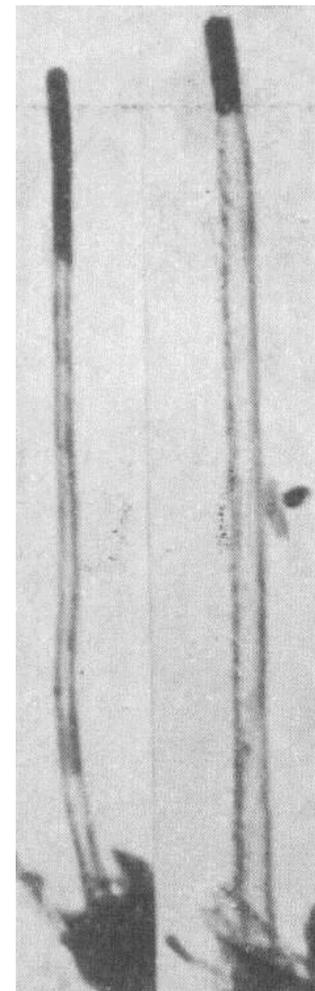
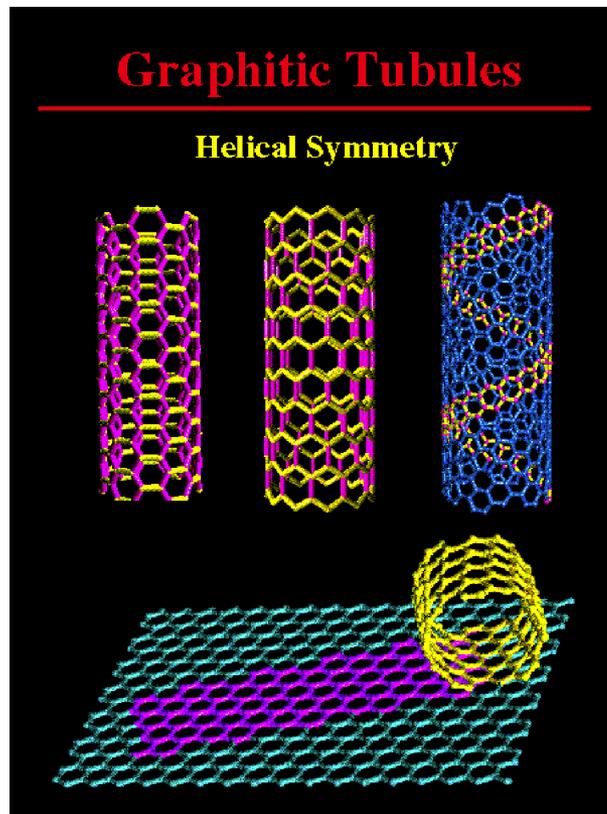
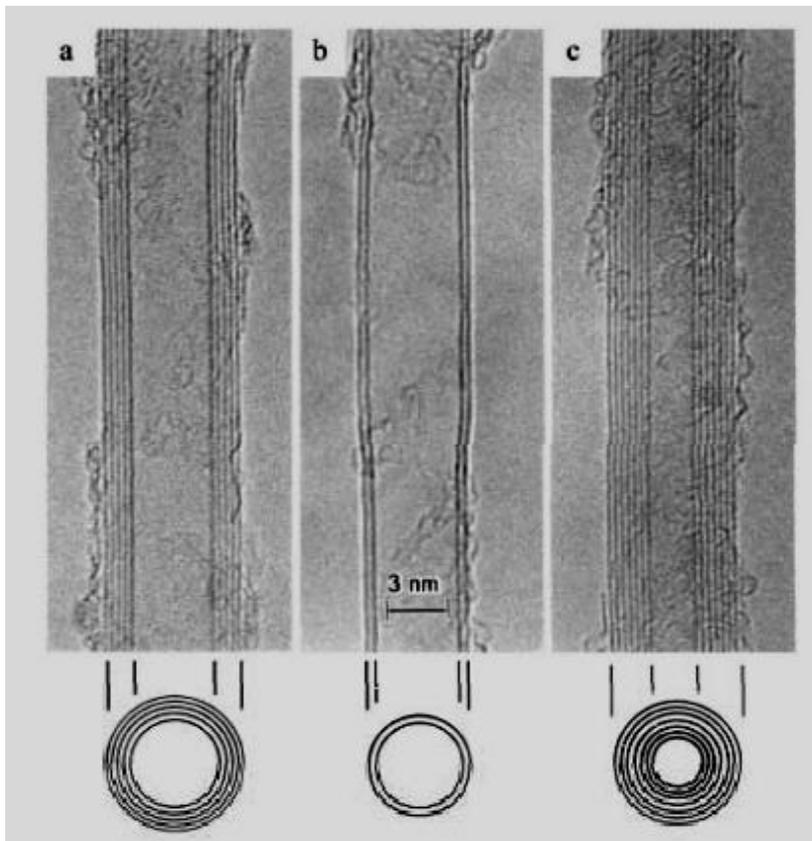
$$h_1 = \phi(s) + \phi(p_x) + \phi(p_y) + \phi(p_z)$$

$$h_2 = \phi(s) - \phi(p_x) - \phi(p_y) + \phi(p_z)$$

$$h_3 = \phi(s) - \phi(p_x) + \phi(p_y) - \phi(p_z)$$

$$h_4 = \phi(s) + \phi(p_x) - \phi(p_y) - \phi(p_z)$$

«Нано»?углерод (sp^2)

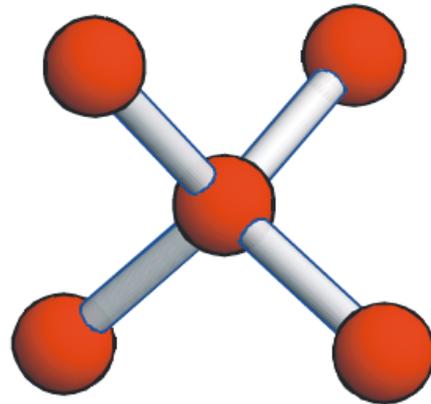


ТЕМ наблюдение **Т.Иijima** (**Nature, 1991**) коаксиальных многостенных нанотрубок с различными внутренними диаметрами и числом оболочек с различной хиральностью.

Л.В.Радужкевич, В.М.Лушкинович. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железе ЖФХ (**1952**)

Гибридизация и локализация

Понятие о гибридизации вводят для объяснения геометрической и энергетической равноценности химических связей, которые представляются как локализованные между взаимодействующими атомами.

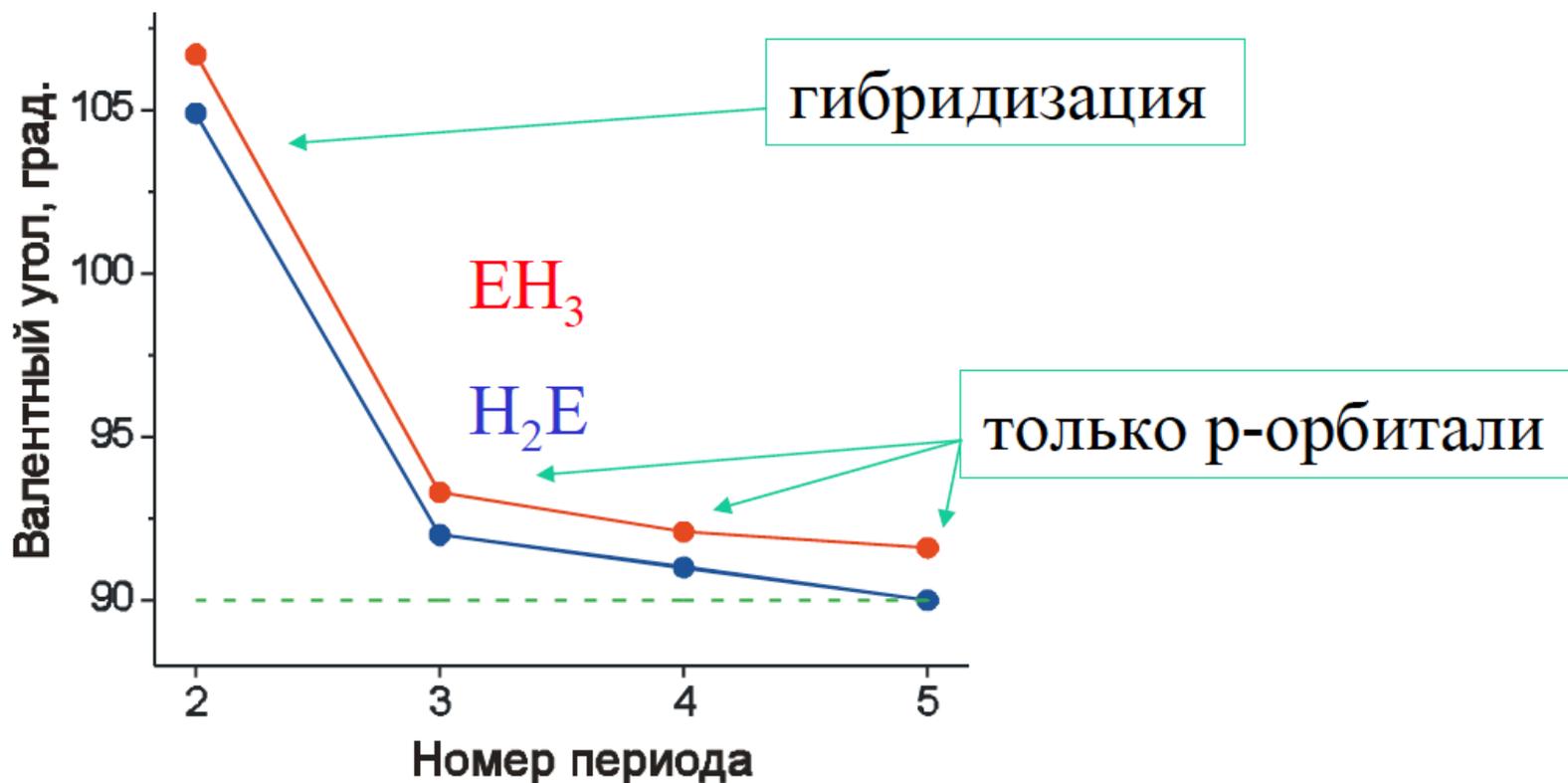


Но:

Только в двухатомных молекулах химическая связь полностью локализована !

Ограничения

Только у атомов элементов 2го периода остов состоит из 1s-оболочки. Как следствие, валентные 2s и 2p орбитали находятся в одной и той же области пространства –
– смешивание орбиталей реально!

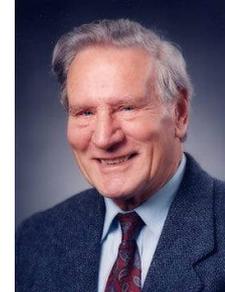


«Выбор» молекулами геометрии

Любая молекула в основном состоянии имеет ту геометрическую форму, которая соответствует минимуму полной энергии и, соответственно, максимуму суммарной энергии всех химических связей

В основе метода Гиллеспи: минимизация ослабления химической связи при минимализации отталкивания электронных пар (связывающих и неподеленных)

Молекулярная геометрия

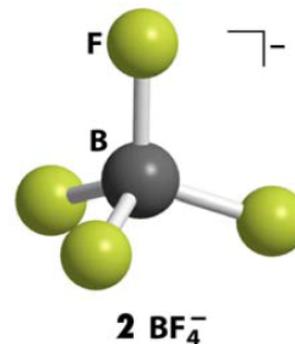


Метод Гиллеспи:

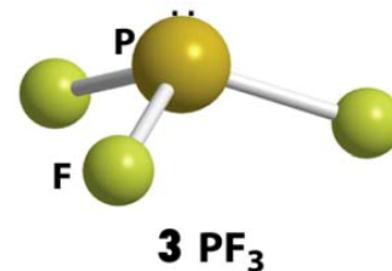
теория взаимного отталкивания электронных пар

Основа – метод ВВС

1. Направленность ковалентной связи
2. Связь $2s - 2p$



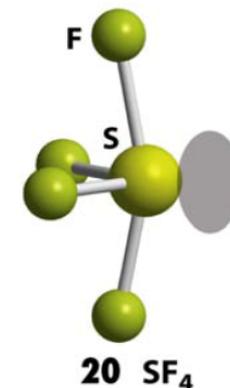
Structure 2-2
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. F. Rourke, M. T. Weller, and T. A. Armstrong



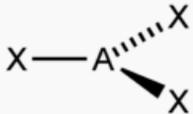
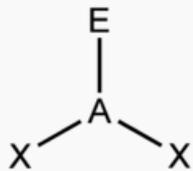
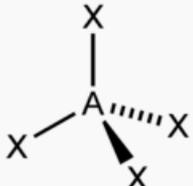
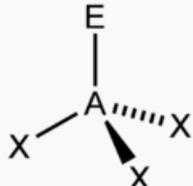
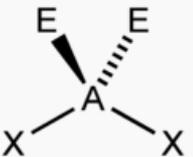
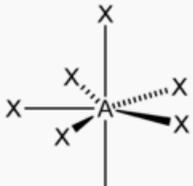
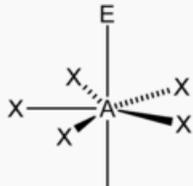
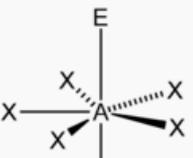
Structure 2-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. F. Rourke, M. T. Weller, and T. A. Armstrong

Задача:

Определить (предсказать) геометрическую конфигурацию молекул и ионов на основе установления числа электронных пар, окружающих центральный атом



Structure 2-20
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. F. Rourke, M. T. Weller, and T. A. Armstrong

Общее число электронных пар.	Геометрия 0 свободных пар	1 свободная пара	2 свободные пары	3 свободные пары
2	 Линейная			
3	 Равносторонний треугольник	 Искаженная		
4	 Тетраэдр	 Тригональная пирамида	 Искаженная	
5	 Тригональная бипирамида	 Бисфеноид	 Т-форма	 Искажённая
6	 Октаэдр	 Квадратная пирамида	 Плоский квадрат	
7	 Пентагональная бипирамида	 Пентагональная пирамида	 Искажённая	

Положения метода Гиллеспи

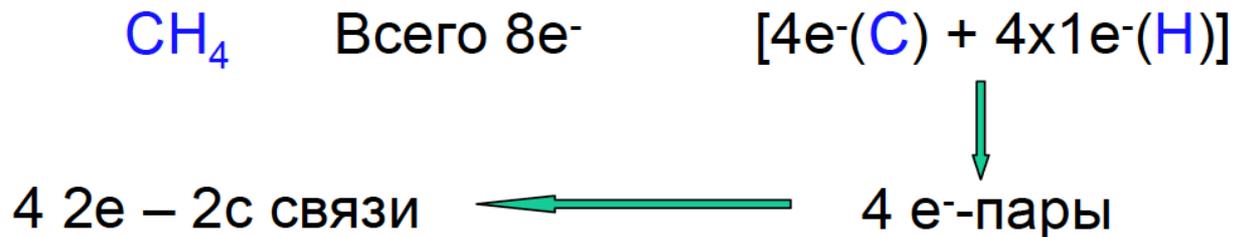
Правило 1

Поделенные и неподеленные электронные пары располагаются вокруг центрального атома таким образом, чтобы быть максимально удаленными друг от друга

Правило 2

Неподеленная (несвязывающая) электронная пара занимает больший объем, чем поделенная (связывающая)

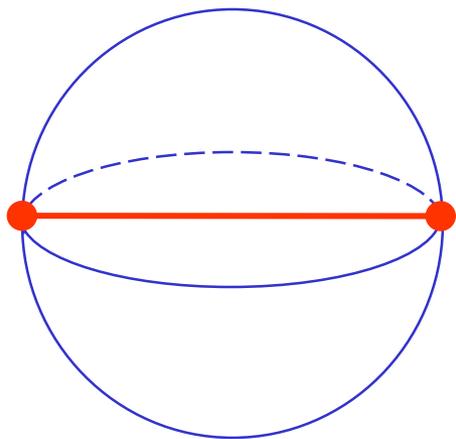
Пример



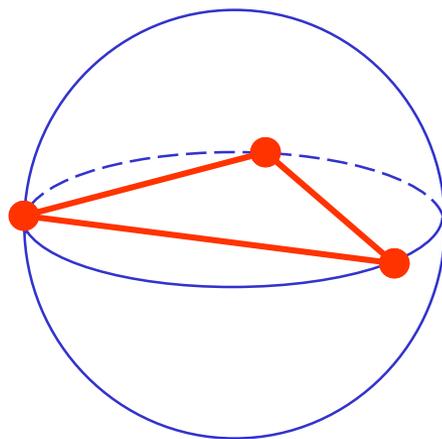
Тип: AB_4

Геометрия: тетраэдр

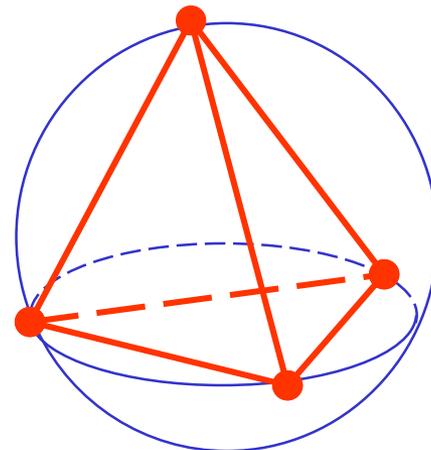
Расположение небольшого числа электронных пар на поверхности сферы



2 пары

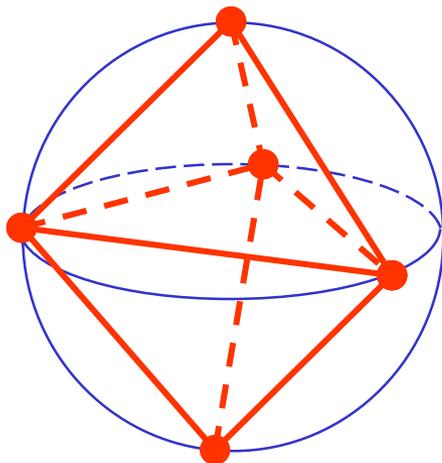


3 пары

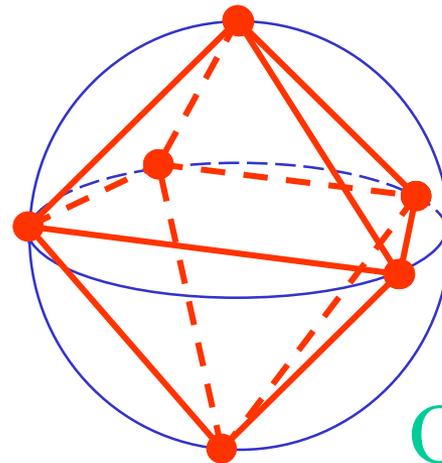


4 пары

Тригон.
бипирамида

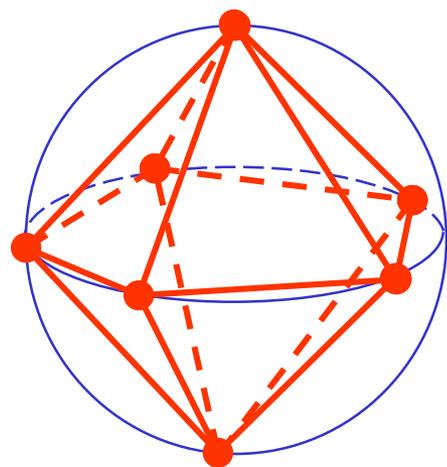


5 пар



Октаэдр

6 пар



пентагон.
бипирамида

7 пар

$$СЧ = L + E$$

стерическое

число

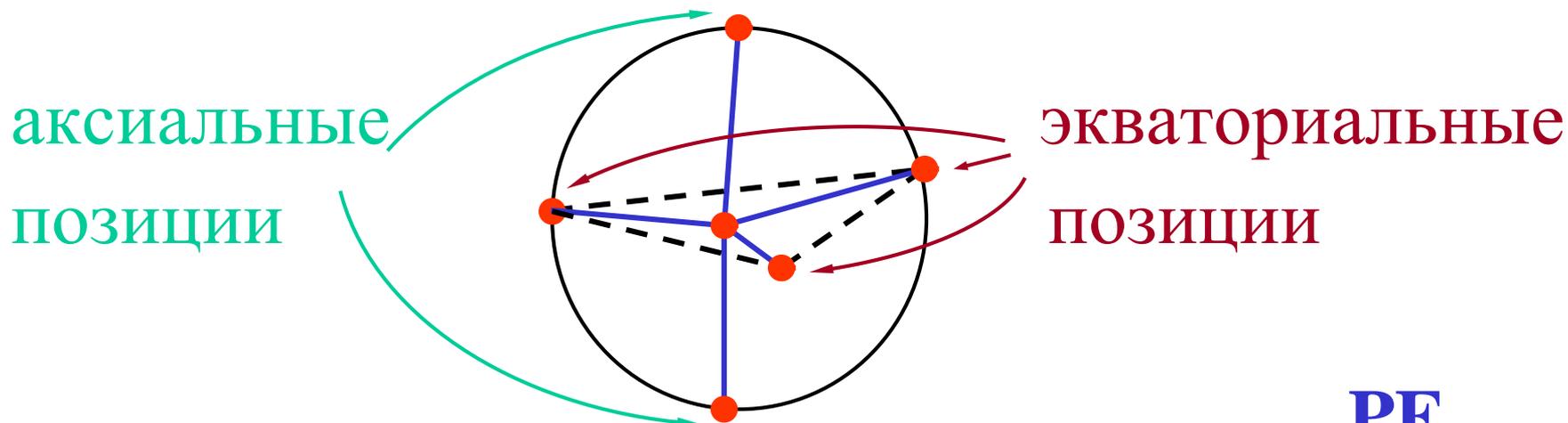
подел.

э.п.

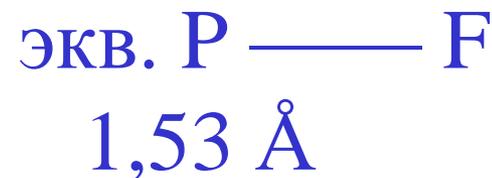
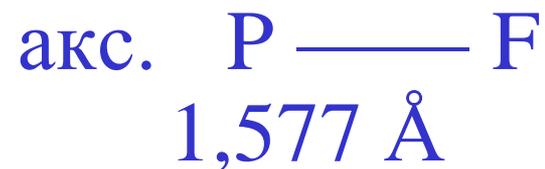
неподел.

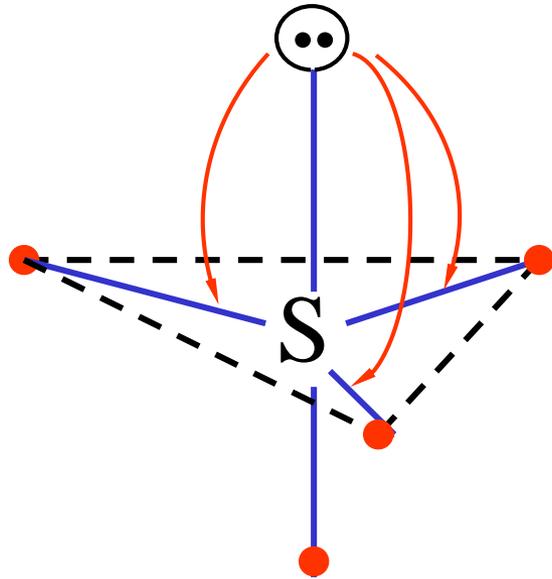
э.п.

Тригональная бипирамида

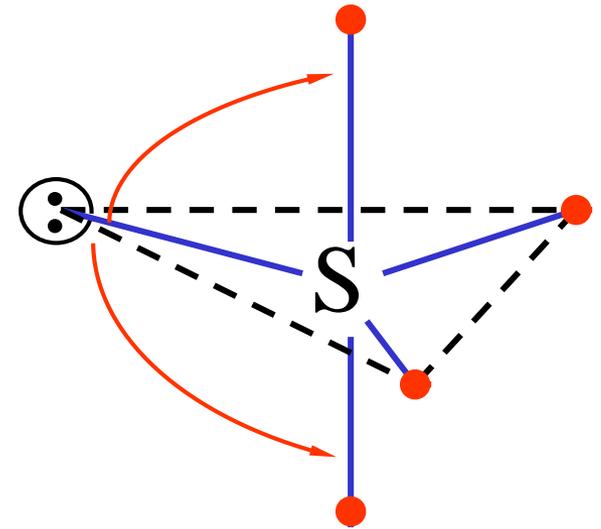


экваториальное положение
неподеленных пар энергетически
предпочтительней





$\angle 90^\circ$ – аксиал. НП



$\angle 90^\circ$ – экватор. НП

Применения метода Гиллеспи

Молекула NH_3

Всего 8 e^-

$[5 e^- (\text{N}) + 3 \times 1 e^- (\text{H})]$

3 $2s - 2e$ связи + 1 н.п.



Тип: AB_3E

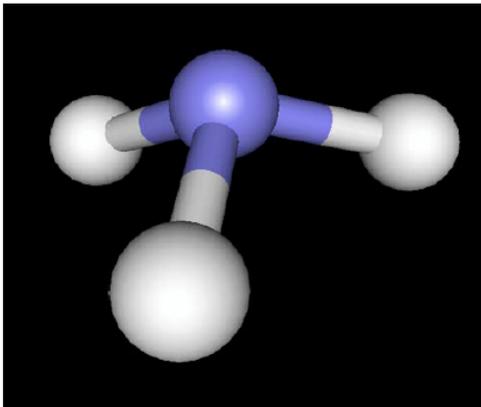
A – центральный атом

B – лиганд ($2s - 2e$ связь)

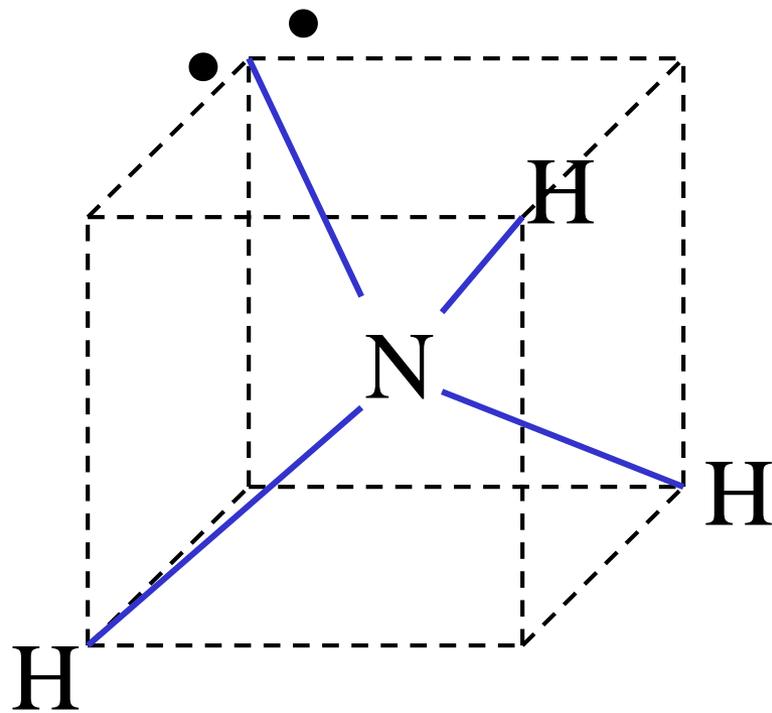
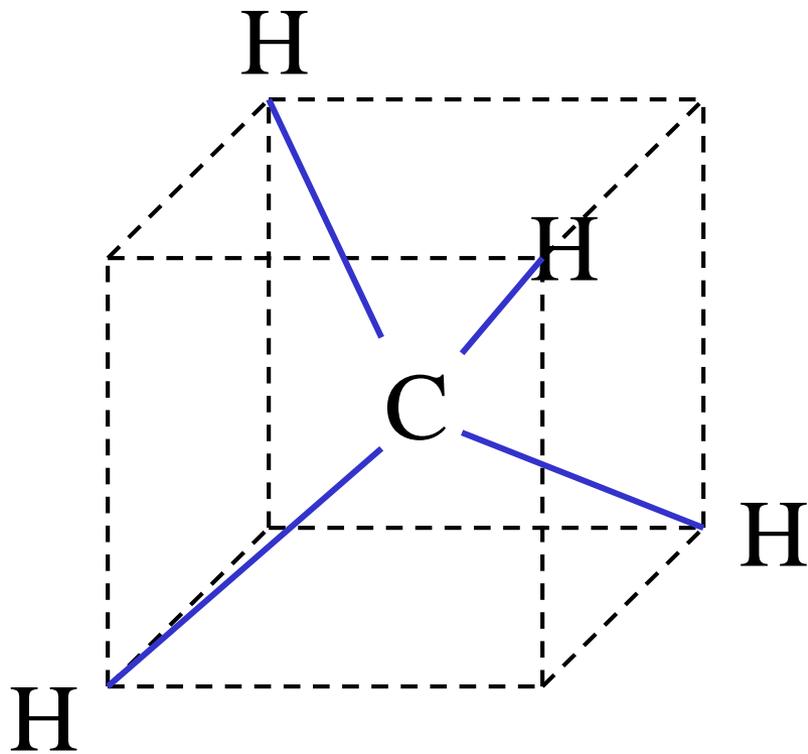
E – неподеленная пара

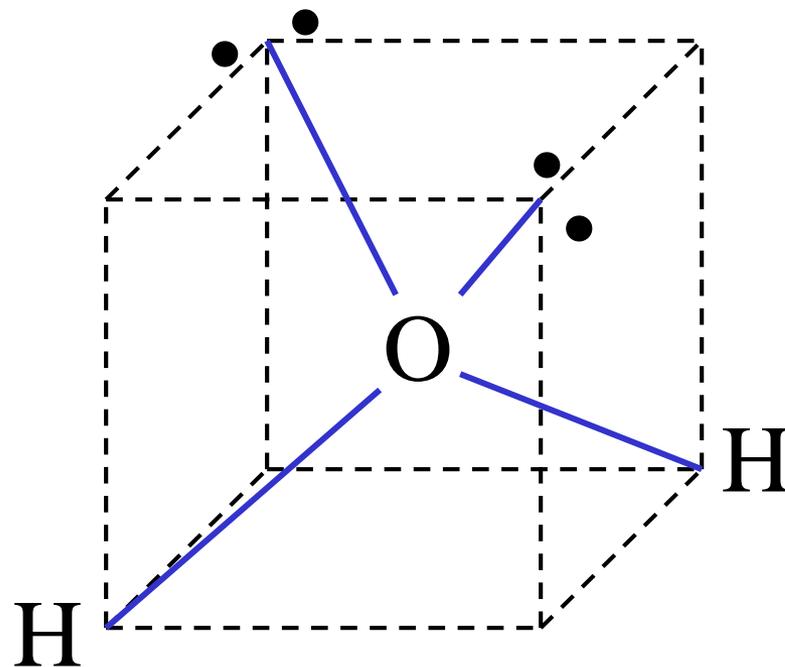
Геометрия: тригональна прирамида (реальная)

Псевдотетраэдр (с учетом e^- -пары)



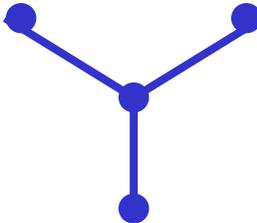
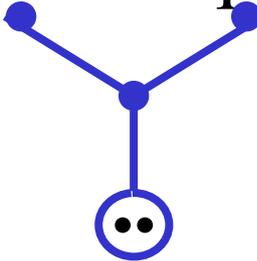
$$\angle \text{H} - \text{N} - \text{H} = 107.3^\circ$$

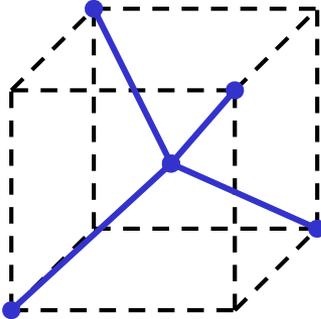
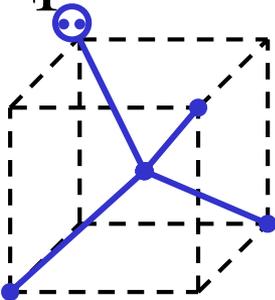
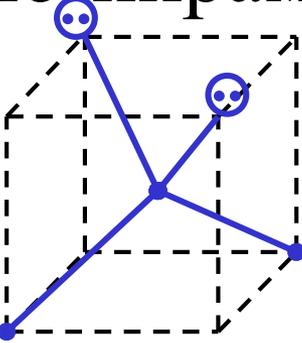


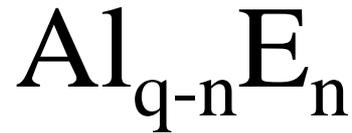


$$\angle \text{HON} = 104,5^\circ$$

Изоэлектр. ряд молекул

С4 (q)	Число неподелен- ных пар	Структура молекул	Пример
2	n 0	 линейная	$\text{BeH}_2, \text{CO}_2, \text{MgCl}_2$
3	0	 плоская тригональная	<u>SO_3</u> , <u>BF_3</u>
3	1	 изогнутая	<u>SO_2</u> , <u>O_3</u>

C4	Число	Структура	Пример
(q)	неподеленных пар	молекул	
4	0	 <p data-bbox="556 619 1159 682">тетраэдрическая</p>	$\text{CH}_4, \text{CF}_4,$ SO_4^{2-}
4	1	 <p data-bbox="320 991 1367 1053">тригонально-пирамидальная</p>	$\text{NH}_3, \text{PF}_3,$ AsCl_3
4	2	 <p data-bbox="1027 1353 1391 1416">изогнутая</p>	$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}$ SF_2



СЧ

Число

Структура

Пример

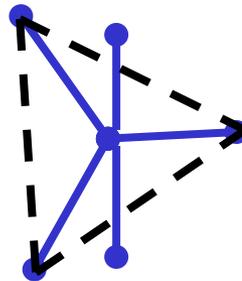
q

неподелен-
ных пар n

молекул

5

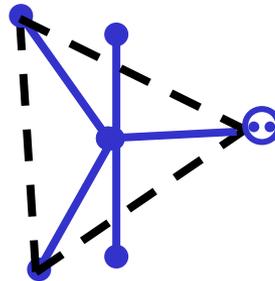
0

 PF_5, PCl_5, AsF_5

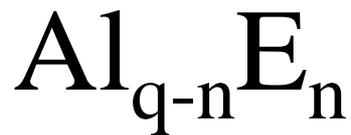
тригональная бипирамидальная

5

1

 SF_4

искаженная тетраэдрическая



СЧ

Число

Структура

Пример

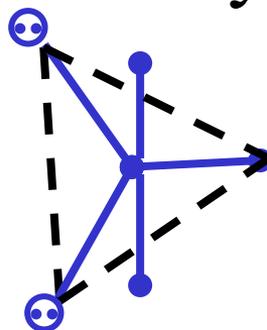
q

неподелен-
ных пар n

молекул

5

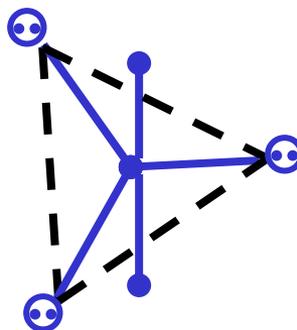
2

 ClF_3

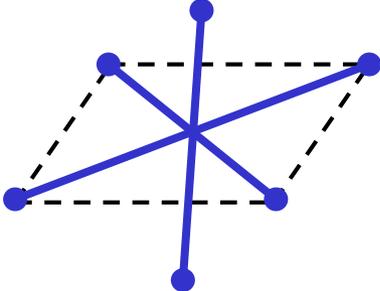
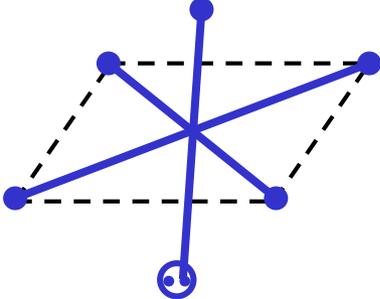
T-образная

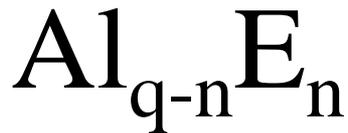
5

3

 XeF_2, I_3^-, IF_2^-

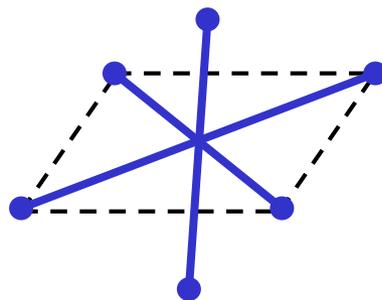
линейная

СЧ	Число	Структура	Пример
q	неподеленных пар n	молекул	
6	0	 <p data-bbox="703 786 1267 848">октаэдрическая</p>	SF_6
6	1	 <p data-bbox="510 1243 1495 1305">квадратная пирамидальная</p>	IF_5

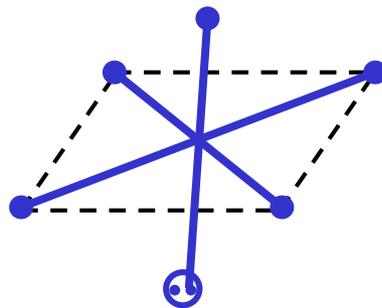


Структура молекул

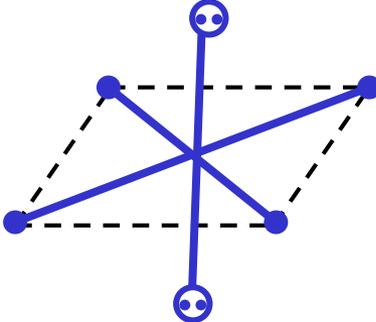
Пример

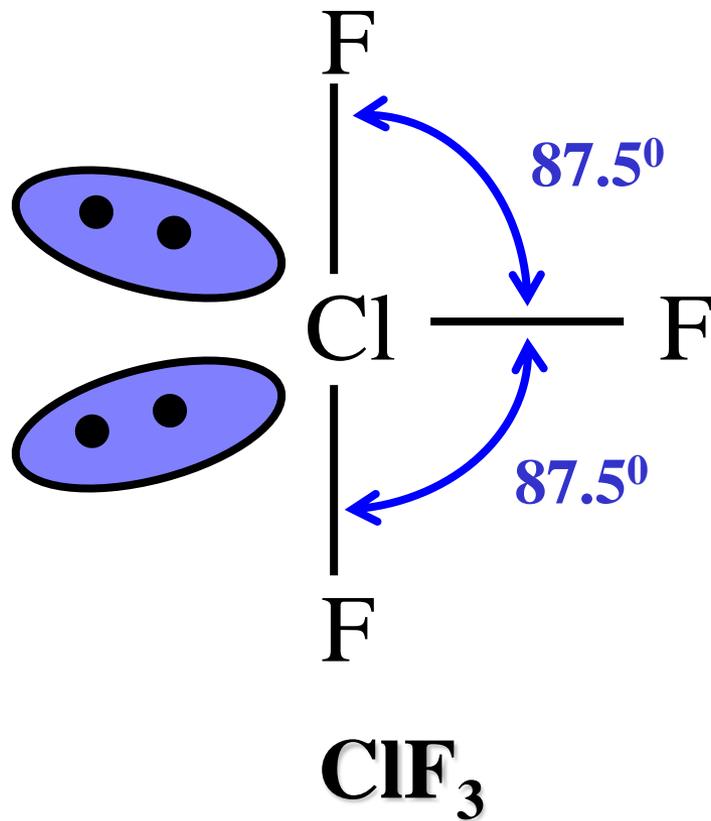
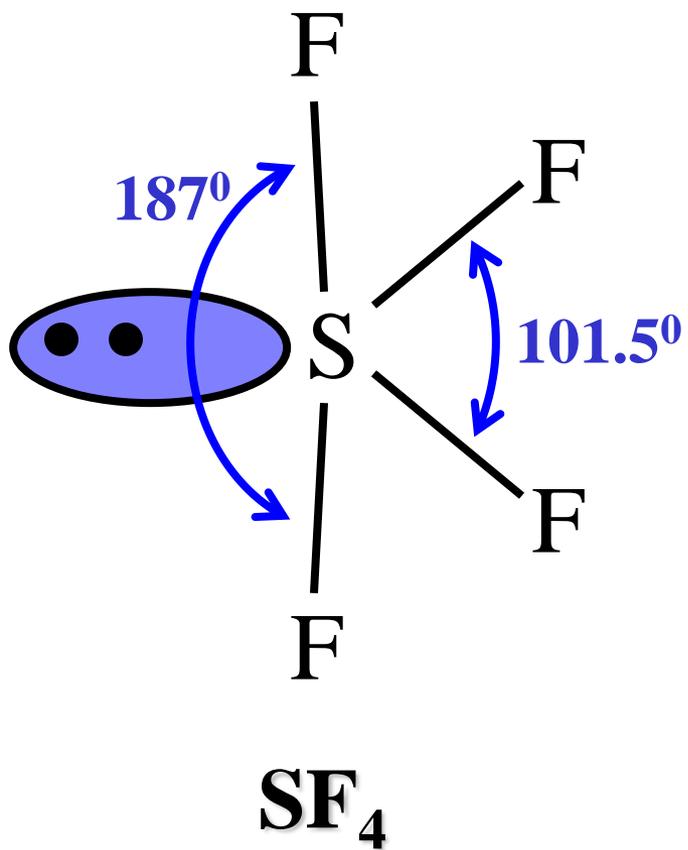


октаэдрическая



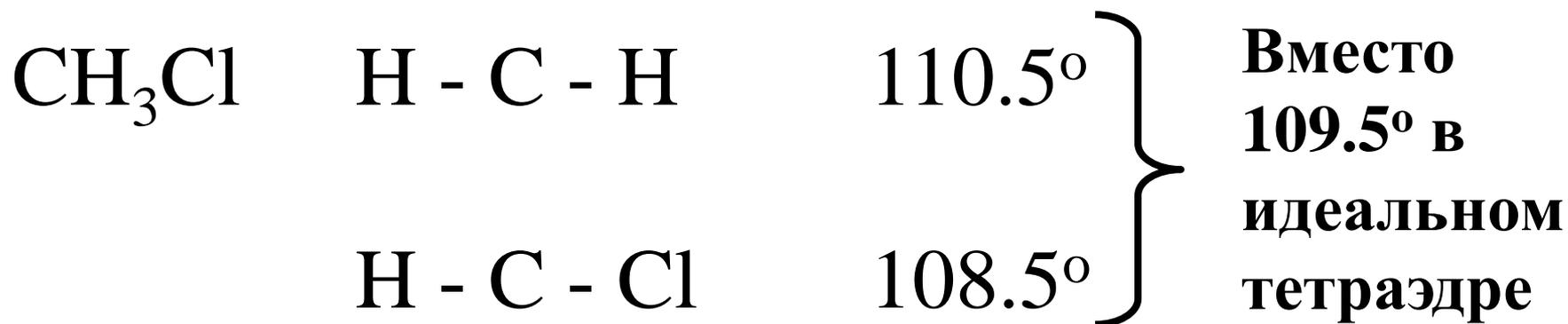
квадратная пирамидальная

СЧ	Число	$Al_{q-n}E_n$	Пример
q	неподеленных пар n	Структура молекул	
6	2		XeF_4, IF_4^-
		квадратная	

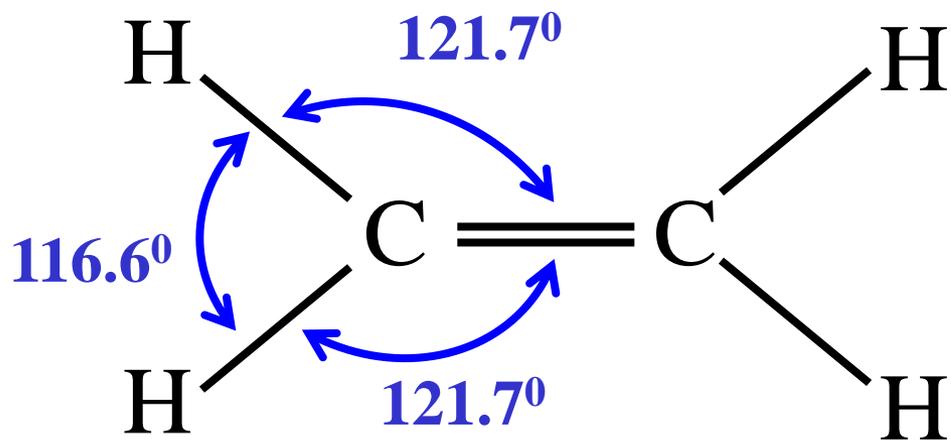


Искаженный тетраэдр

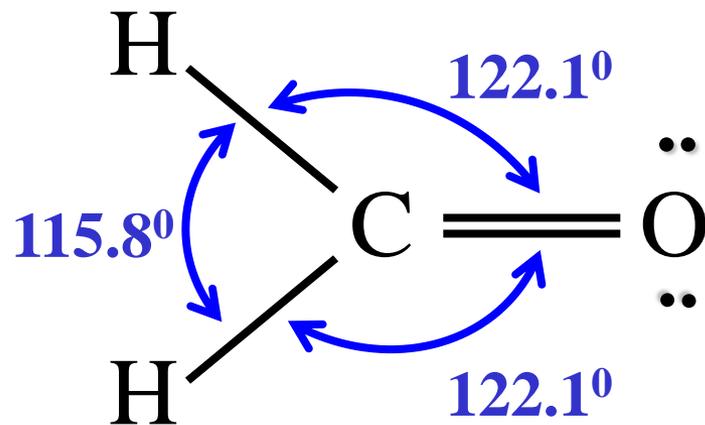
Эффект неодинаковых атомов



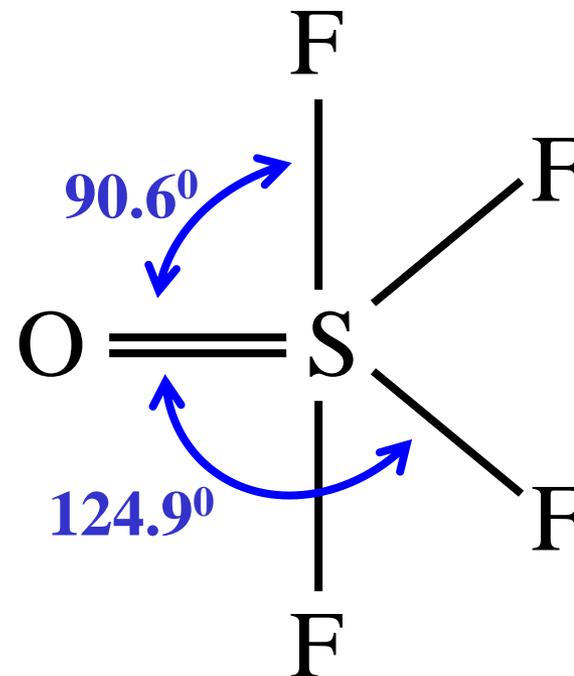
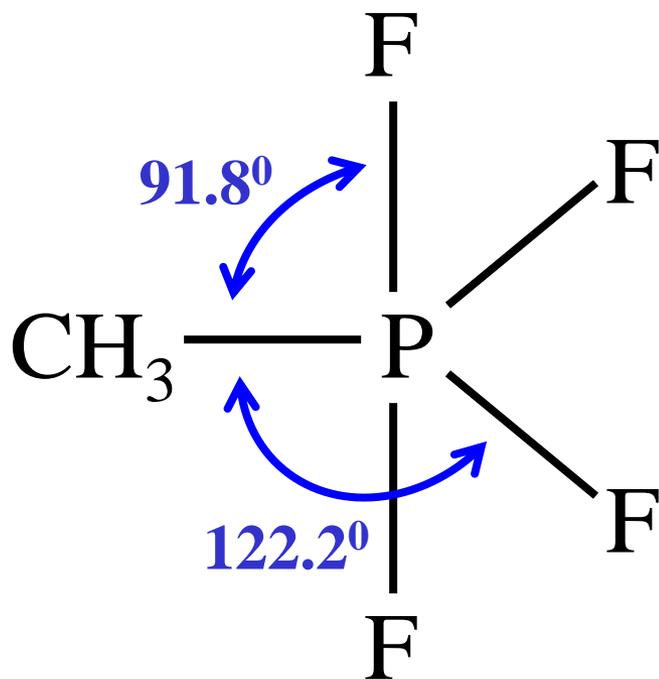
«Неодинаковые атомы» с разной электроотрицательностью перераспределяют электронную плотность в молекуле, поэтому в модели Гиллеспи они изменяют объем электронной пары, которая образует ковалентную связь с такими «неодинаковыми атомами».



ЭТИЛЕН



формальдегид



Наименее ЭО группы в эквивалентной позиции (как НП) – занимают «большой» объем

Дополнения

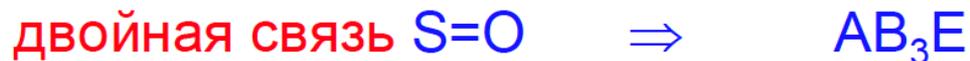
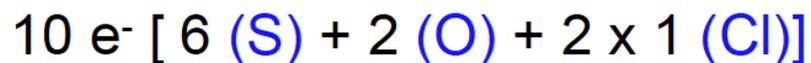
Правило 3

Объем, занимаемый электронной парой, уменьшается с ростом электроотрицательности лиганда

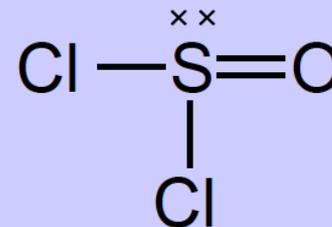


Правило 4

Две электронные пары одной двойной связи занимают больший объем, чем одна пара простой связи

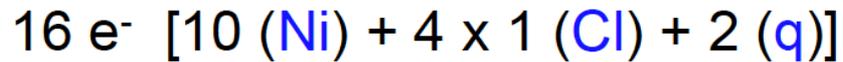


псевдотетраэдр



Ограничения метода Гиллеспи

1. Неприменимость к большинству соединений **s** и **d**-элементов



d-электроны !

?



гантель



ИОННОСТЬ СВЯЗИ !

?

2. Невозможность предсказания инертности электронной пары



инертная электронная пара !

Пространственная конфигурация молекул

МВС		Модель Гиллеспи				Геометрия молекулы	Пример
Формула молекулы	Тип гибридизации в МВС	Число электронных пар		Тип молекулы	Расположение электронных пар		
		Связывающих	Несвязывающих				
AB_2	sp	2	0	AB_2	Линейное	Линейная	BeH_2
AB_3	sp^2	3	0	AB_3	Треугольное	Треугольная	BCl_3
		2	1	AB_2E		Угловая	GeF_2
AB_4	sp^3	4	0	AB_4	Тетраэдрическое	Тетраэдр	CH_4
		3	1	AB_3E		Тригональная пирамида	NH_3
		2	2	AB_2E_2		Угловая	H_2O
AB_5	sp^3d	5	0	AB_5	Тригонально-бипирамидальное	Тригональная бипирамида	PF_5
		4	1	AB_4E		Дисфеноид	SCl_4
		3	2	AB_3E_2		T-образная	ICl_3
		2	3	AB_2E_3		Линейная	XeF_2
AB_6	sp^3d^2	6	0	AB_6	Октаэдрическое	Октаэдр	SF_6
		5	1	AB_5E		Квадратная пирамида	IF_5
		4	2	AB_4E_2		Квадрат	XeF_4
AB_7	sp^3d^3	7	0	AB_7	Пентагонально-бипирамидальное	Пентагональная бипирамида	IF_7
		6	1	AB_6E		Одношапочный октаэдр	SbF_6^{3-}

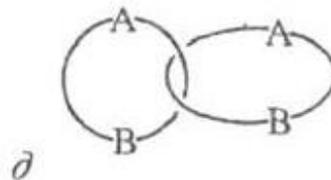
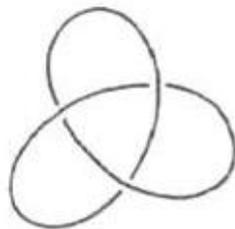
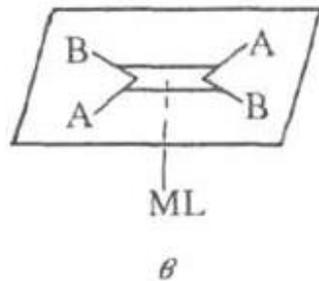
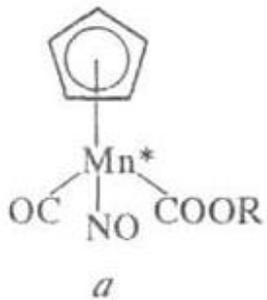
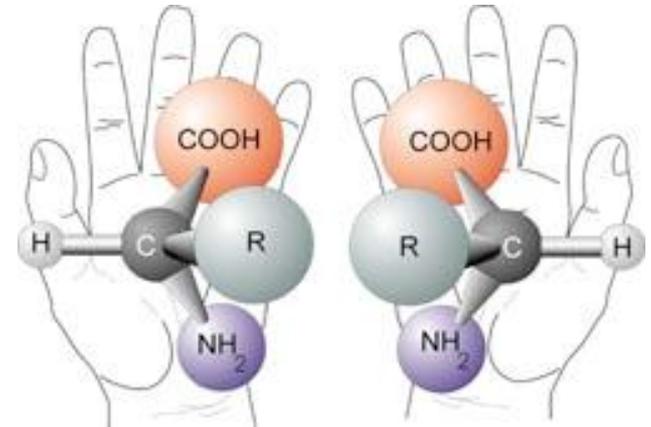
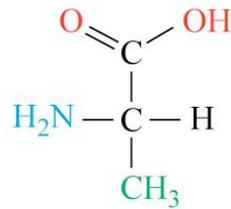
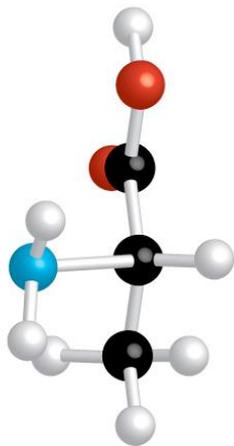
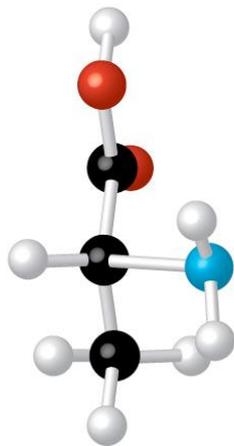
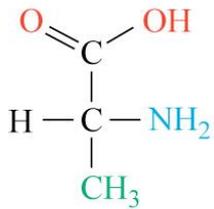
Если говорить строго...

1. Геометрия молекул, определяемая из правила Гиллеспи, не имеет отношения к гибридизации орбиталей
2. Гибридизация с помощью математических операций помогает представить ковалентные связи направленными
3. Реальная гибридизация как механизм, а не как модель, может проявляться только у элементов 2-го периода

Хиральность

аланин

Зеркало



а - центр; б - ось; в - плоскость; г - винтовая пов-сть; д - топологич. связь; А, В, С, D - разл. атомы или группы атомов, М - атом металла, L - лиганд



Метод гибридизации орбиталей и метод Гиллеспи являются простыми в использовании и для многих молекул с «классическими» ковалентными связями позволяют полуэмпирически предсказать правильные конфигурации, однако цена за это то, что они не являются универсальными и имеют ряд серьезных ограничений, которыми нельзя пренебрегать.

В историческом (и учебном) плане это отличные модели, отталкиваясь от которых понимаешь в дальнейшем лучше более сложные подходы, позволяющие более адекватно и универсально описать конфигурацию молекул, в том числе и метод молекулярных орбиталей, который в настоящее время предпочтителен для расчета и предсказания строения молекул.