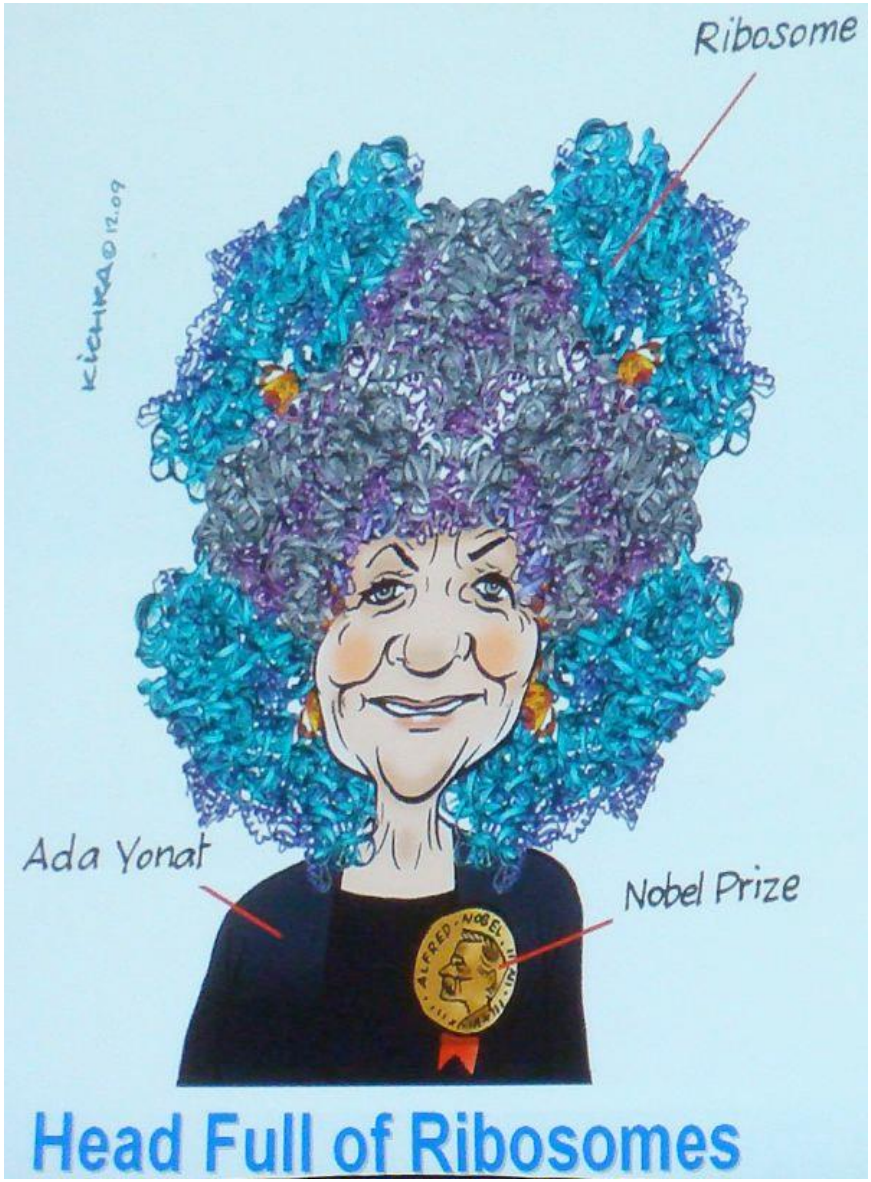
Строение неорганических молекул

Подходы **Теория Гиллеспи** **Конформации**

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

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)

Исследование структуры, конформации – важнейшая задача химии

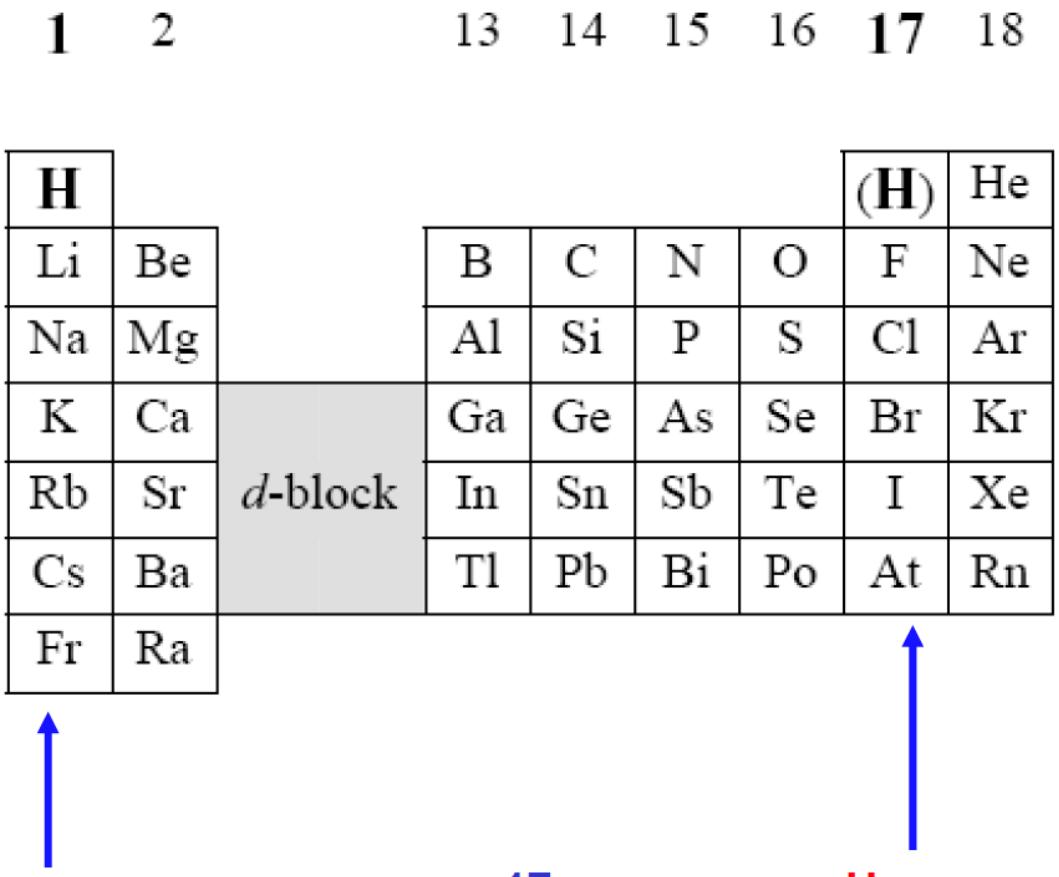
Химические взаимодействия зависят от природы атомов, в том числе от их радиуса и электронного строения.

Тип и особенности химических связей в существенной степени предопределяют строение и комплекс химических, физико – химических и физических свойств вещества, в частности, для молекул с ковалентными (направленными) связями важнейшим параметром является конформация – пространственное расположение атомов, для твердых (кристаллических) тел – координационные числа и симметрия элементарной ячейки: во всех случаях важнейшим инструментом предсказания является ПСЭ.

Водород – особый элемент

Простейшее электронное строение: $1s^1$

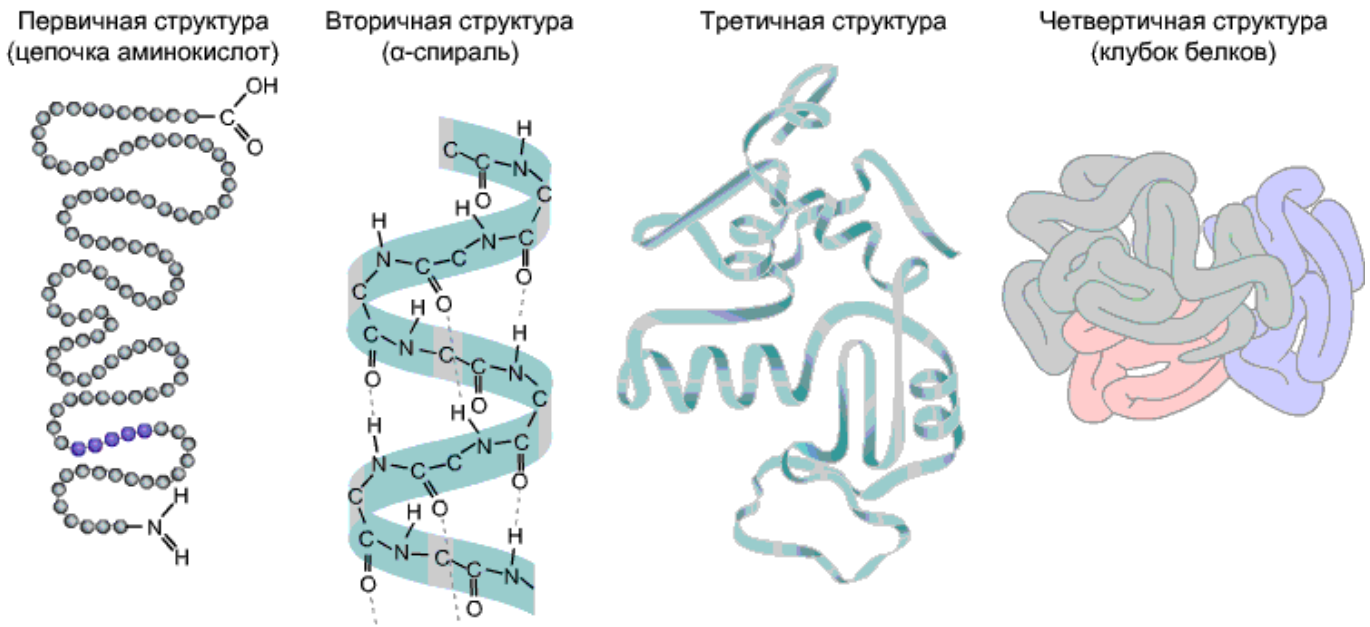
Особое положение водорода в ПС



1 группа: ион H^+ аналогичен катионам щелочных металлов – нет электронов на валентном уровне

17 группа: ион H^- аналогичен анионам галогенов – оболочка инертного газа

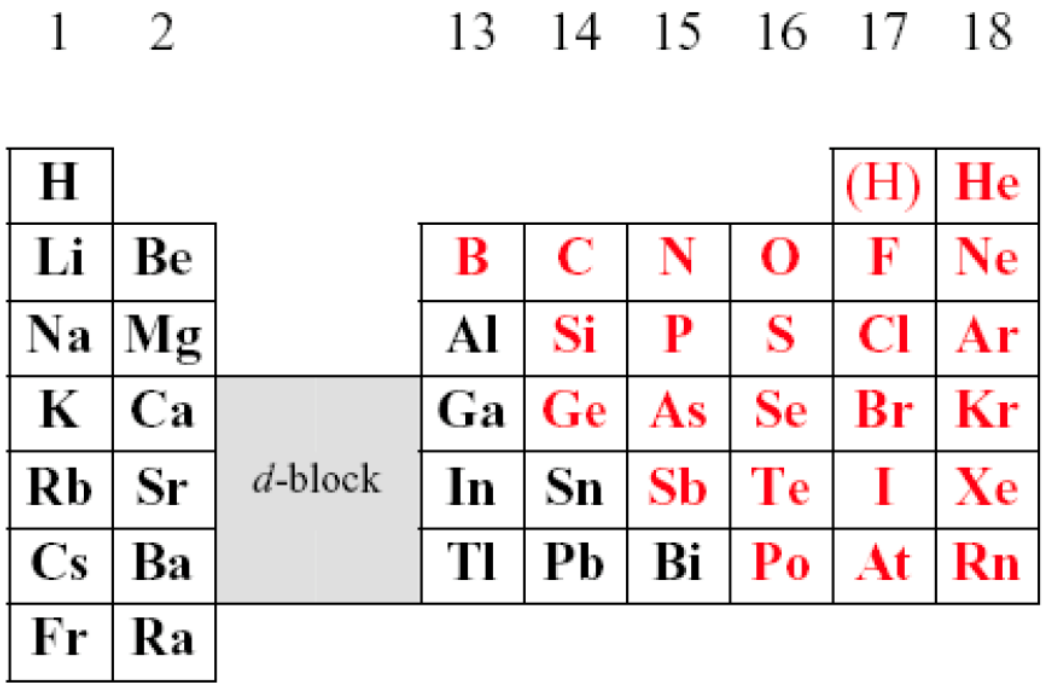
Водородная связь



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).

Элементы-неметаллы



1. Число валентных e^-: n=N–10

2. Электроотрицательность увеличивается слева направо и снизу вверх

3. Основные положительные степени окисления n, n–2

4. Основная отрицательная степень окисления –(8–n)

Всего 25 элементов-неметаллов, из них 3 радиоактивны

- Молекулярные, слоистые или цепочечные структуры с малыми к.ч.
- Плохо проводят электрический ток
- Обладают малой эластичностью и большой хрупкостью
- Имеют высокие значения электроотрицательности, больше потенциалы ионизации
- Легко образуют анионы, реагируя с металлами
- Не выделяют водород из кислот
- Образуют ковалентные оксиды, обычно с кислотными свойствами
- Образуют молекулярные фториды
- Образуют молекулярные гидриды, обладающие восстановительными свойствами

Благородные газы

He гелий (солнечный)

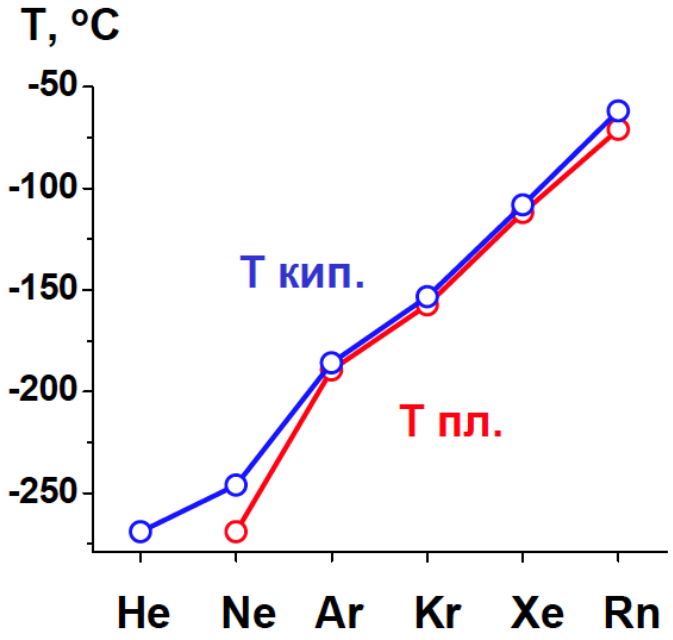
Ne неон (новый)

Ar аргон (недеятельный)

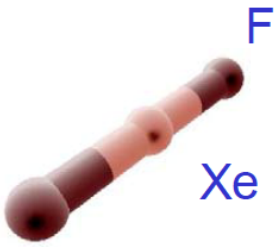
Kr криптон (скрытный)

Xe ксенон (чужой)

Rn радон (радиоактивный)



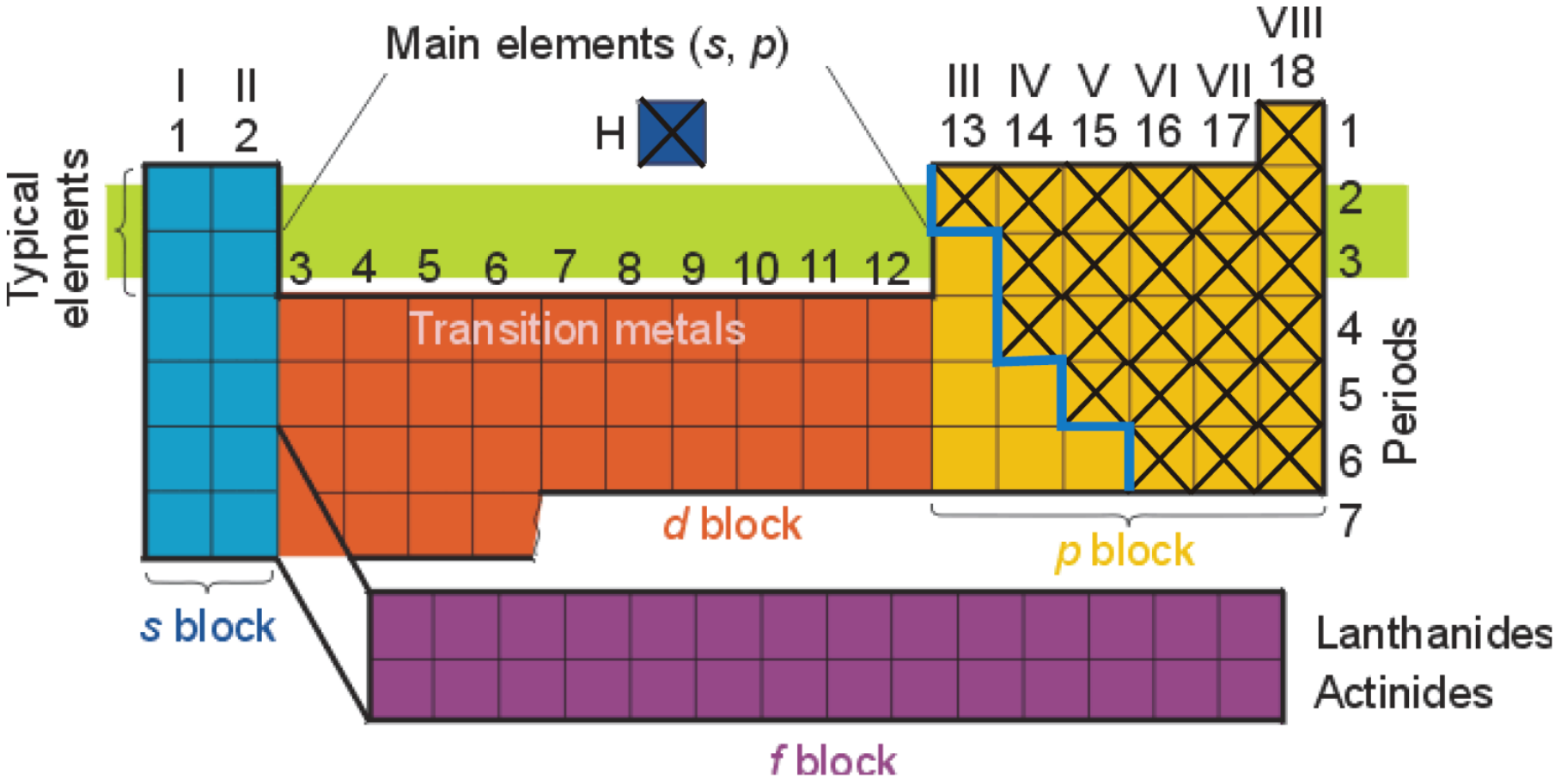
1. Имеют завершенный электронные оболочки
2. Очень нереакционноспособны
3. He, Ne, Ar не образуют химических соединений
4. Известны производные ксенона в с.о. +2, +4, +6, +8



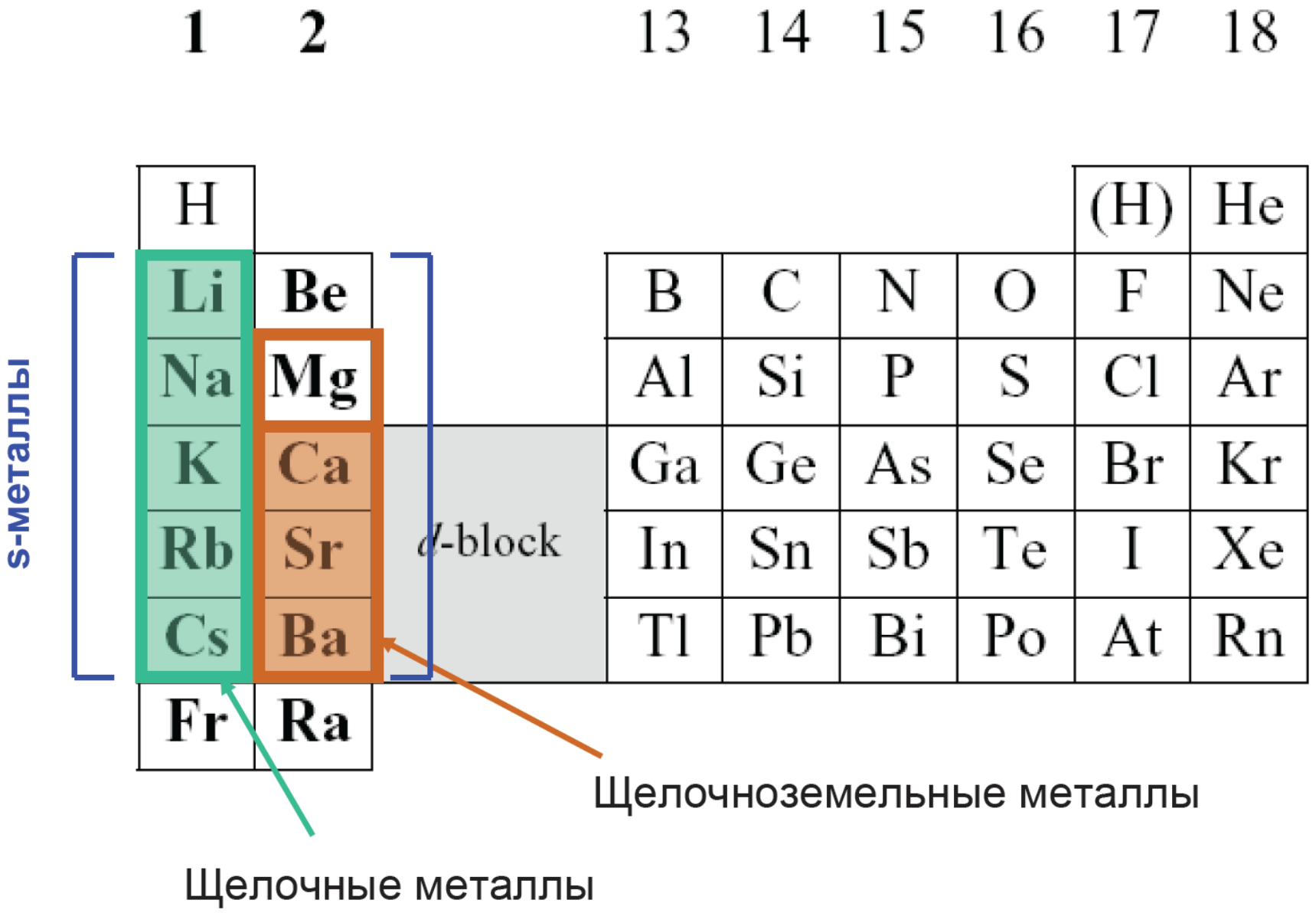
$Xe + F_2 = XeF_2$

$2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe + 4HF + O_2$

Элементы-металлы в ПС



Щелочные и щелочноземельные металлы



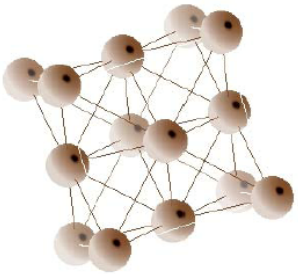
p-Металлы

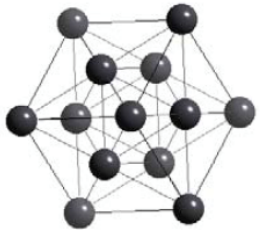
1	2		13	14	15	16	17	18
H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	*d*-block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

***p*-металлы**

1. Электронные конфигурации, как у неметаллов – незавершенный *p*-подуровень
2. Легкоплавкие металлы
3. Малые значения I_1
4. Устойчивы положительные степени окисления +n и +(n – 2)
5. Вниз по подгруппе увеличивается стабильность с.о. +(n – 2)
6. Химическая активность меньше, чем у *s*-металлов

Al





Pb

d-Металлы

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1 ряд	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
2 ряд	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
3 ряд	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

+ лантаниды

триада железа

платиновые металлы

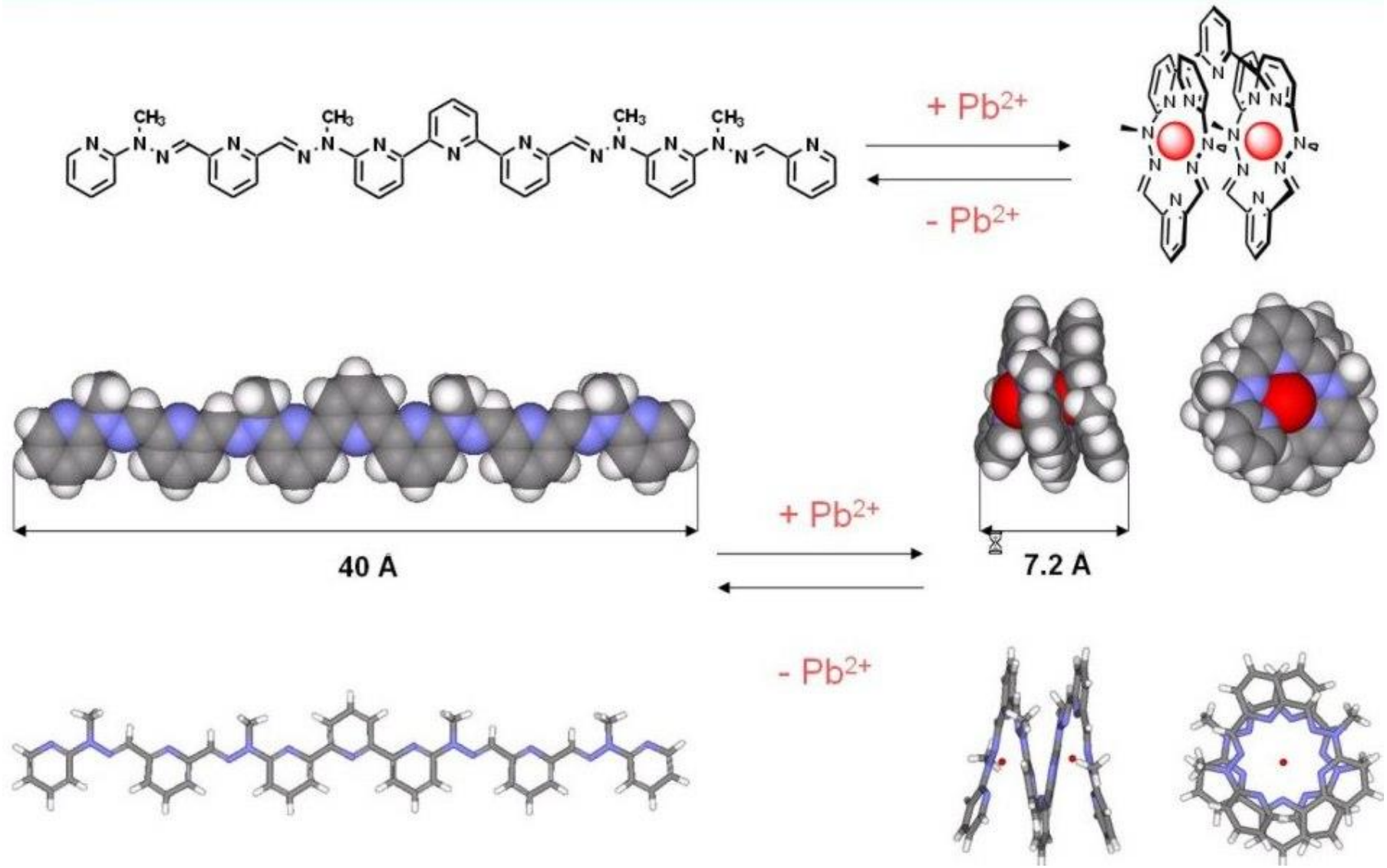
монетные металлы

Изменение электронной конфигурации:

от $[Ng]ns^2(n-1)d^1$

до $[Ng]ns^2(n-1)d^{10}$

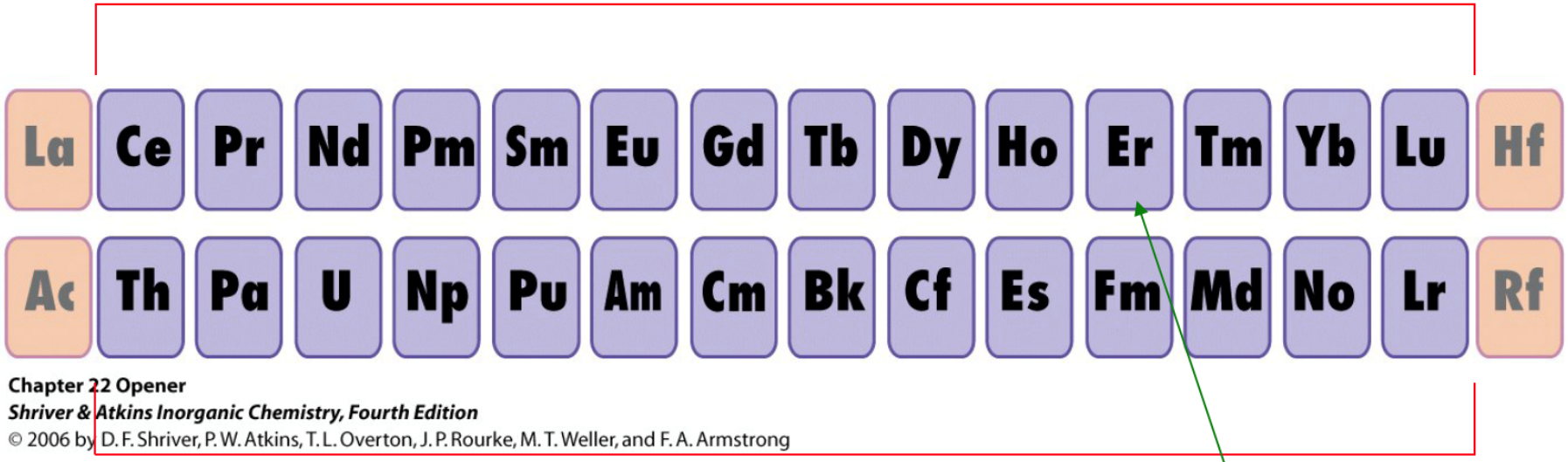
«Координационная связь» и «наномускул»



Жан – Мари Лен, супрамолекулярные соединения

f-металлы

4*f*-металлы – *лантаниды*



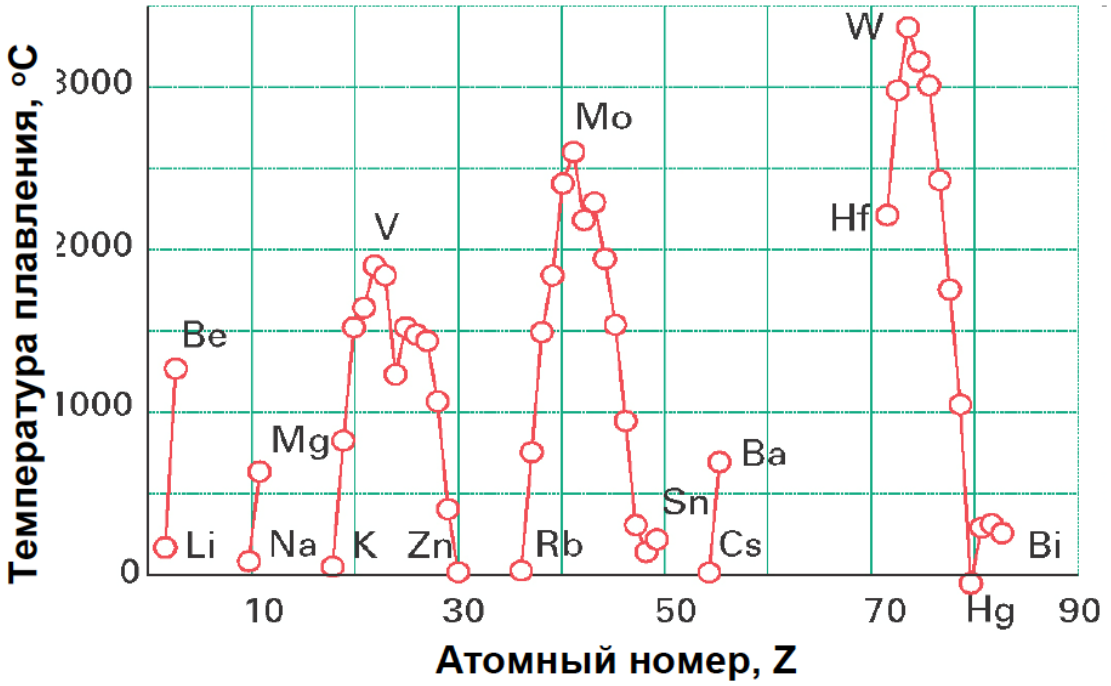
5*f*-металлы – *актиниды*

$[Xe]4f^{11}5d^{1}6s^{2}$

1. Заполняется f-подуровень n–2 периода
2. Лантаниды: степени окисления +3 для всех элементов, а также Ce^{+4}, Eu^{2+}
3. Лантаниды: радиус уменьшается от La до Lu (*лантанидное сжатие*)
4. Актиниды: химически очень разнообразны, с.о. от +2 до +7
5. Все актиниды, а также Pm радиоактивны
6. Для всех *f*-элементов характерны высокие координационные числа

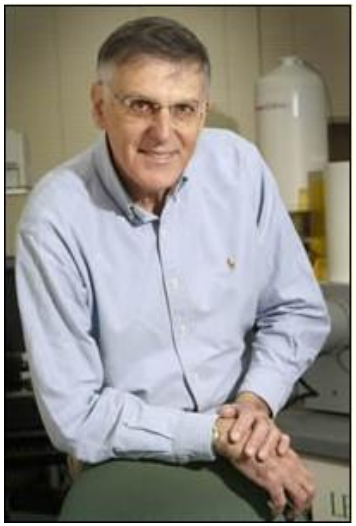
Особенности элементов-металлов

1. Широкий диапазон твердости и пластичности
2. Широкий диапазон температур плавления

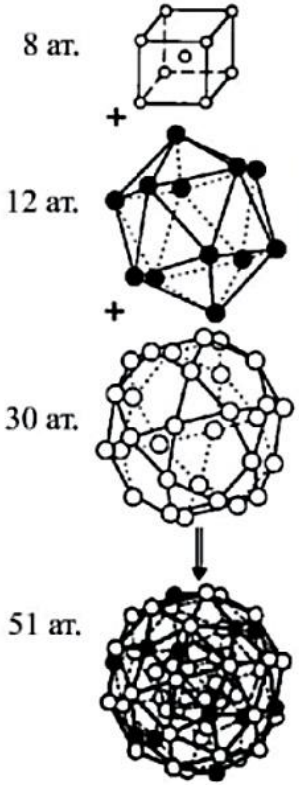


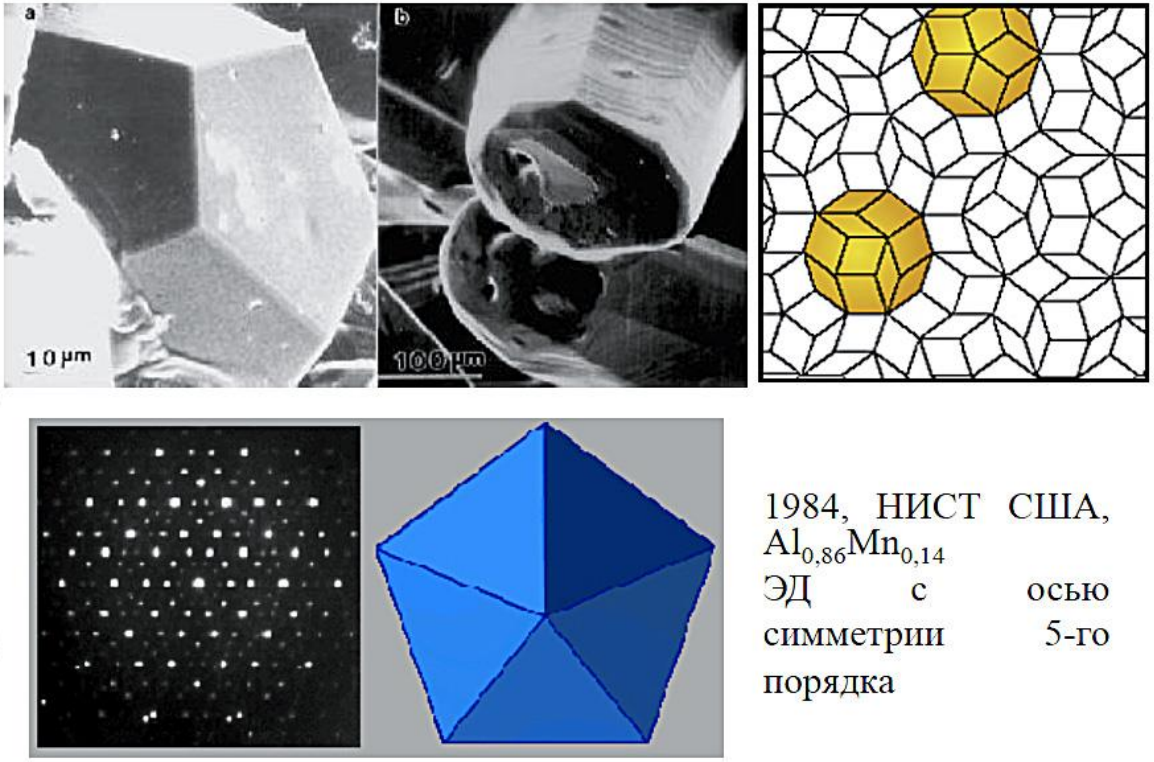
3. Различная реакционная способность
4. Различная электроотрицательность, но $\chi \leq 2$.
5. Различная удельная проводимость, но $d\sigma/dT < 0$

Нобелевская премия 2011 г.



Prof. Dan Shechtman
(Израиль)





1984, НИСТ США, $Al_{0,86}Mn_{0,14}$
ЭД с осью симметрии 5-го порядка

В квазикристаллах состава Al-Pd-Mn структура состоит из трех вставленных друг в друга оболочек, содержащих в общей сложности 51 атом.

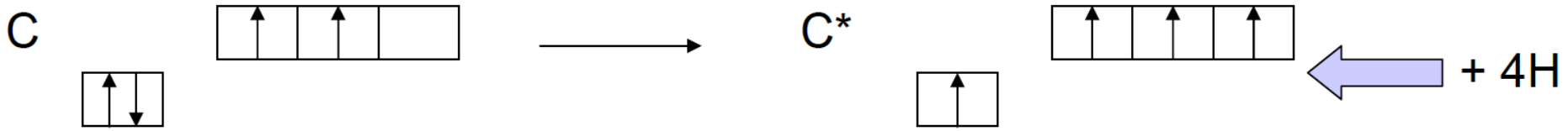
Интерметаллиды – Квазикристаллы

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, иногда сложно сказать о конфигурации «строительных блоков» (например, молекул), из которых состоит вещество.

В частном случае ковалентной связи существует ряд классических, упрощенных подходов, которые позволяют предсказать конфигурацию, в том числе, использование понятия гибридизации связей и метода Гиллеспи.

Направленность связи

Ковалентная связь образуется в направлении между атомами



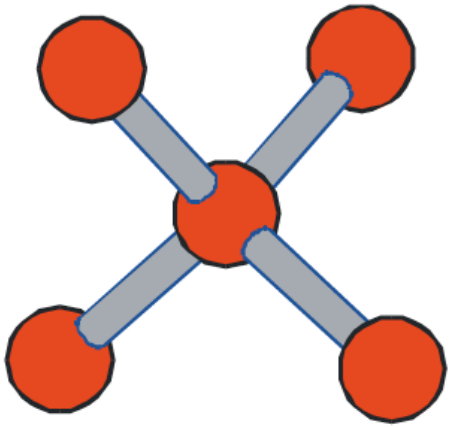
основное состояние *возбужденное состояние*

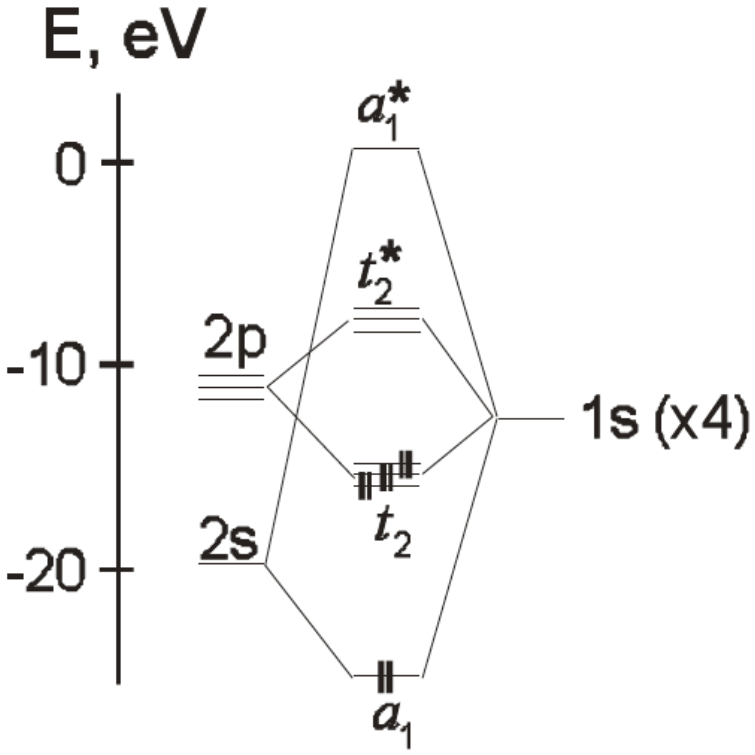
Понятие о гибридизации

sp:	180°	BeH_2	гантель
sp^2:	120°	BCl_3	треугольник
sp^3:	109°28’	CH_4	тетраэдр

Гибридные орбитали (sp^3)

CH_4



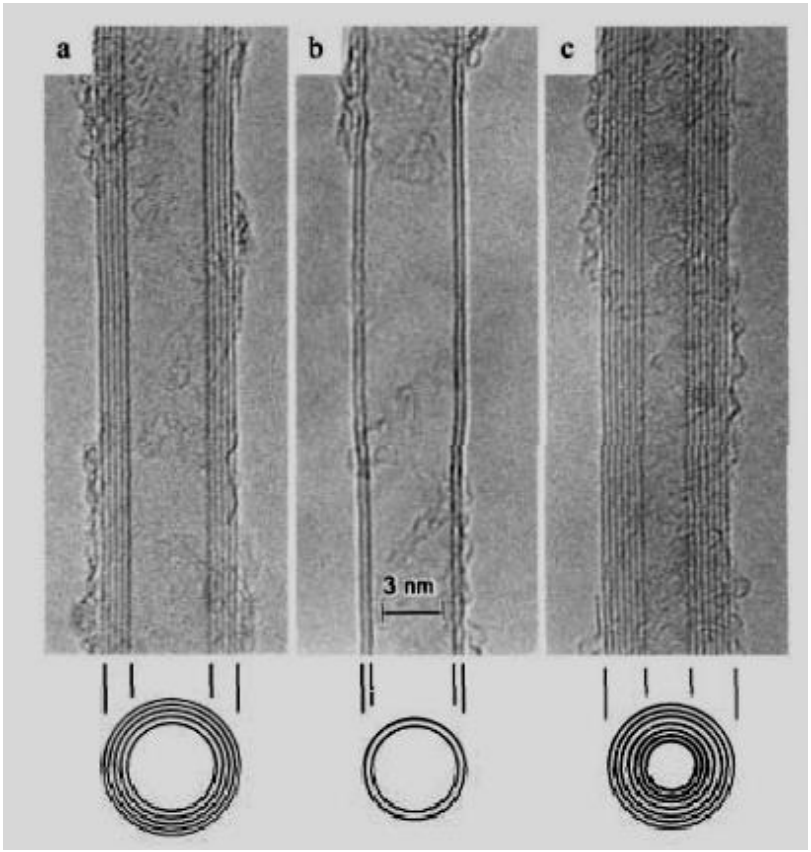


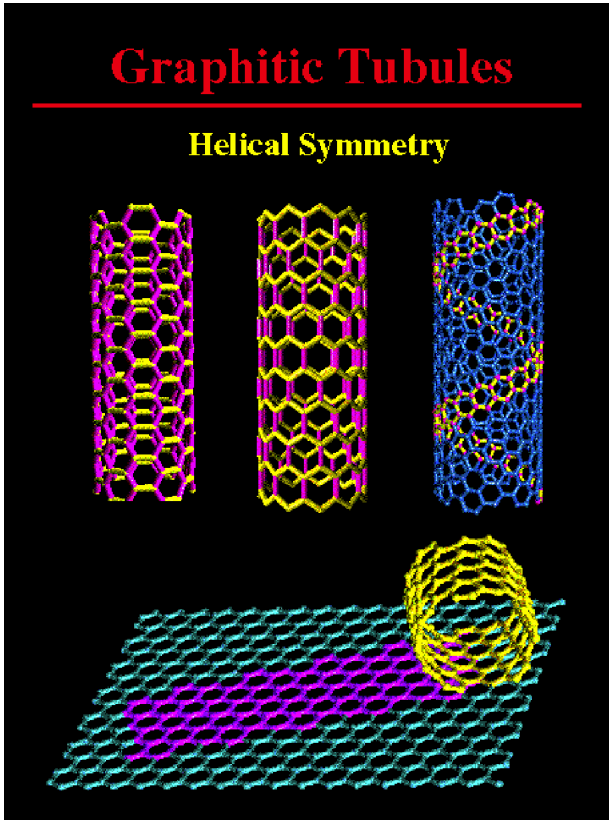
Вывод гибридных орбиталей:

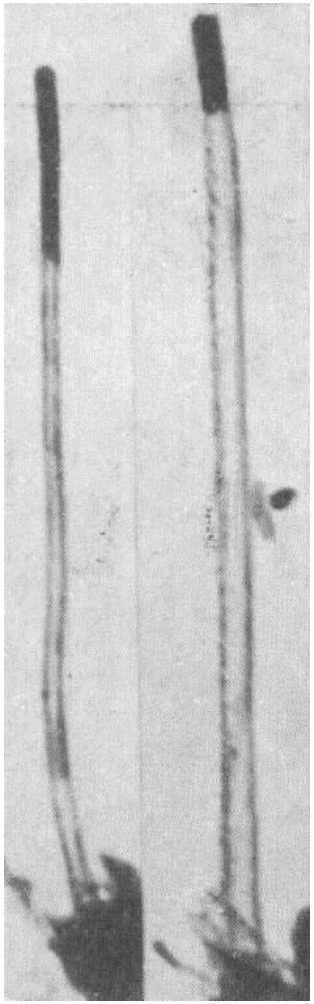
$h_1 = \phi(s) + \phi(p_x) + \phi(p_y) + \phi(p_z)$ $\quad$ $h_2 = \phi(s) - \phi(p_x) - \phi(p_y) + \phi(p_z)$

$h_3 = \phi(s) - \phi(p_x) + \phi(p_y) - \phi(p_z)$ $\quad$ $h_4 = \phi(s) + \phi(p_x) - \phi(p_y) - \phi(p_z)$

«Нано»углерод (sp^2)





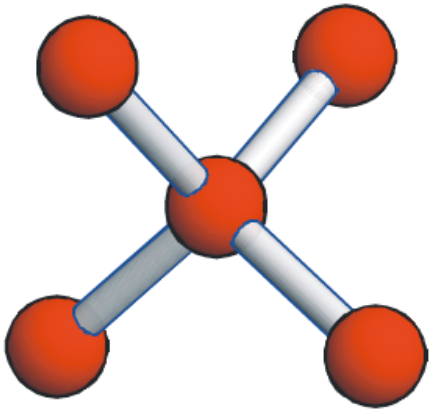


ТЕМ наблюдение J.Iijima (Nature,1991) коаксиальных многостенных нанотрубок с различными внутренними диаметрами и числом оболочек с различной хиральностью.

Л.В.Радушкевич, 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.



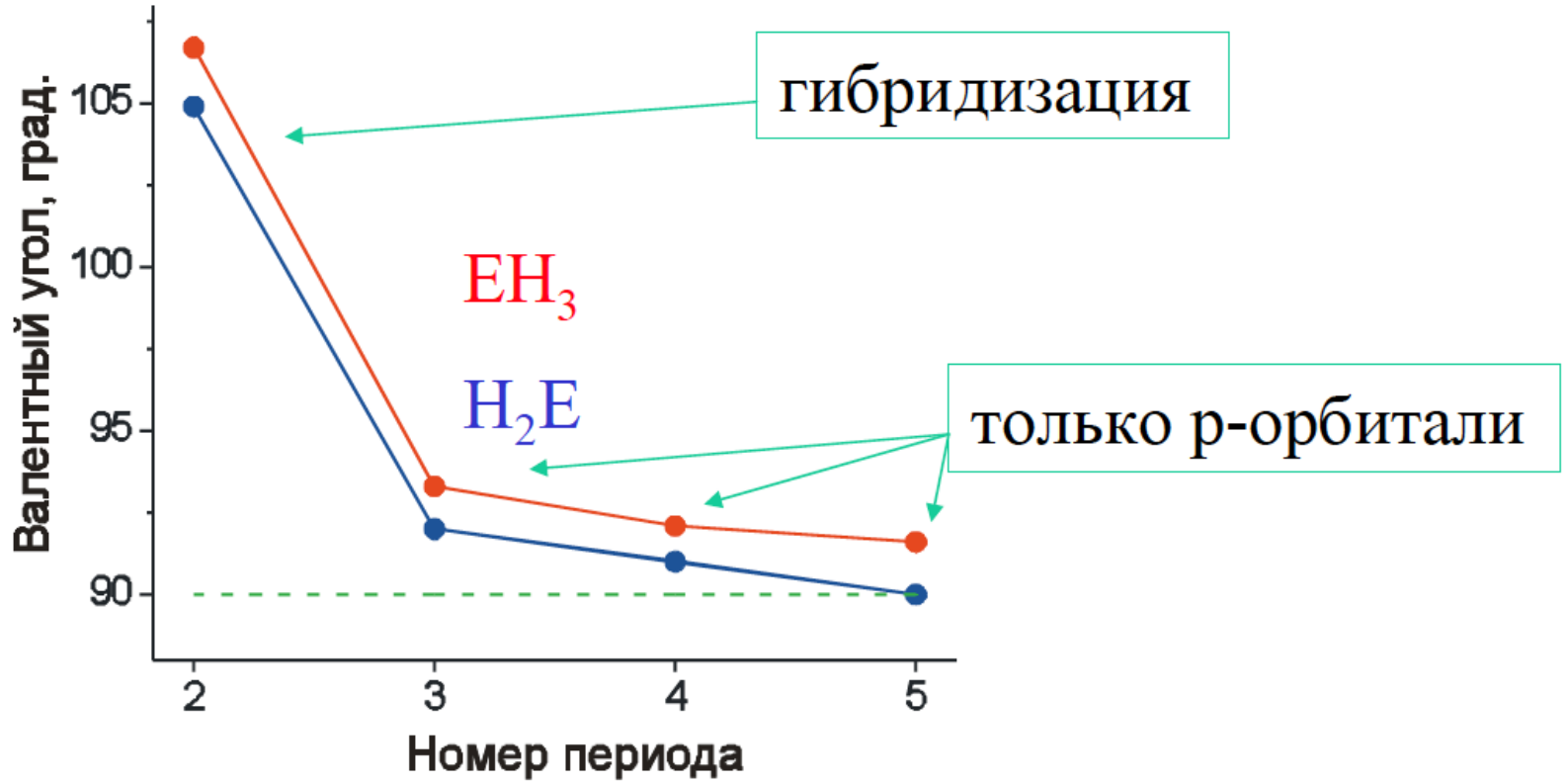
Но:

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 (связвающих и неподеленных)

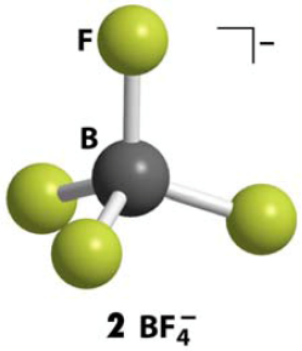
Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки

Роналд Джеймс Гиллеспи

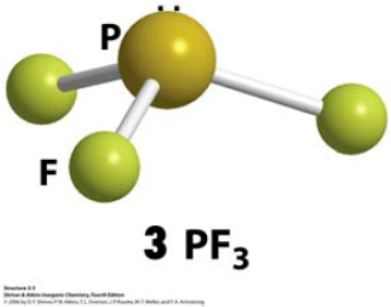
Метод Гиллеспи: (теория Р.Гиллеспи – Р. Найхолма)
теория взаимного отталкивания электронных пар

Основа – метод МВС

1. Направлнность ковалентной связи
2. Связь 2с – 2е



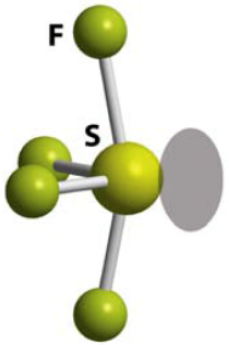
2 BF_4^-



3 PF_3

Задача:

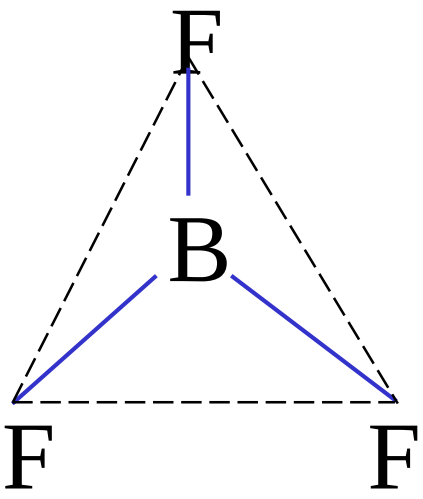
Определить (предсказать) геометрическую конфигурацию молекул и ионов на основе установления числа электронных пар, окружающих центральный атом



20 SF_4

Роль центрального атома

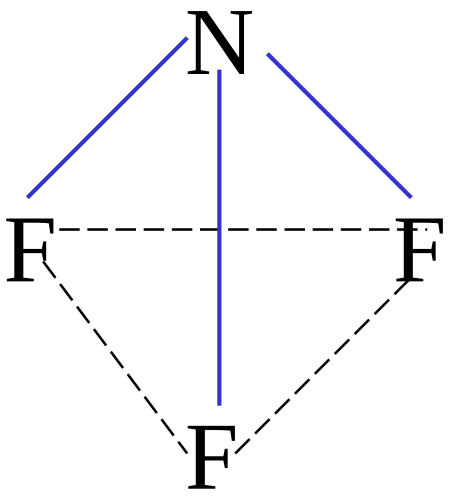
BF_3



плоский

треугольник

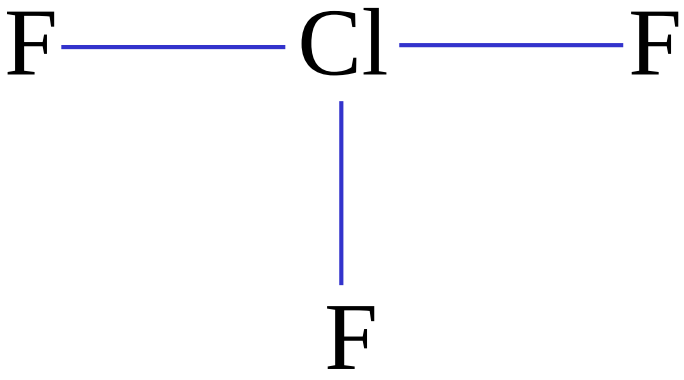
NF_3



тригональная

пирамида

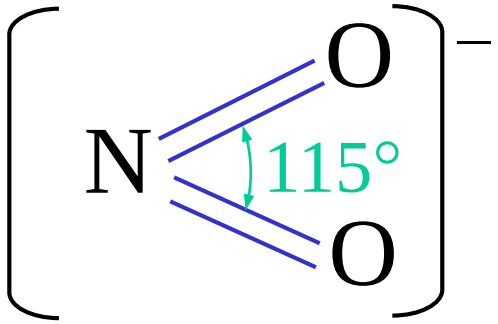
ClF_3



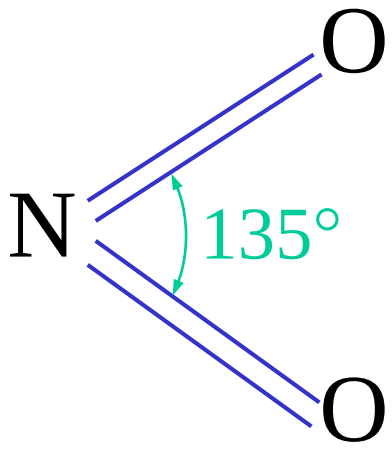
Т-образная молекула

$(O=N=O)^+$

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.

Положения метода Гиллеспи

Правило 1

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

Правило 2

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

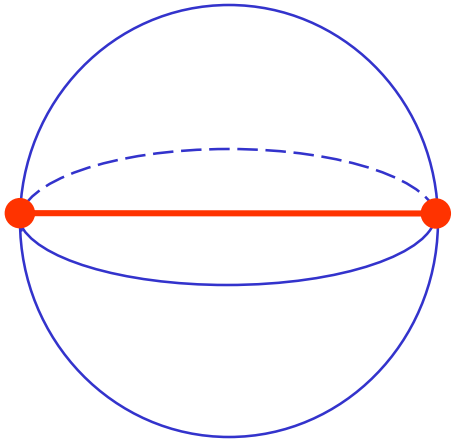
Пример

CH_4 Всего $8e^-$ $[4e^-(C) + 4x1e^-(H)]$

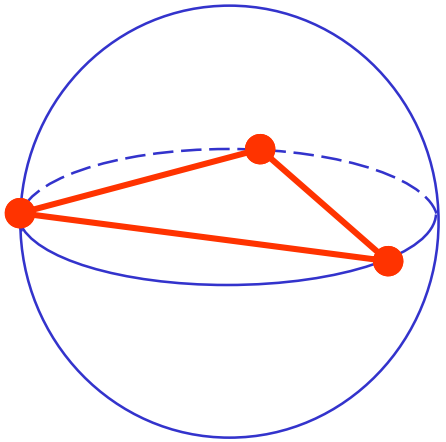
4 2e – 2c связи ← 4 e^--пары

Тип: AB_4 Геометрия: тетраэдр

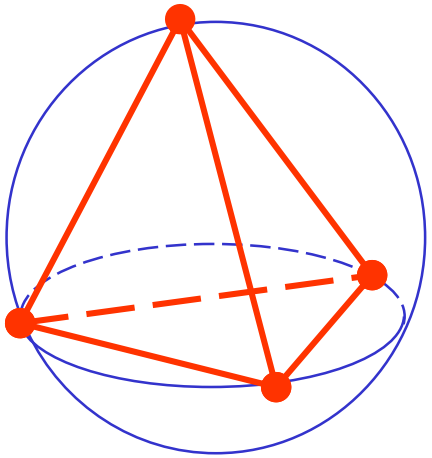
Расположение небольшого числа электронных пар на поверхности сферы



2 пары

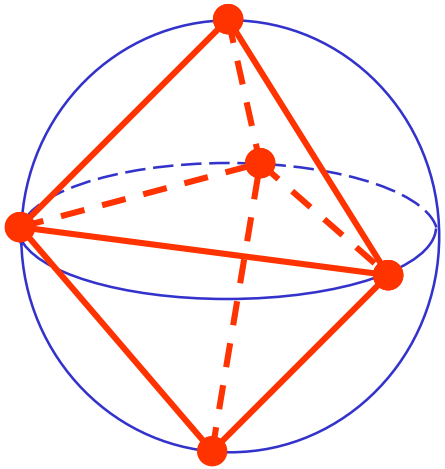


3 пары

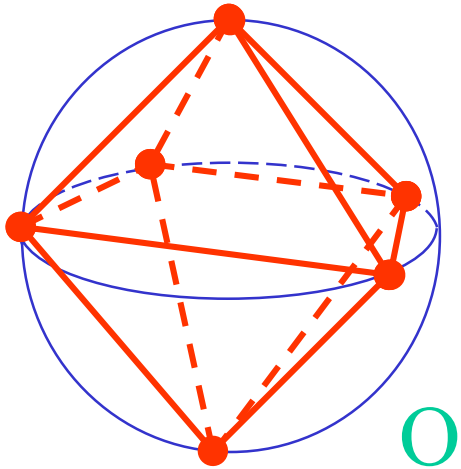


4 пары

Тригон. бипирамида

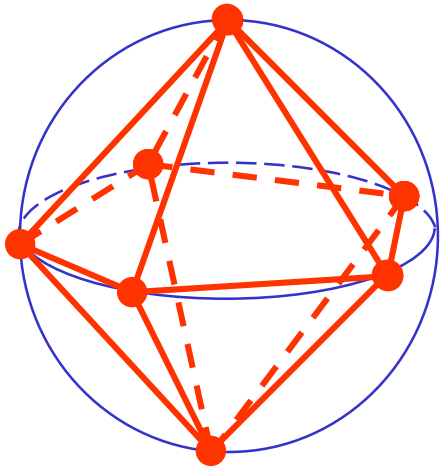


5 пар



Октаэдр

6 пар



пентагон. бипирамида

7 пар

СЧ = L + E

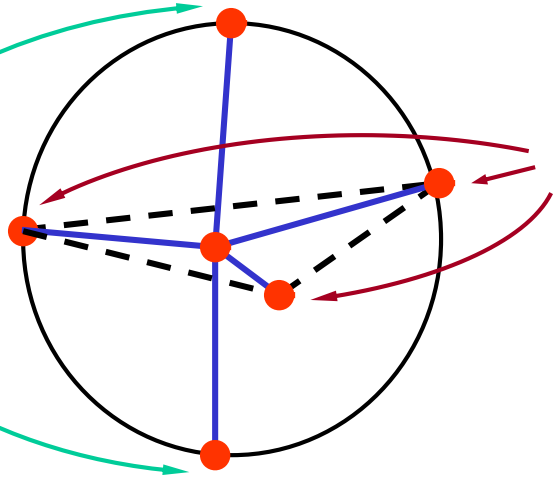
стерическое число

подел. э.п.

неподел. э.п.

Тригональная бипирамида

аксиальные позиции



экваториальные позиции

экваториальное положение неподеленных пар энергетически предпочтительней

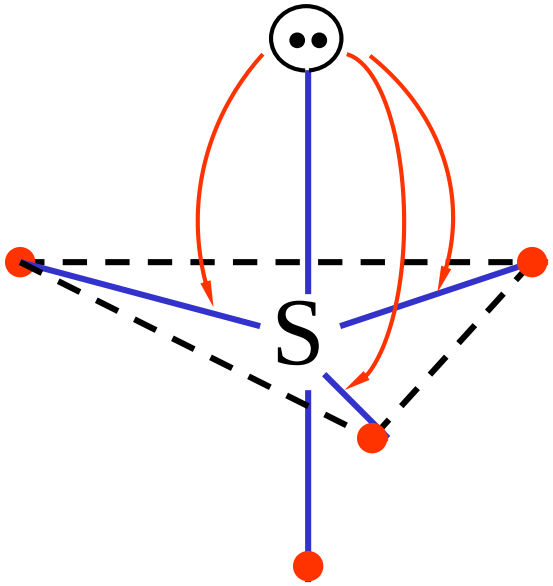
SF_4

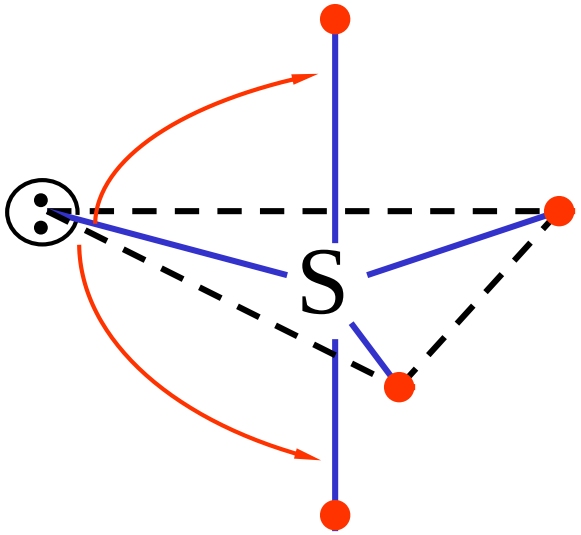
PF_5

акс. P —— F
1,577 Å

экв. P —— F
1,53 Å

SF_4





$\angle$ 90° – аксиал. НП

$\angle$ 90° – экватор. НП

Применения метода Гиллеспи

Молекула NH_3 Всего 8 e^- [5 e^- (N) + 3 x 1 e^- (H)]

3 2c – 2e связи + 1 н.п. ← 4 e^--пары

Тип: AB_3E

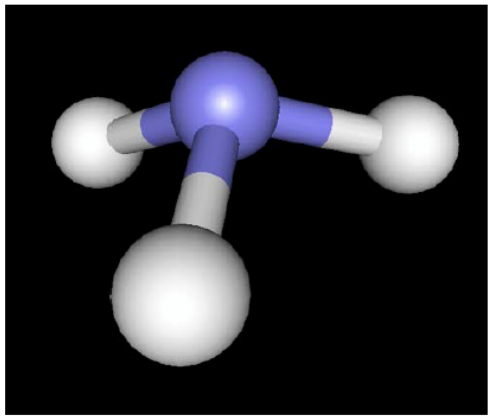
A – центральный атом

B – лиганд (2c – 2e связь)

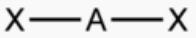
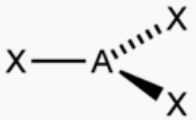
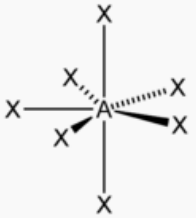
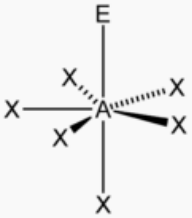
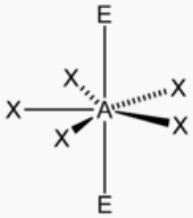
E – неподеленная пара

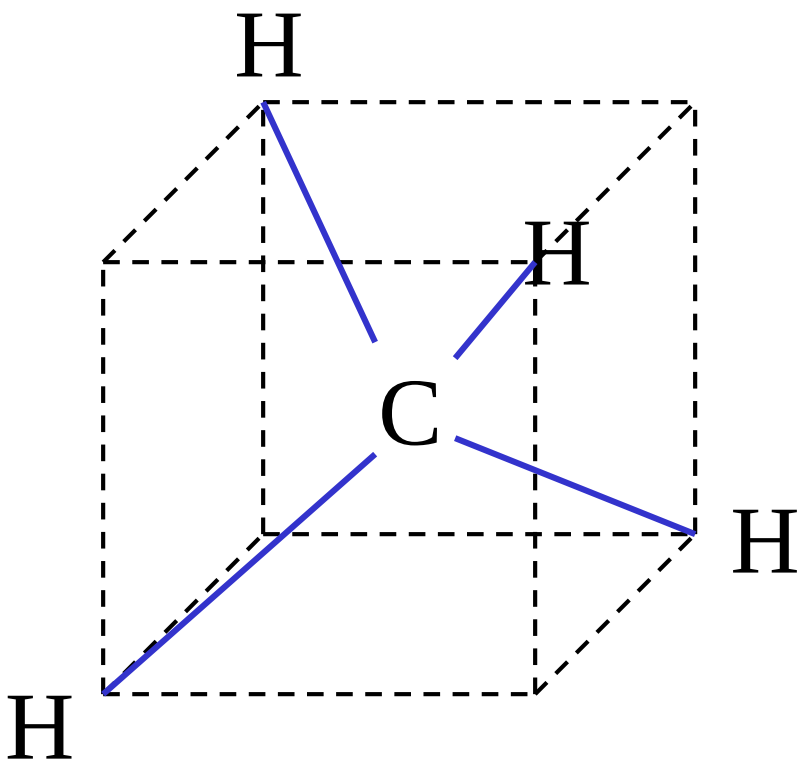
Геометрия: тригонална прирамида (реальная)

Псевдотетраэдр (с учетом e^--пары)



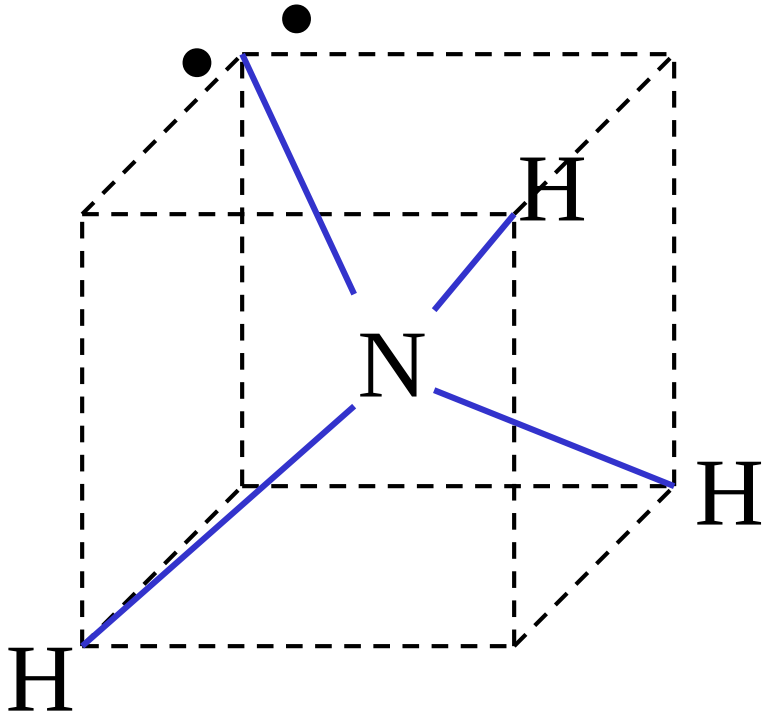
$\angle$ H – N – H = 107.3 °

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		



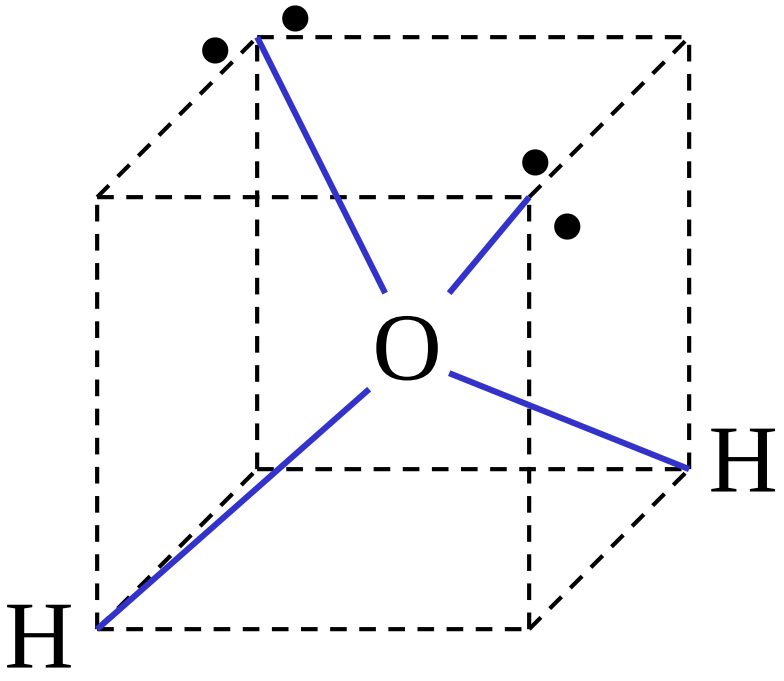
CH_4

$\angle HCH = 109,5°$



NH_3

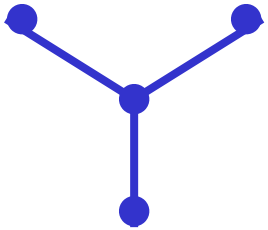
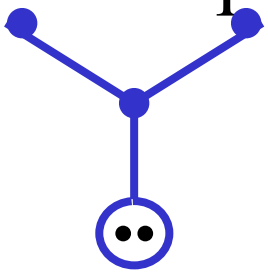
$\angle HNH = 107,3°$

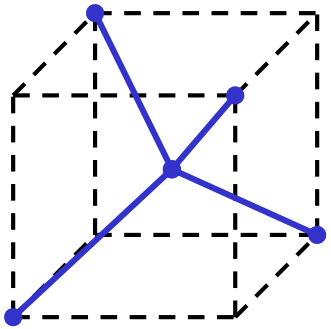
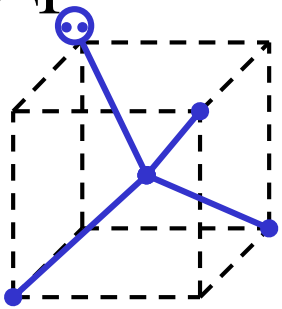
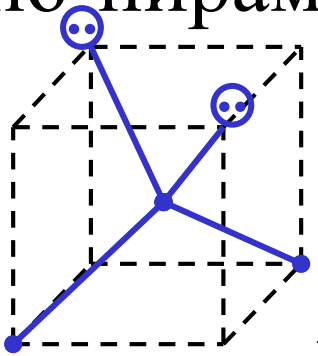


H_2O

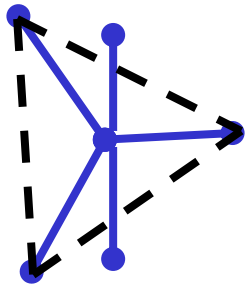
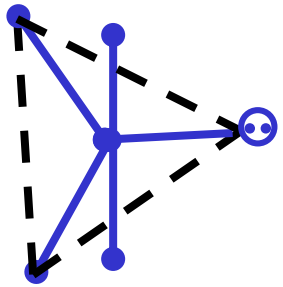
$\angle HOH = 104{,}5°$

Изоэлектр. ряд молекул

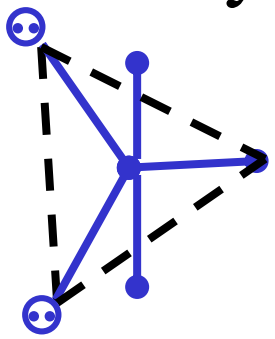
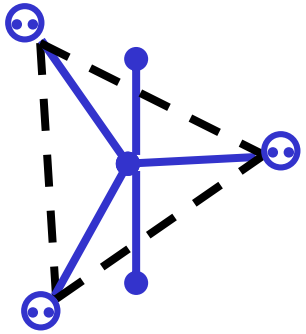
C4 (q)	Число неподелен-ных пар *n*	Структура молекул	Пример
2	0	линейная	BeH_2, CO_2, $MgCl_2$
3	0	 плоская тригональная	SO_3, BF_3
3	1	 изогнутая	SO_2, O_3

C4 (q)	Число неподелен-ных пар	Структура молекул	Пример
4	0	 тетраэдрическая	CH_4, CF_4, SO_4^{2-}
4	1	 тригонально-пирамидальная	NH_3, PF_3, $AsCl_3$
4	2	 изогнутая	H_2O, H_2S SF_2

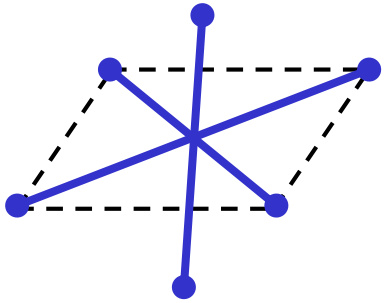
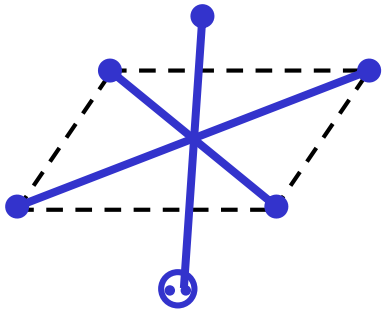
$Al_{q-n}E_n$

СЧ q	Число неподелен-ных пар n	Структура молекул	Пример
5	0	 тригональная бипирамидальная	PF_5, PCl_5, AsF_5
5	1	 искаженная тетраэдрическая	SF_4

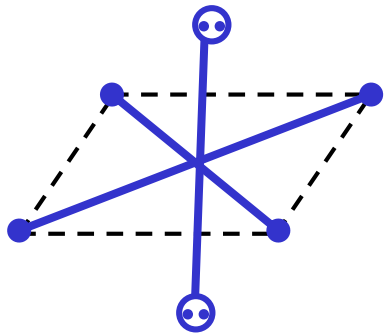
$Al_{q-n}E_n$

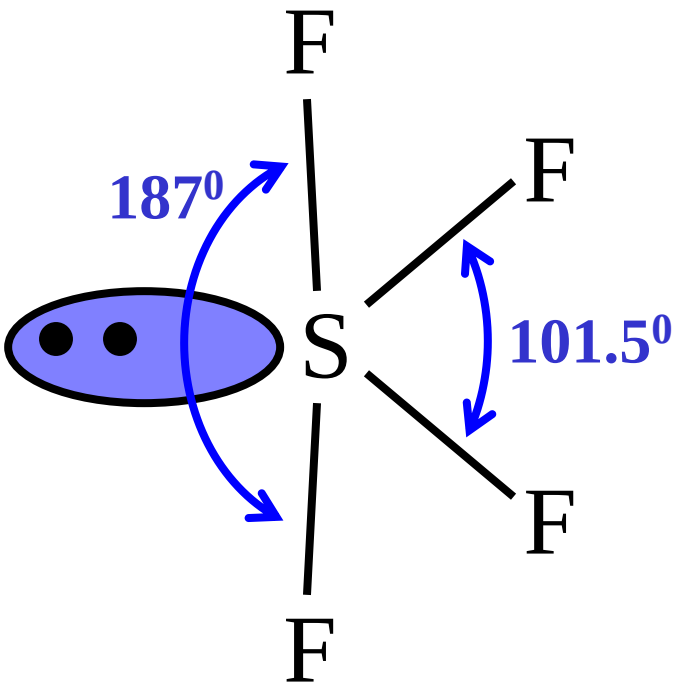
СЧ q	Число неподелен-ных пар n	Структура молекул	Пример
5	2	 Т-образная	ClF_3
5	3	 линейная	XeF_2, I_3^- IF_2^-

$Al_{q-n}E_n$

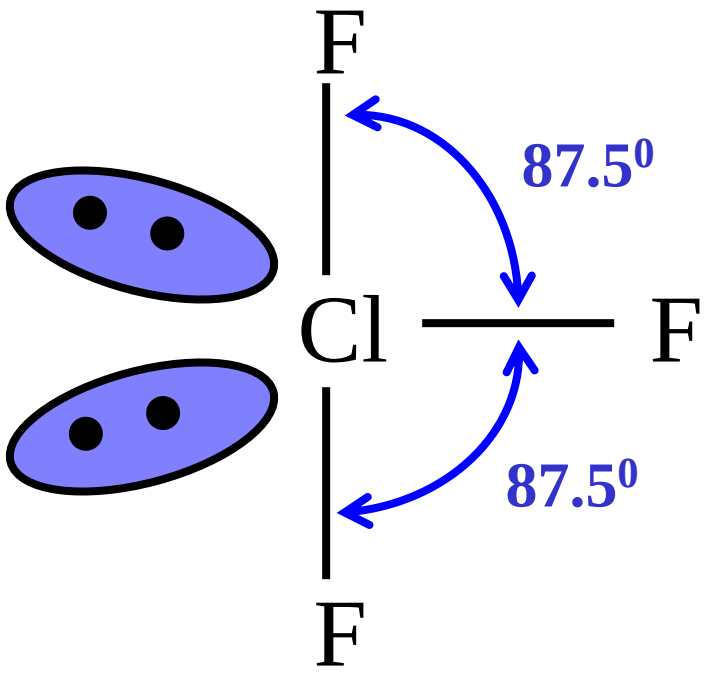
СЧ q	Число неподелен-ных пар n	Структура молекул	Пример
6	0		SF_6
		октаэдрическая	
6	1		IF_5
		квадратная пирамидальная	

$Al_{q-n}E_n$

СЧ q	Число неподелен-ных пар n	Структура молекул	Пример
6	2	 квадратная	XeF_4, IF_4^-



SF_4



ClF_3

Искаженный тетраэдр

Эффект неодинаковых атомов

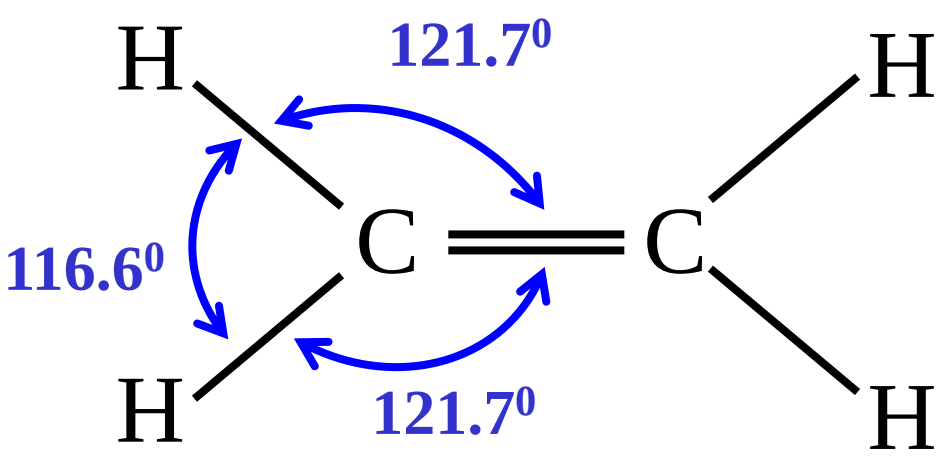
CH_3Cl

H - C - H 110.5^o

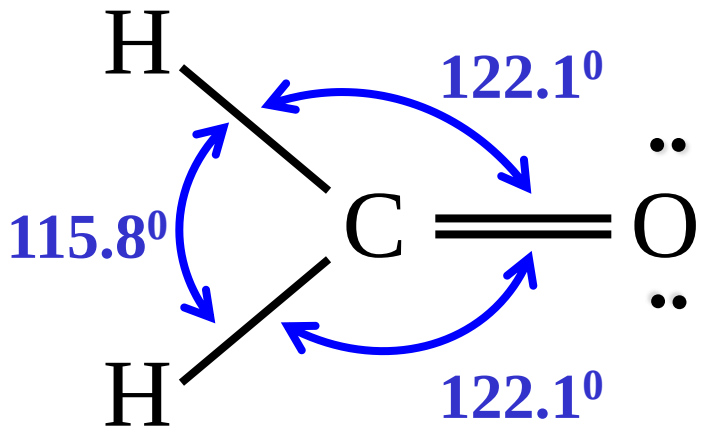
H - C - Cl 108.5^o

Вместо 109.5^o в идеальном тетраэдре

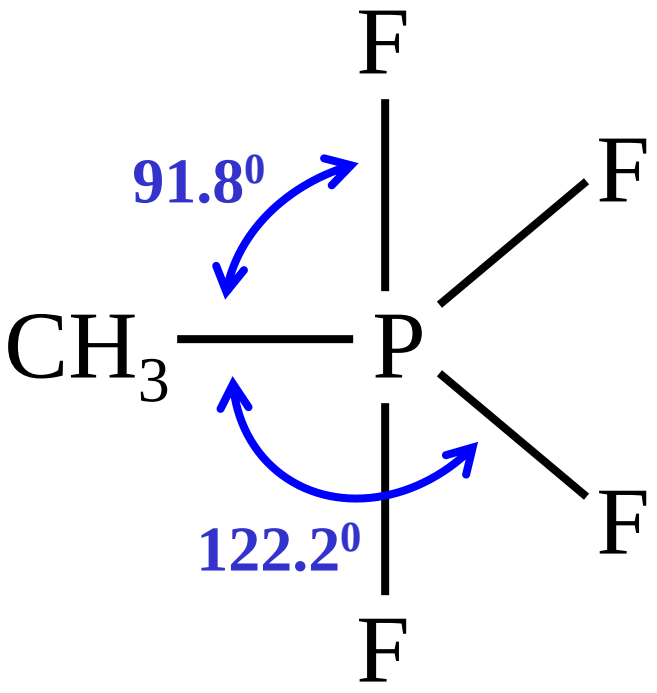
«Неодинаковые атомы» с разной электроотрицательностью перераспределяют электронную плотность в молекуле, поэтому в модели Гиллеспи они изменют объем электронной пары, которая образует ковалентную связь с такими «неодинаковыми атомами».

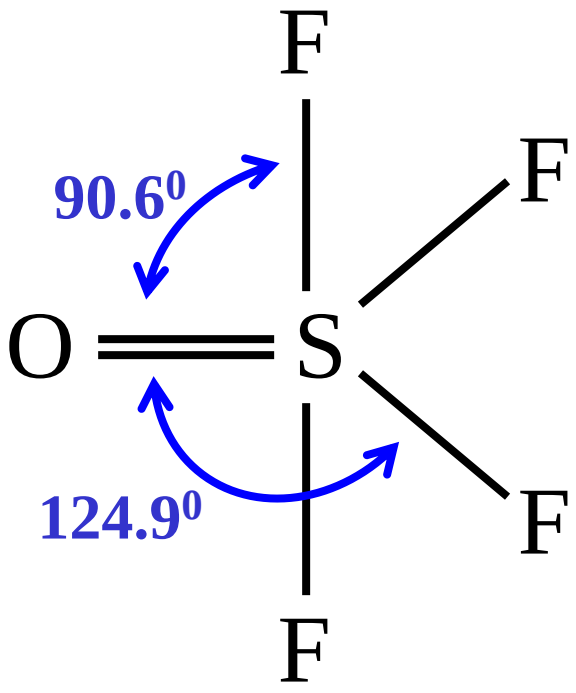


этилен



формальдегид





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

Дополнения

Правило 3

Объем, занимаемый электронной парой, уменьшается с ростом электроотрицательности лиганда

NH_3, NF_3 } AB_3E

$\angle H - N - H = 107.3°$

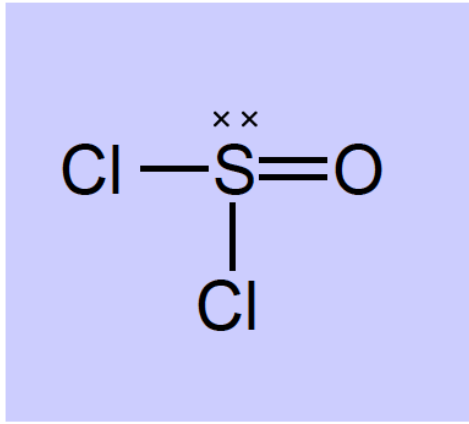
$\angle F - N - F = 102.1°$

Правило 4

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

$SOCl_2$ 10 e^- [6 (S) + 2 (O) + 2 x 1 (Cl)]

двойная связь S=O $\Rightarrow$ AB_3E



псевдотетраэдр

Ограничения метода Гиллеспи

1. Неприменимость к большинству соединений s и d-элементов

$NiCl_4^{2-}$ 16 e^- [10 (Ni) + 4 x 1 (Cl) + 2 (q)]

Тетраэдр ← 8 e^--пар → д.б. AB_4E_4

d-электроны !

?

Li_2O гантель 8 e^- д.б. AB_2E_2

ионность связи !

?

2. Невозможность предсказания инертности электронной пары

$BiBr_6^{3-}$ 14 e^- AB_6E октаэдр (?)

инертная электронная пара !

Если говорить строго...

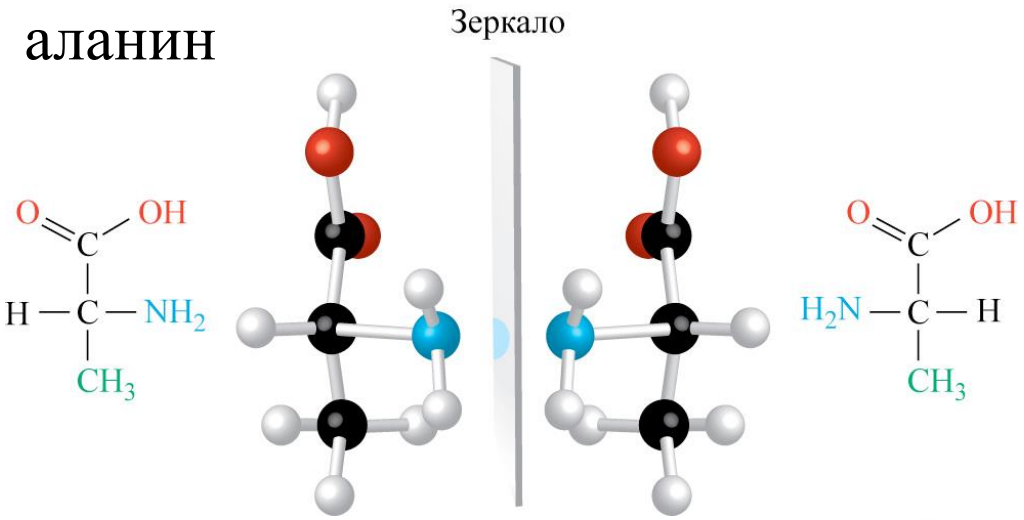
1. Геометрия молекул, определяемая из правила Гиллеспи, не имеет отношения к гибридизации орбиталей

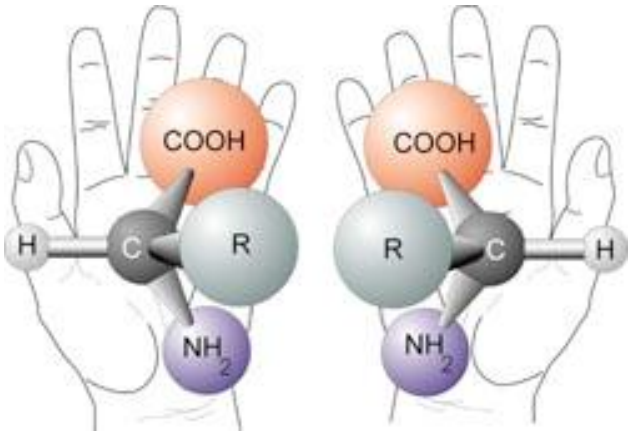
2. Гибридизация с помощью математических операций помогает представить ковалентные связи направленными

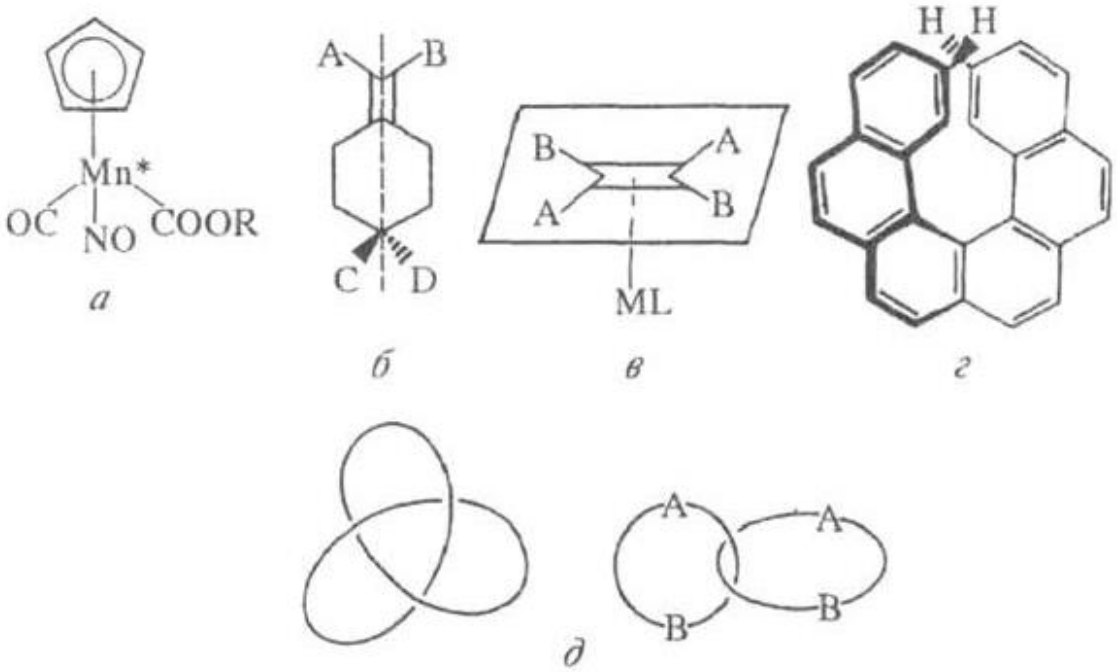
3. Реальная гибридизация как механизм, а не как модель, может проявляться только у элементов 2-го периода

Хиральность

аланин







а - центр; б - ось; в - плоскость; г -винтовая пов-сть; д - топологич. связь; A, B, C, D - разл. атомы или группы атомов, M - 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.