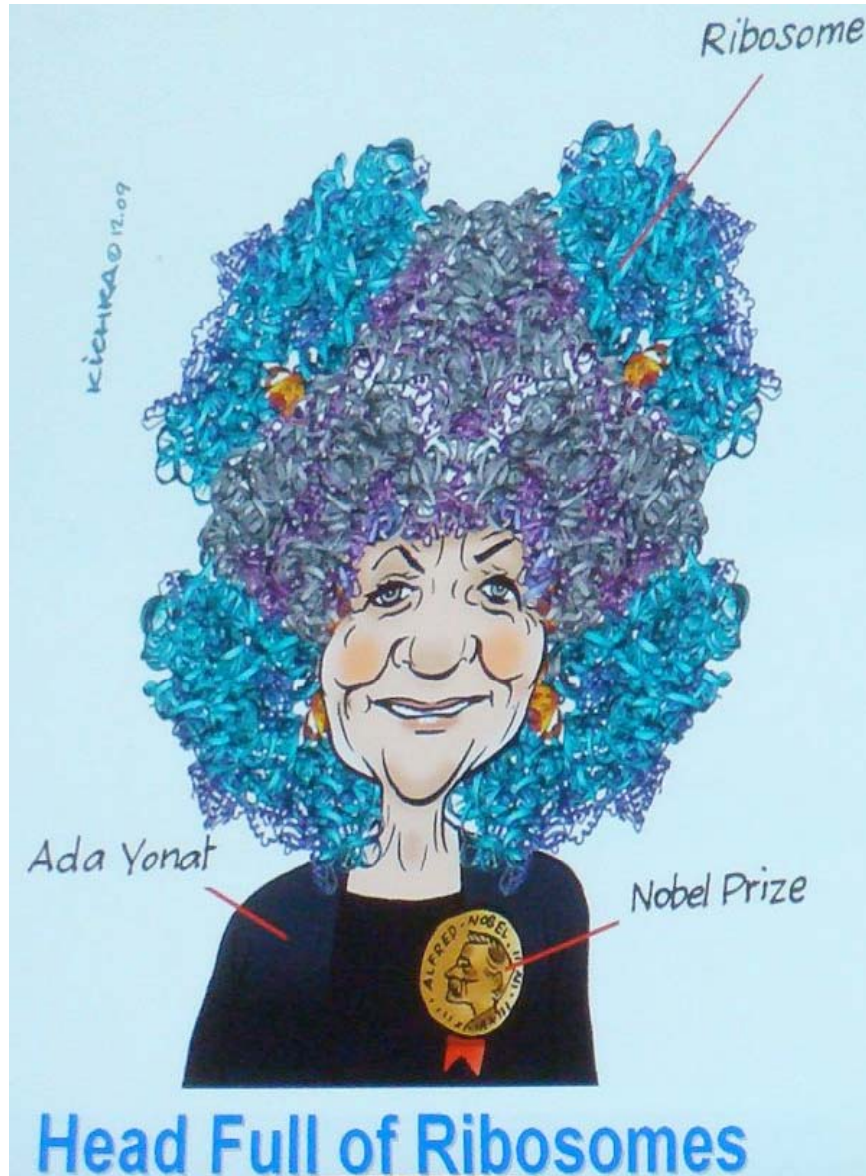


Лекция № 12

Строение неорганических молекул

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

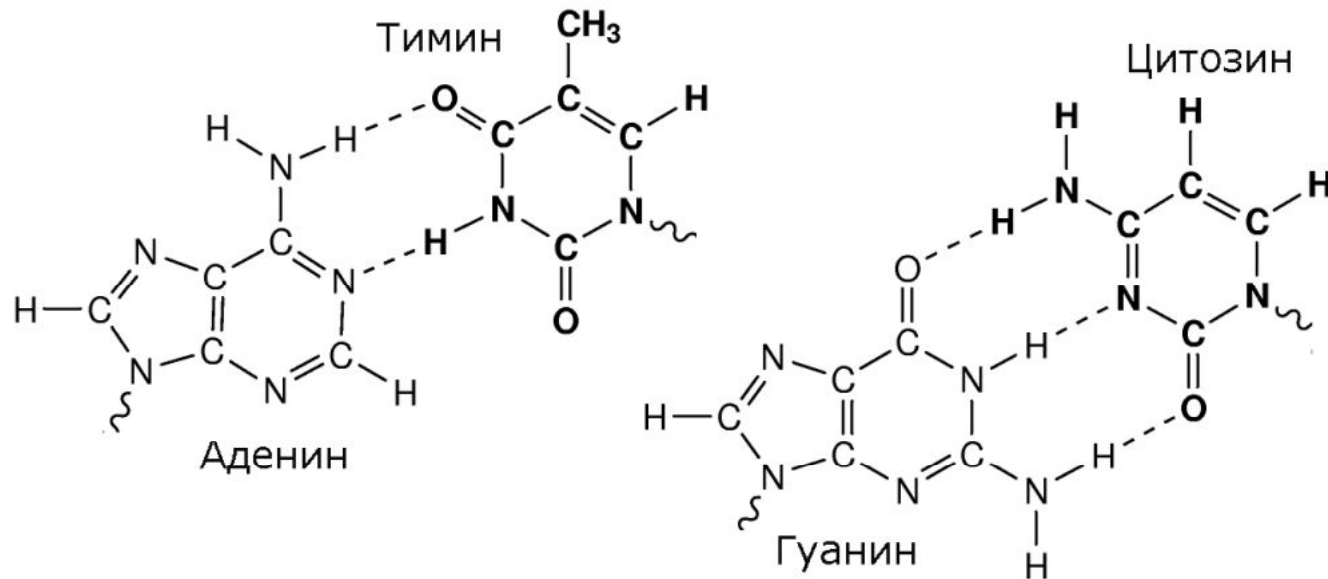
Молекулы - сложные



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 органод 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)

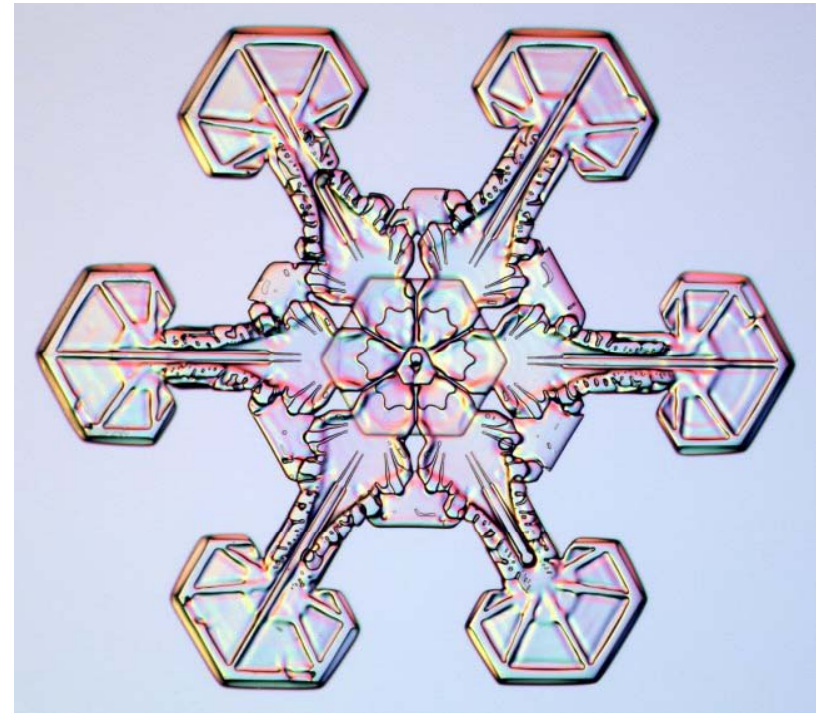
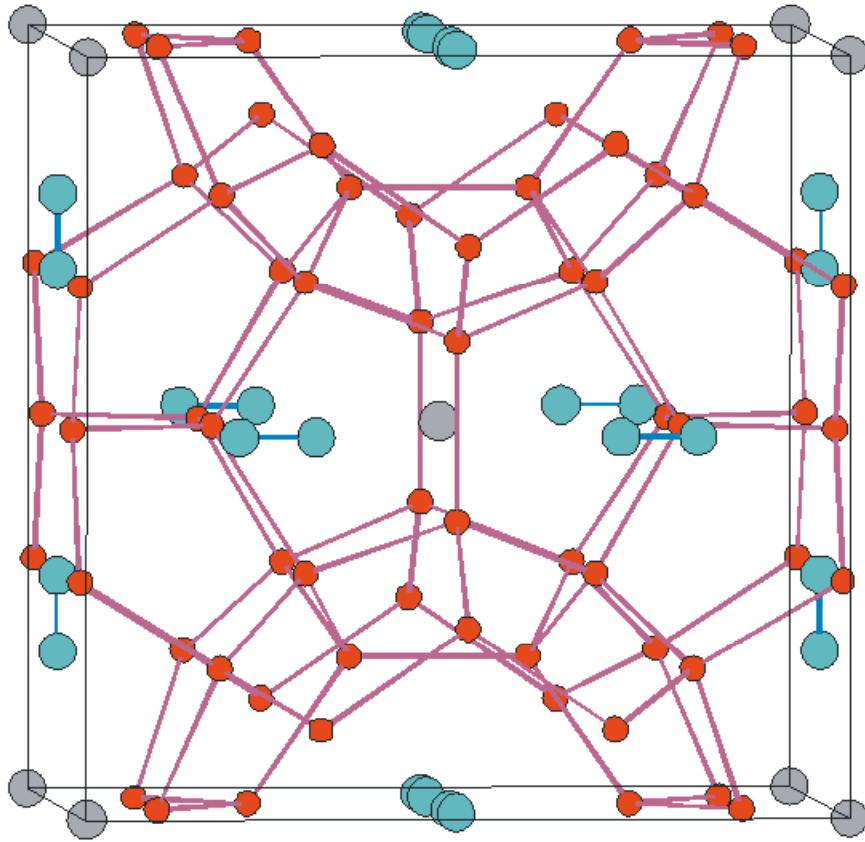
Водородная связь



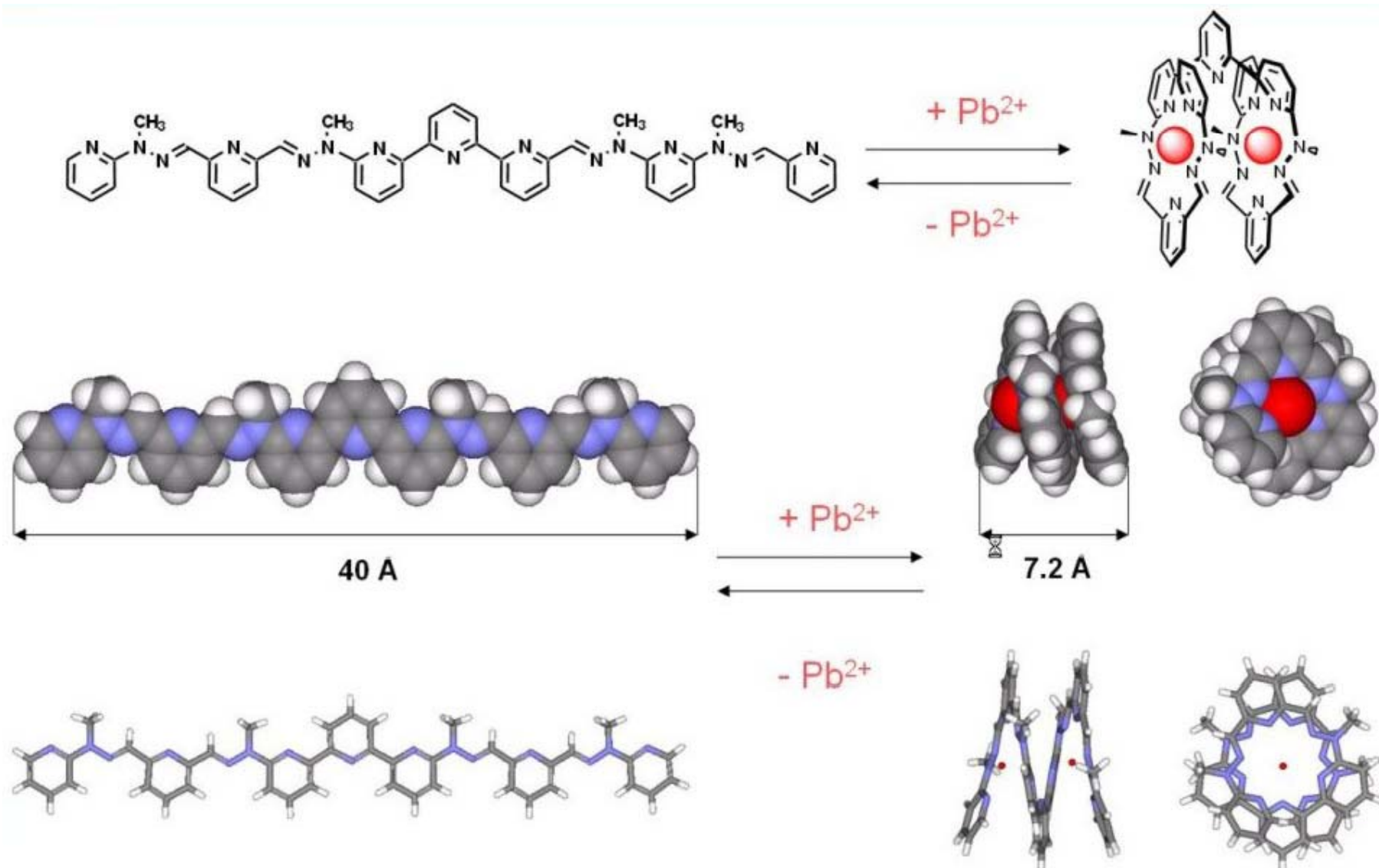
Для водородной связи необходимо наличие двух полярных ковалентных связей, в образовании одной из которых участвует атом водорода, а другой - электроотрицательный атом (кислород, азот, галоген). Водородная связь считается ключевым взаимодействием в супрамолекулярной химии. Она определяет структуру белков, 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).

Клатраты

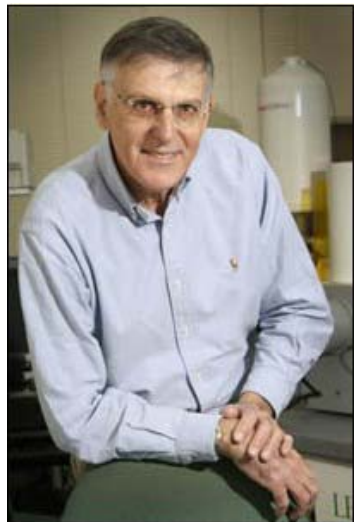


Химический «наномускул»

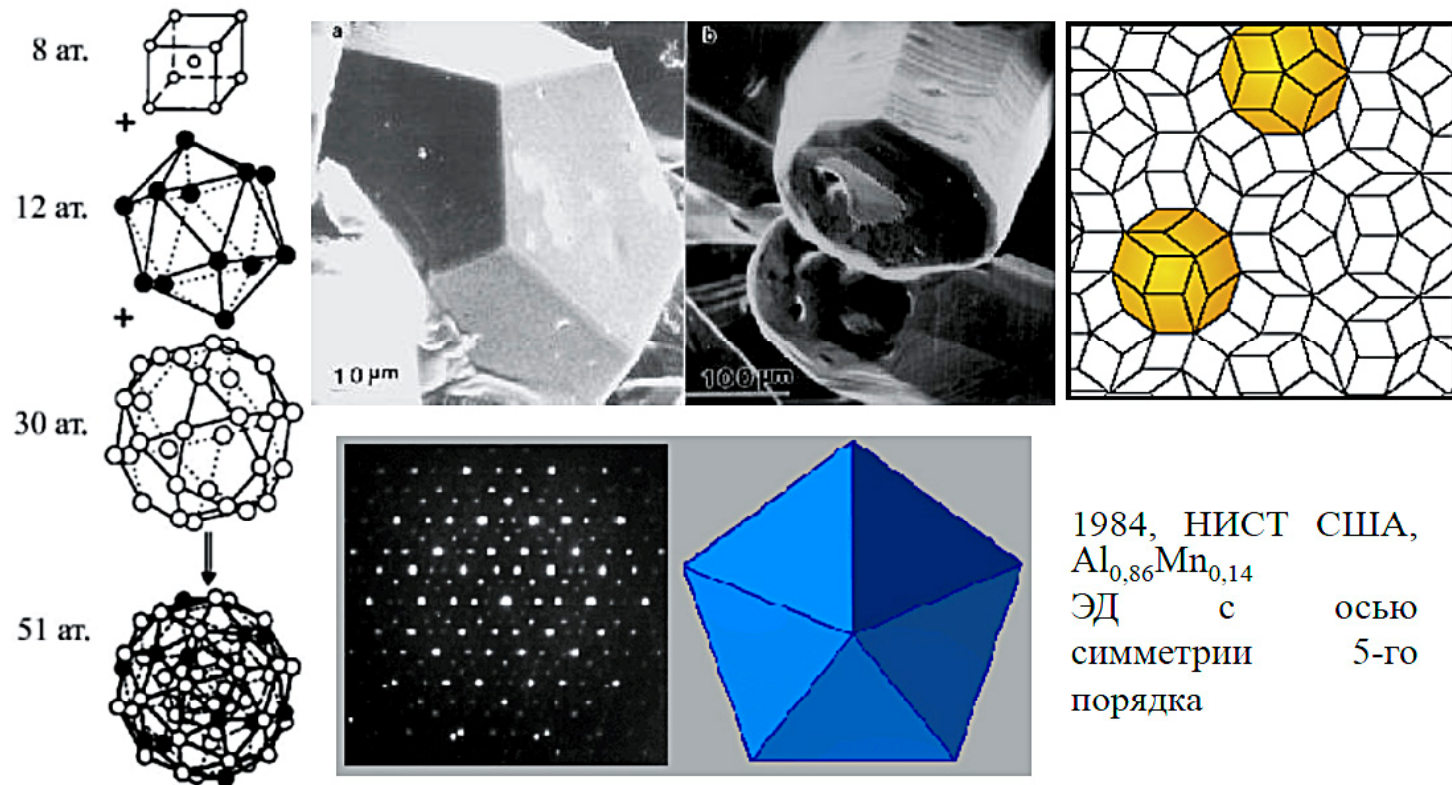


Жан – Мари Лен, супрамолекулярные соединения

Странные кристаллические структуры



Prof. Dan Shechtman
(Израиль)

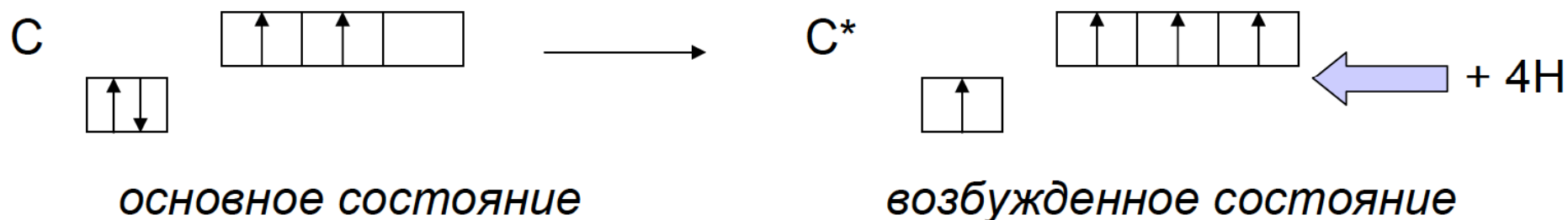


В квазикристаллах состава Al-Pd-Mn структура состоит из трех вставленных друг в друга оболочек, содержащих в общей сложности 51 атом.

Интерметаллиды – Квазикристаллы (Нобелевская премия по химии - 2011)

Направленность связи

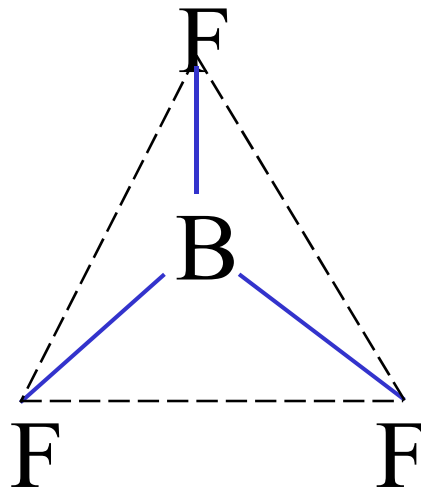
Ковалентная связь образуется в направлении между атомами



Понятие о гибридизации

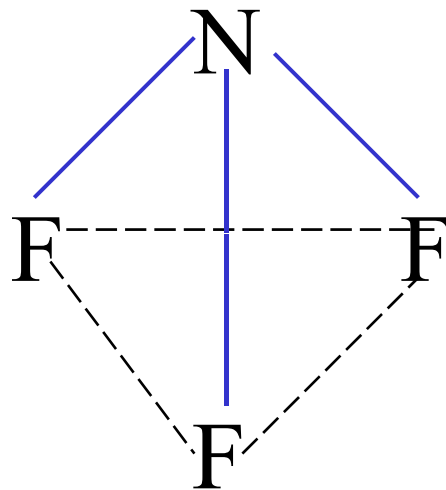
sp :	180°	BeH_2	гантель
sp^2 :	120°	BCl_3	треугольник
sp^3 :	$109^\circ 28'$	CH_4	тетраэдр

Роль центрального атома



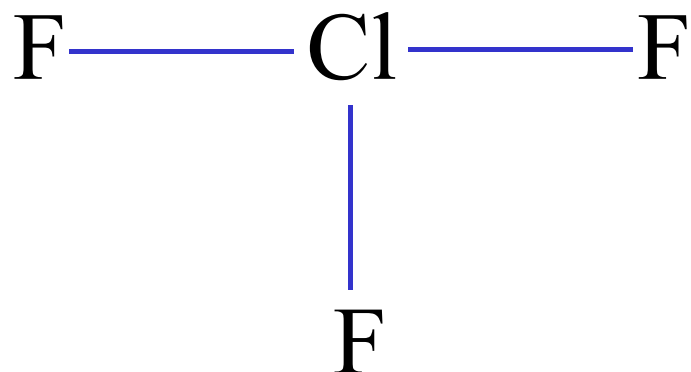
плоский

треугольник



тригональная

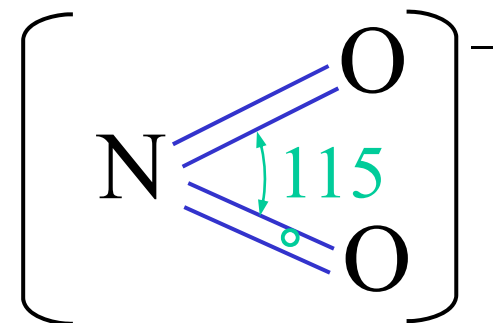
пирамида



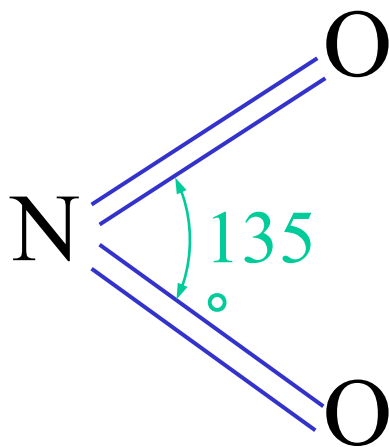
T-образная
молекула



нитроил – катион



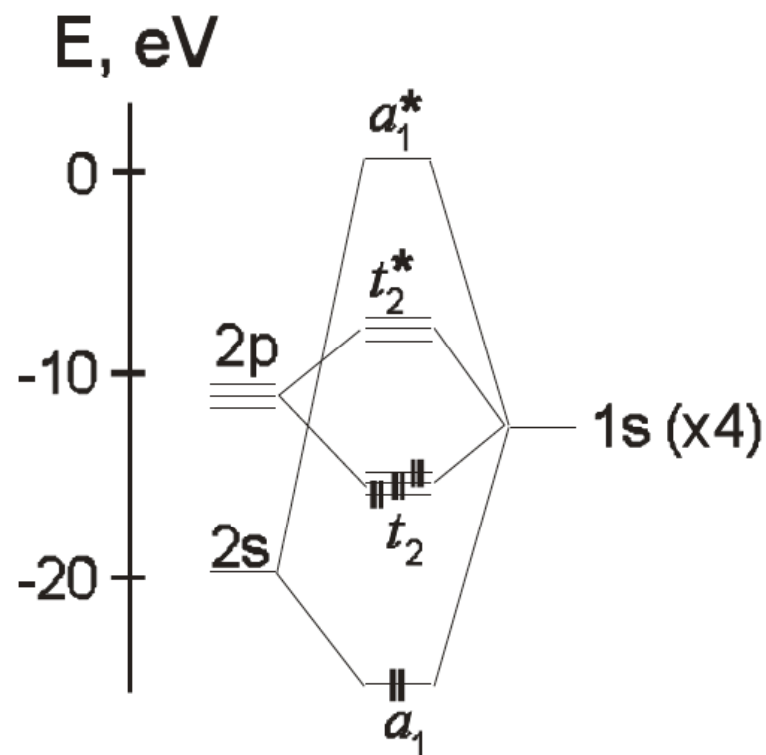
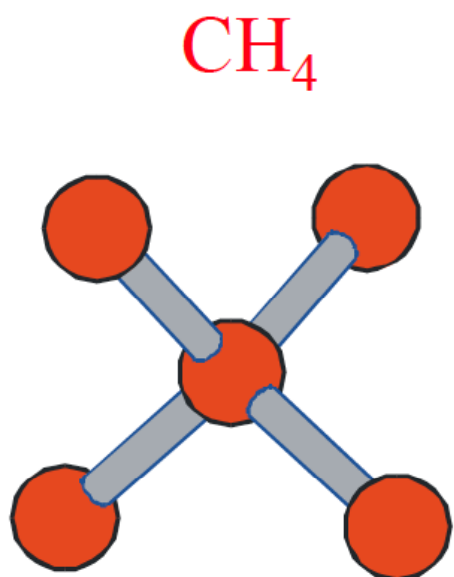
нитрит – анион



ДИОКСИД

азота

Гибридные орбитали (sp^3)



Вывод гибридных орбиталей:

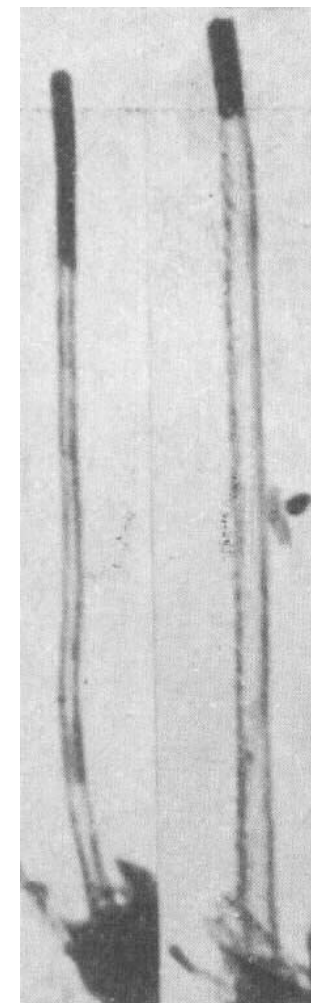
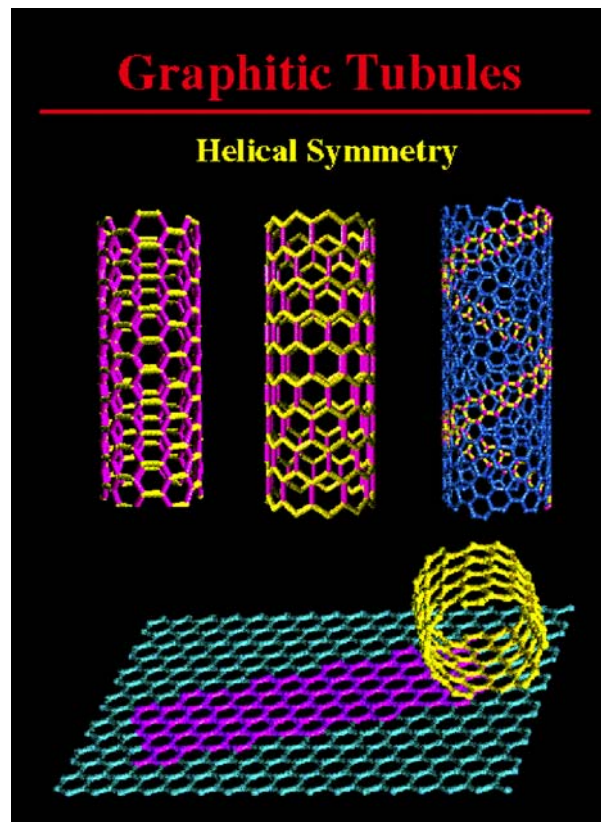
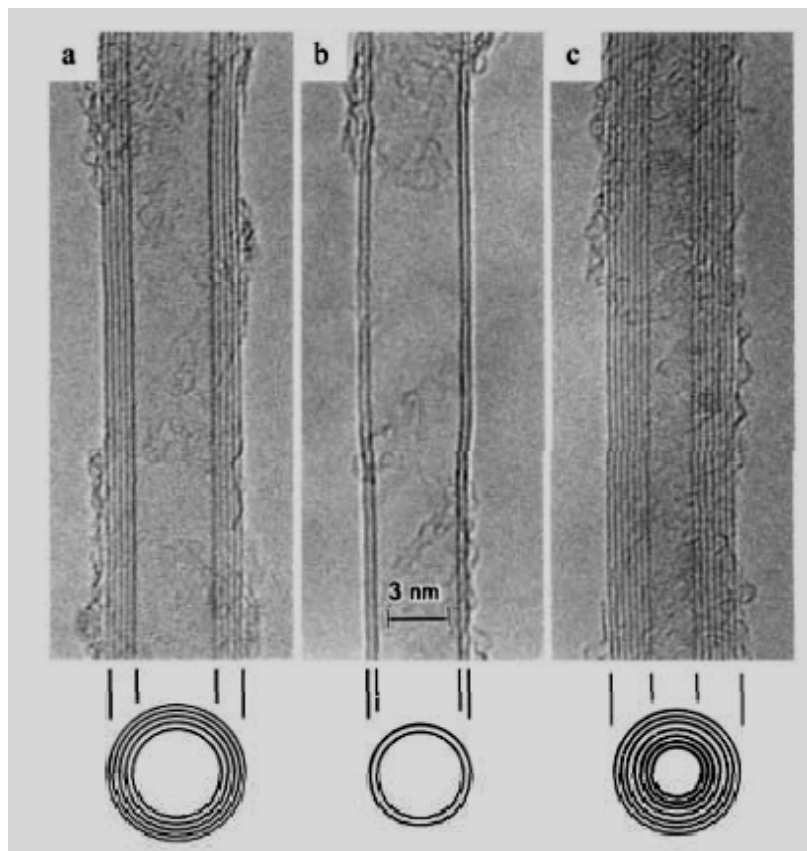
$$h_1 = \phi(s) + \phi(p_x) + \phi(p_y) + \phi(p_z)$$

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

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

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

«Нано»?углерод (sp^2)

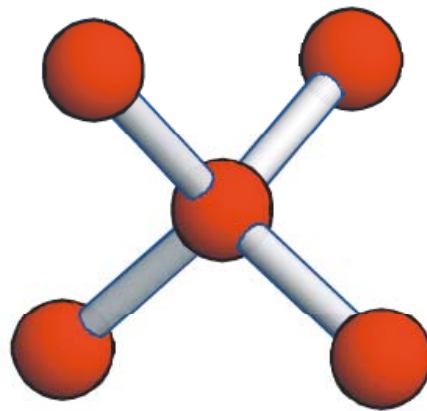


ТЕМ наблюдение J.Iijima (**Nature, 1991**) коаксиальных многостенных нанотрубок с различными внутренними диаметрами и числом оболочек с различной хиральностью.

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.

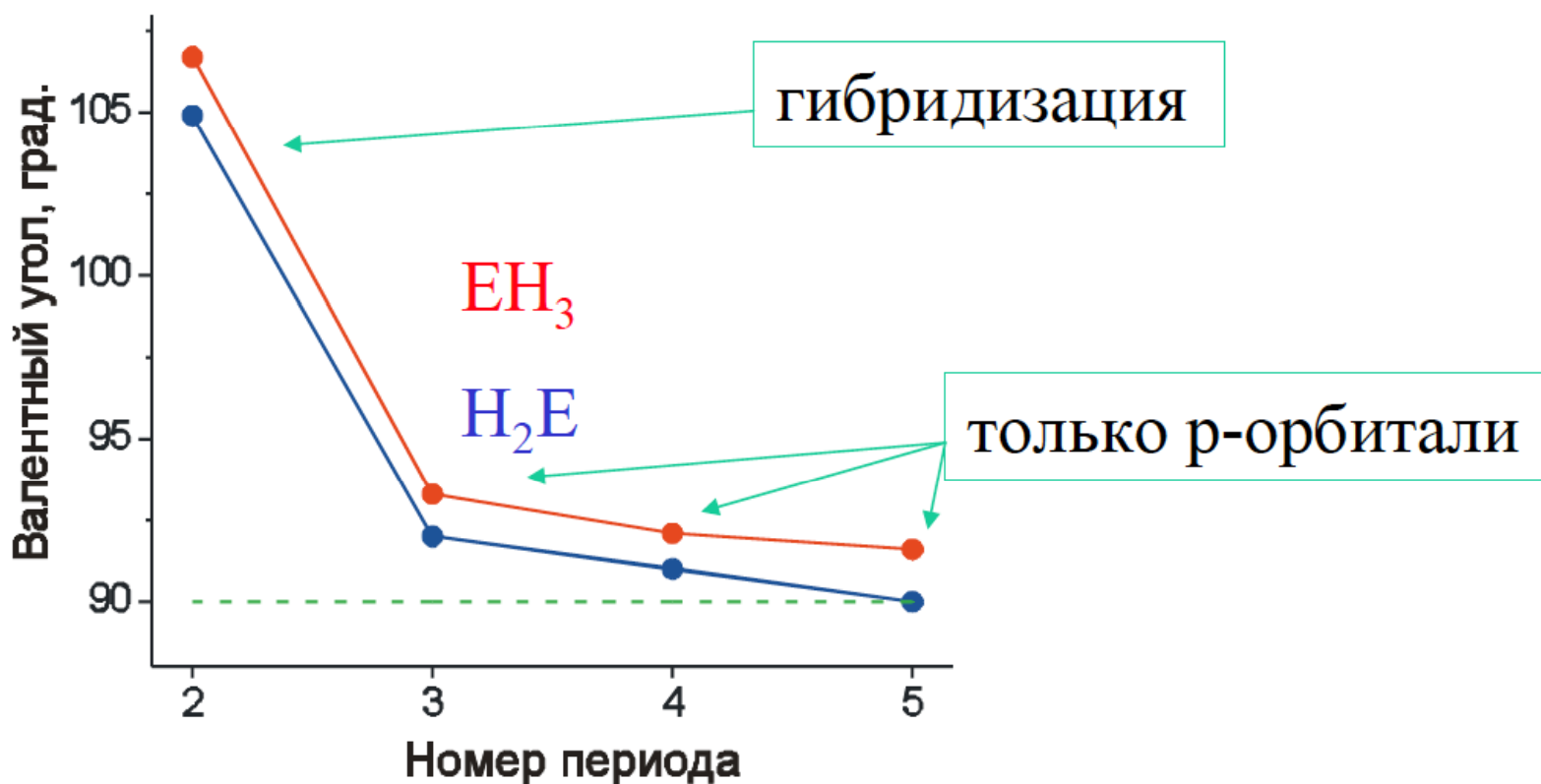


Но:

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 (связывающих и неподеленных)

Молекулярная геометрия

Метод Гиллеспи:

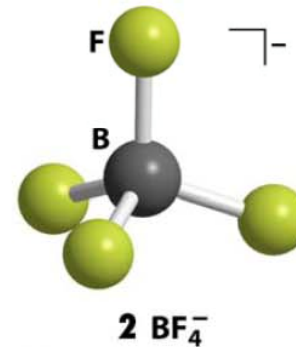
теория взаимного отталкивания электронных пар

Основа – метод ВВС

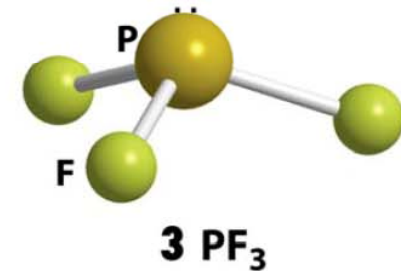
1. Направленность ковалентной связи
2. Связь $2s - 2p$

Задача:

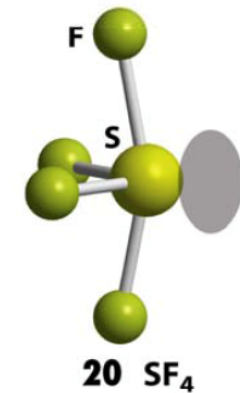
Определить (предсказать) геометрическую конфигурацию молекул и ионов на основе установления числа электронных пар, окружающих центральный атом



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



Structure 3-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by O. J. Shriver, F. R. Atkins, T. L. Overton, J. F. House, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



Structure 3-20
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by O. J. Shriver, F. R. Atkins, T. L. Overton, J. F. House, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Положения метода Гиллеспи

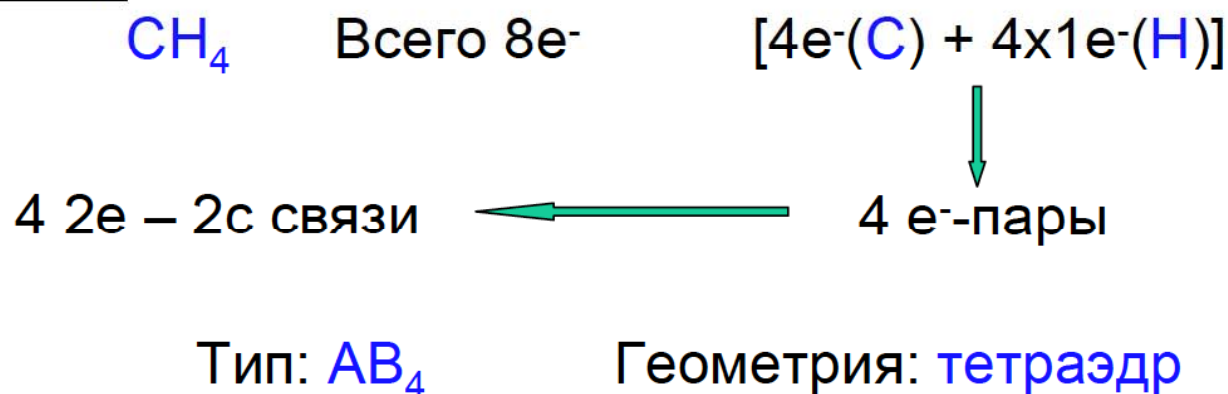
Правило 1

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

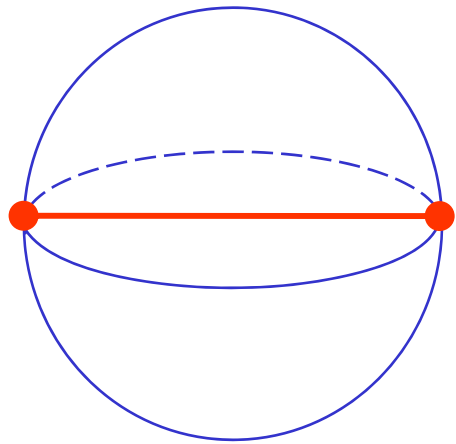
Правило 2

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

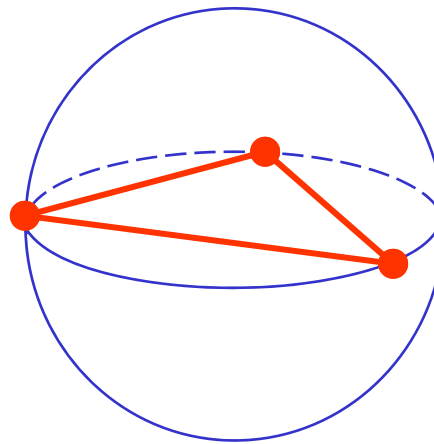
Пример



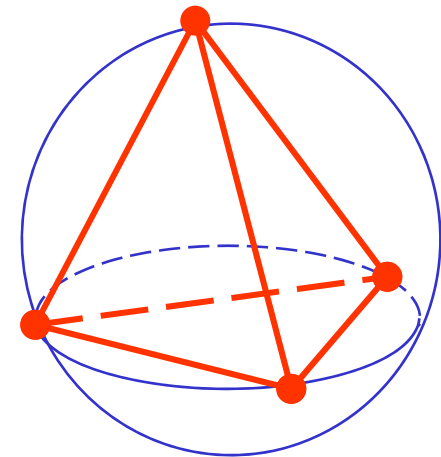
Расположение небольшого числа электронных пар на поверхности сферы



2 пары

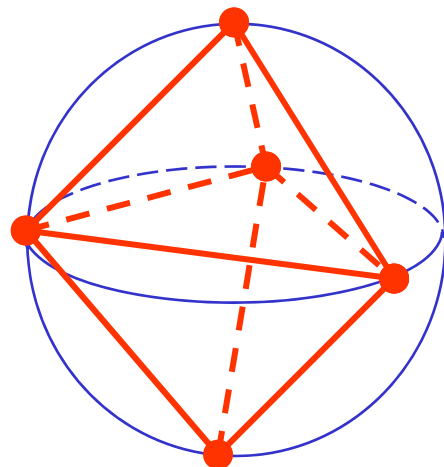


3 пары

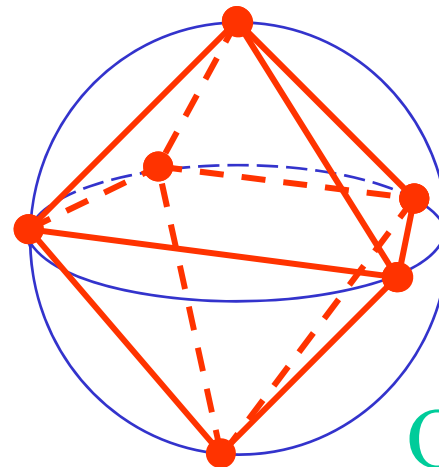


4 пары

Тригон.
бипирамида

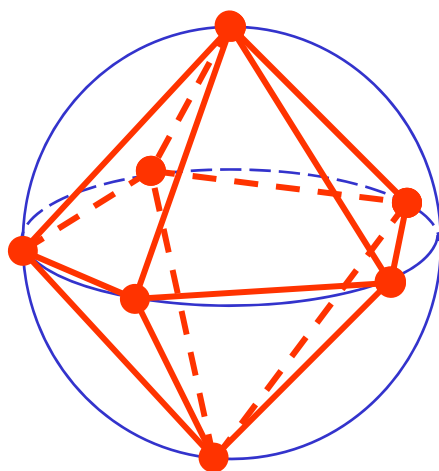


5 пар



Октаэдр

6 пар



пентагон.
бипирамида

7 пар

$$СЧ = L + E$$

стерическое

подел.

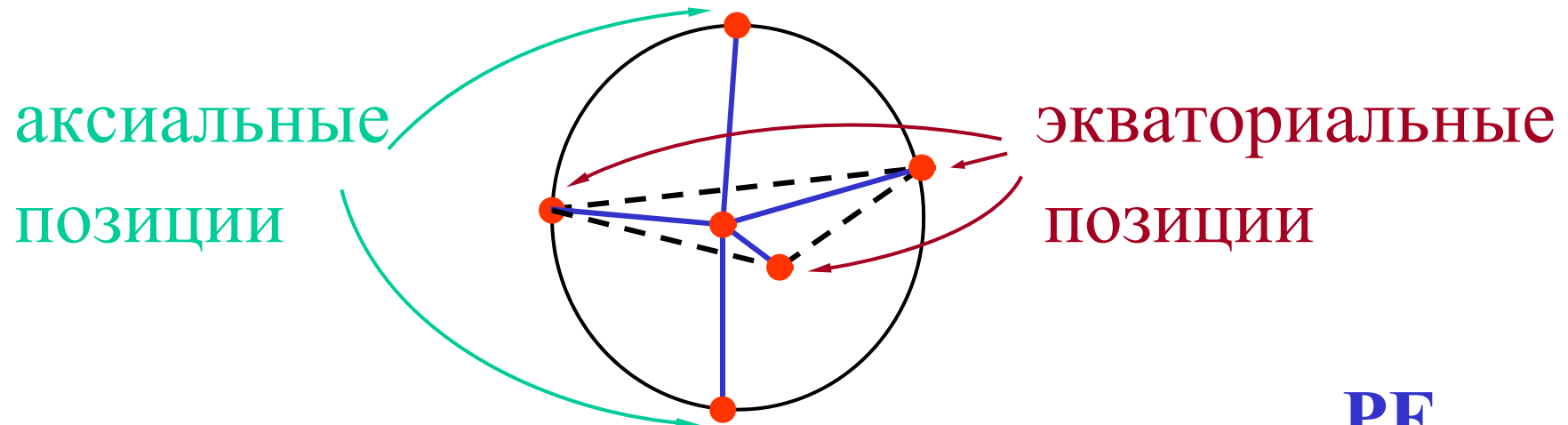
неподел.

число

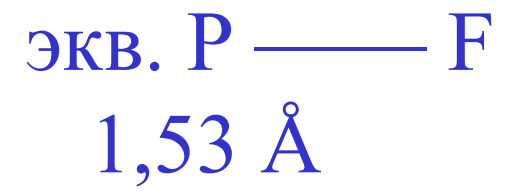
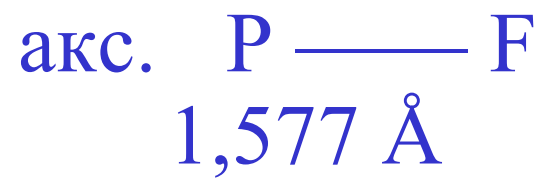
э.п.

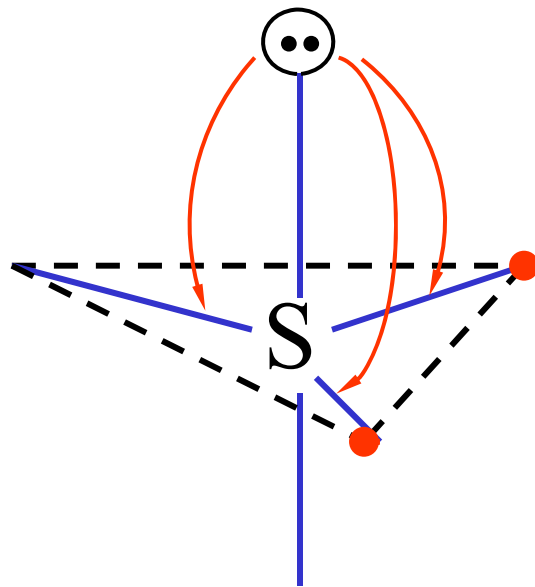
э.п.

Тригональная бипирамида

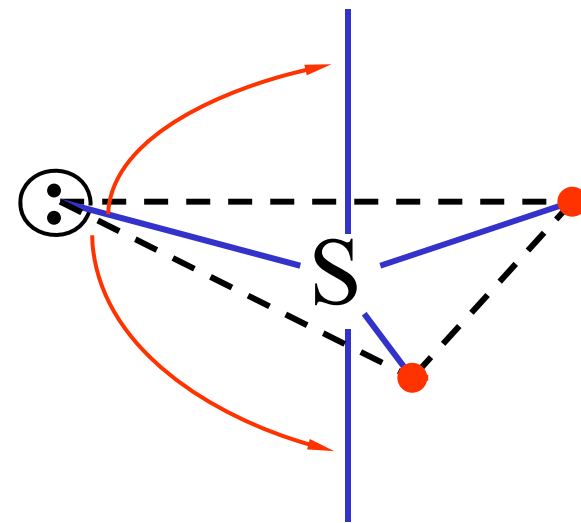


экваториальное положение
неподеленных пар энергетически
предпочтительней





$\angle 90^\circ$ – аксиал. НП



$\angle 90^\circ$ – экватор. НП

Применения метода Гиллеспи

Молекула NH_3

Всего $8 e^-$

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

$3 \text{ 2с} - 2e \text{ связи} + 1 \text{ н.п.}$

\leftarrow $4 e^- \text{-пары}$

Тип: AB_3E

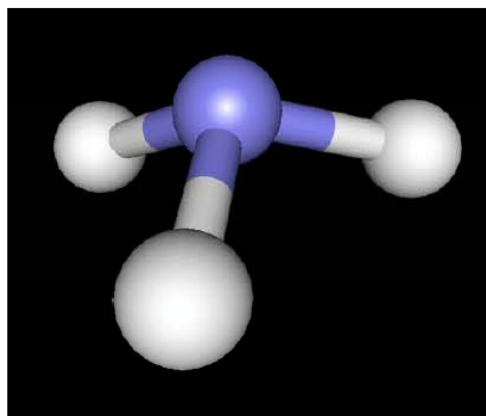
A – центральный атом

B – лиганд ($2с - 2e$ связь)

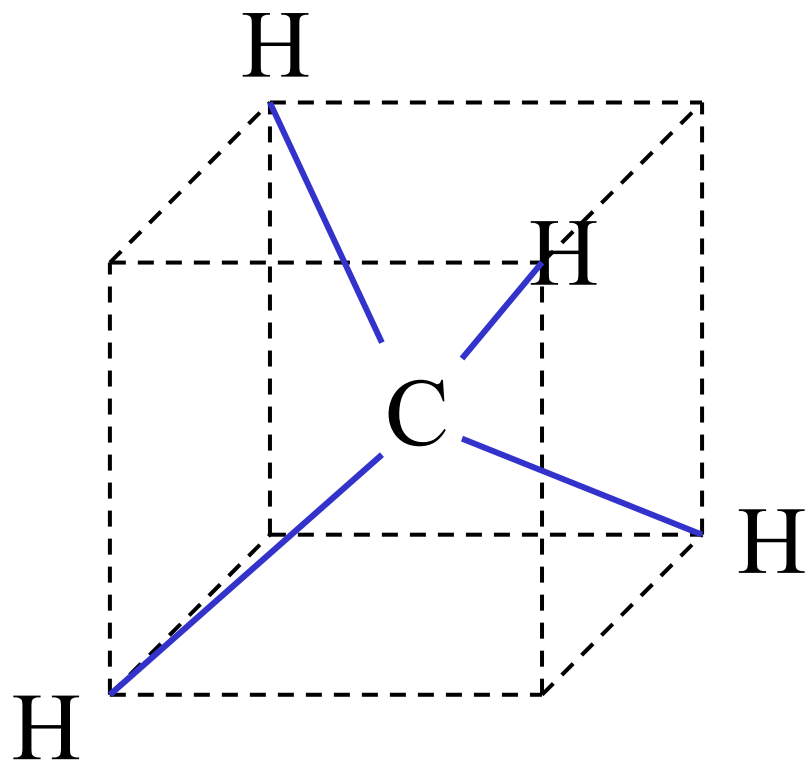
E – неподеленная пара

Геометрия: тригональна прирамида (реальная)

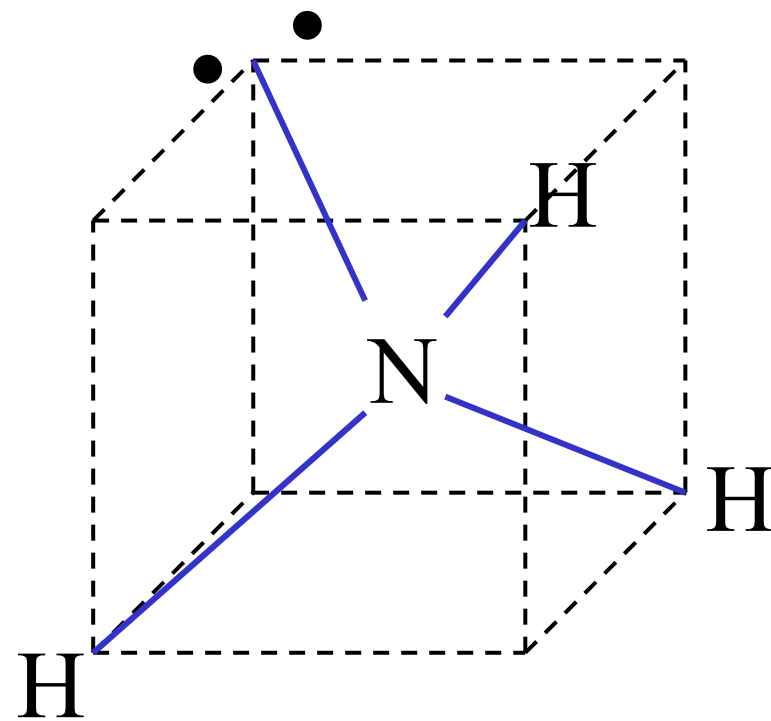
Псевдотетраэдр (с учетом e^- -пары)



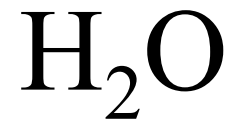
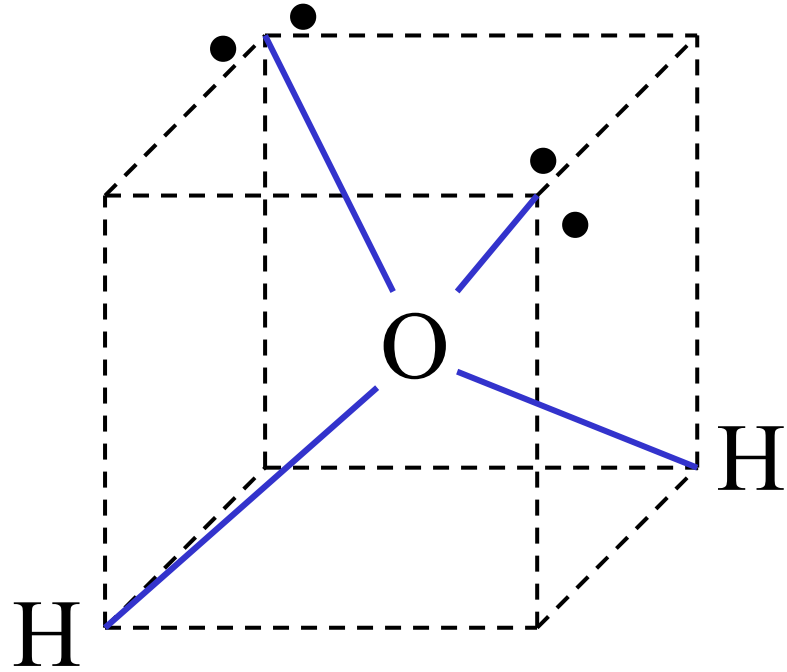
$\angle \text{H} - \text{N} - \text{H} = 107.3^\circ$



$\angle\text{HCH} = 109,5^\circ$


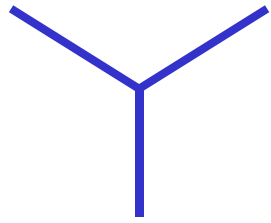
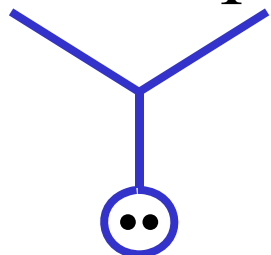


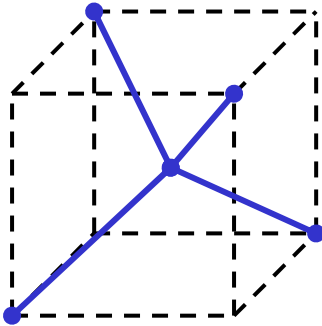
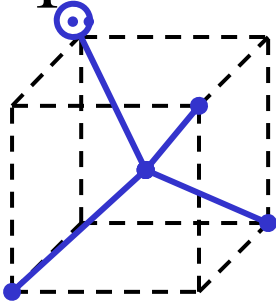
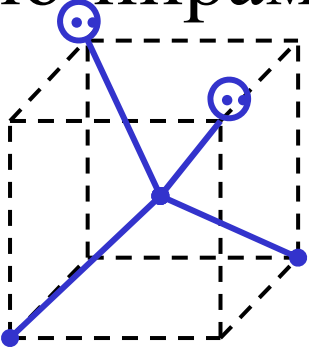
$\angle\text{HNH} = 107,3^\circ$

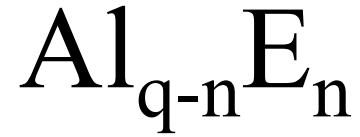


$$\angle \text{HON} = 104,5^\circ$$

Изоэлектр. ряд молекул

C4 (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>

С4	Число (q) неподелен- ных пар	Структура молекул	Пример
4	0	 <p>тетраэдрическая</p>	CH_4 , CF_4 , SO_4^{2-}
4	1	 <p>тригонально-пирамидальная</p>	NH_3 , PF_3 , AsCl_3
4	2	 <p>изогнутая</p>	H_2O , H_2S SF_2



СЧ

q

Число

неподеленных пар n

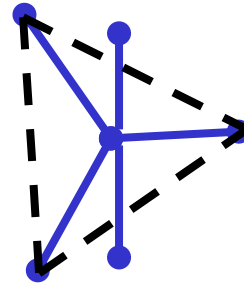
Структура

молекул

Пример

5

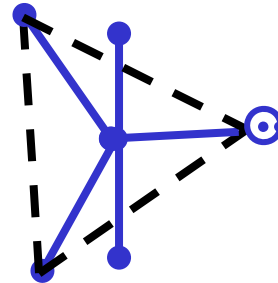
0

 PF_5, PCl_5, AsF_5

5

1

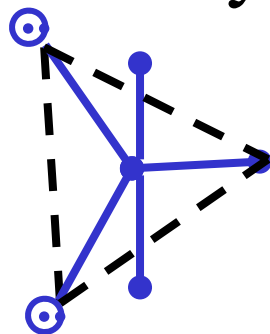
тригональная бипирамидальная

 SF_4

искаженная тетраэдрическая

СЧ	Число	$Al_{q-n}E_n$	Пример
q	неподеленных пар n	Структура молекул	

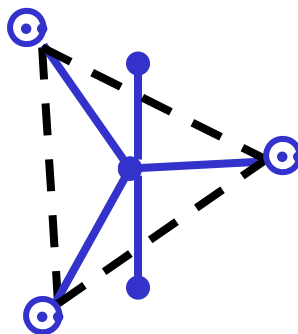
5	2		ClF_3
---	---	--	---------



ClF_3

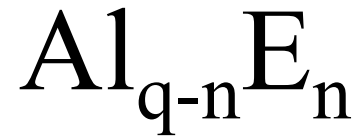
T-образная

5	3		XeF_2, I_3^-, IF_2^-
---	---	--	------------------------



XeF_2, I_3^-, IF_2^-

линейная



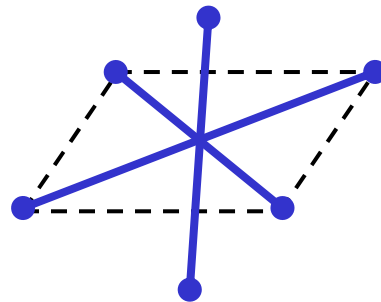
СЧ

Число
неподелен-
ных пар nСтруктура
молекул

Пример

6

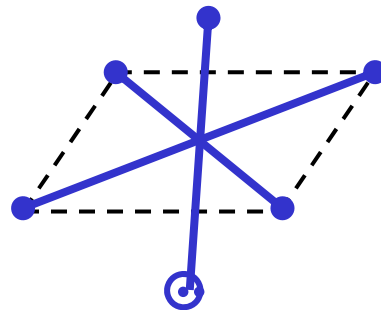
0

 SF_6

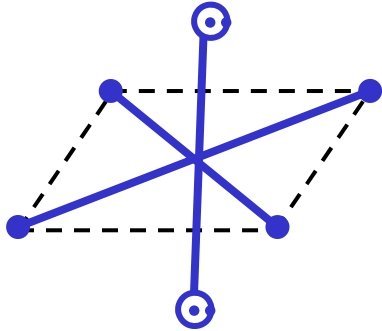
октаэдрическая

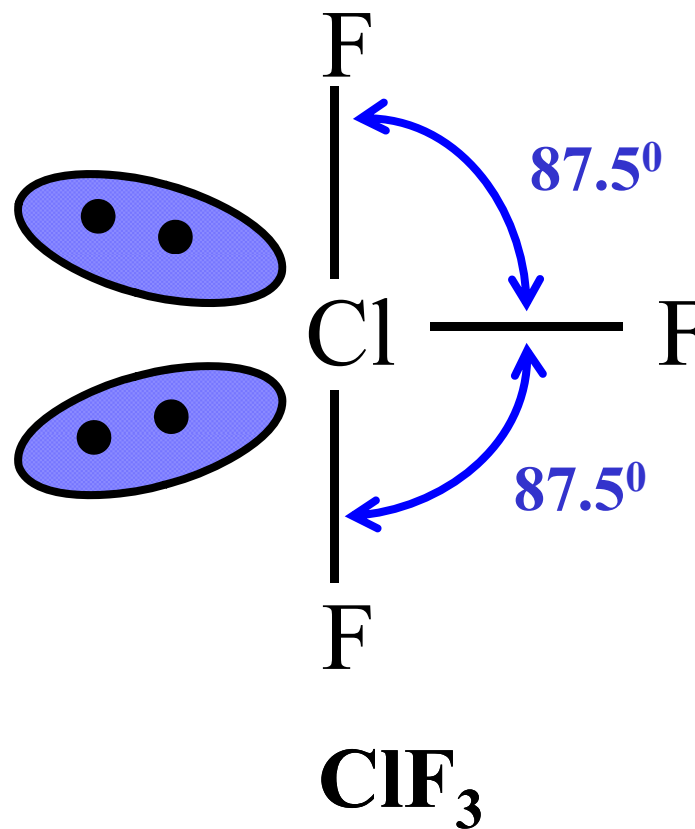
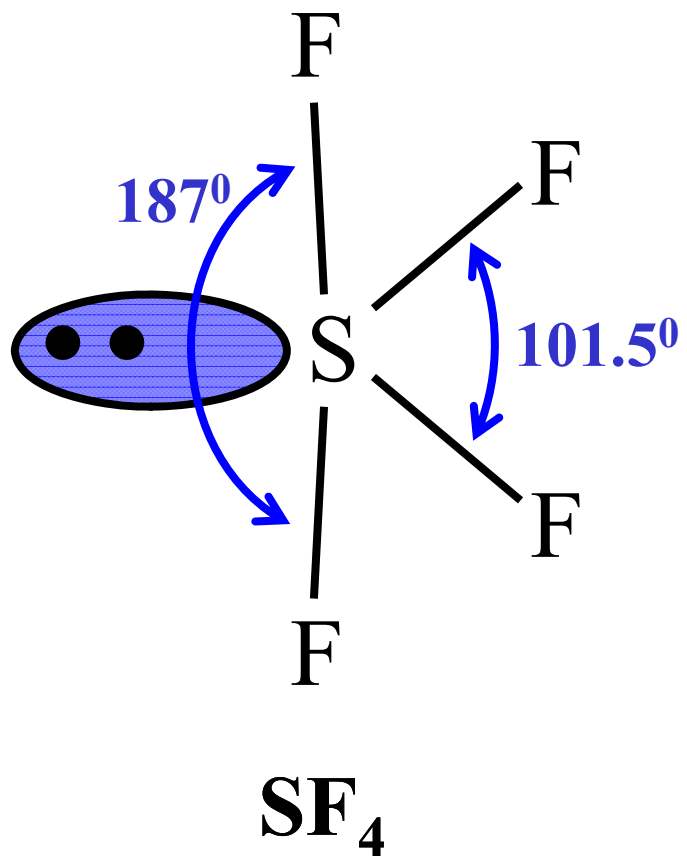
6

1

 IF_5

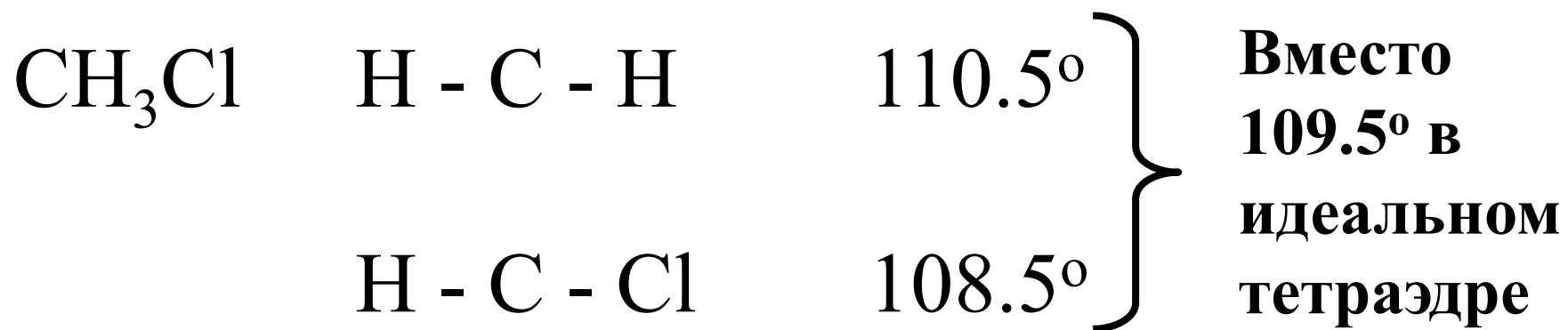
квадратная пирамидальная

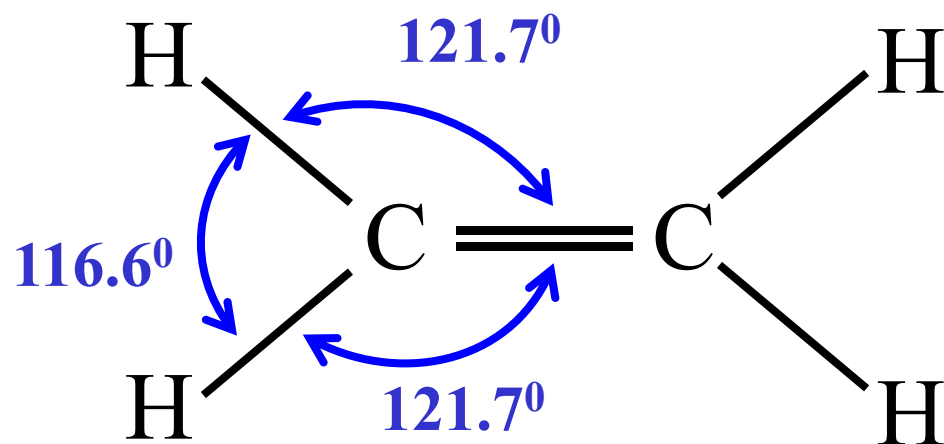
СЧ	Число	$Al_{q-n}E_n$	Пример
q	неподеленных пар n	Структура молекул	
6	2	 <p>The diagram shows a central atom bonded to four other atoms in a square planar arrangement. The four bonds are represented by solid blue lines. Two lone pairs of electrons are shown as blue circles with a dot inside, one positioned above and one below the central atom. Dashed lines form a square in the background, indicating the geometry of the four bonds.</p>	XeF_4, IF_4^-
		квадратная	



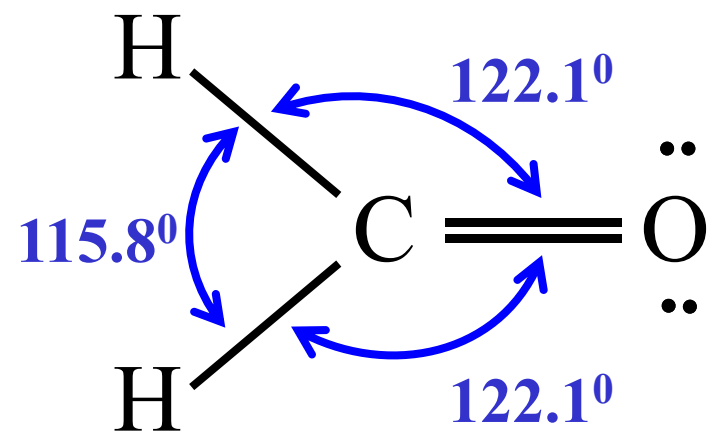
Искаженный тетраэдр

Эффект неодинаковых атомов

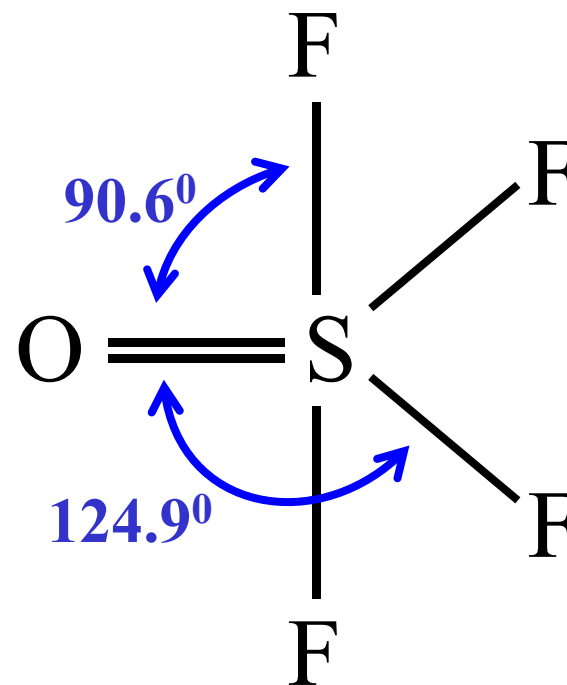
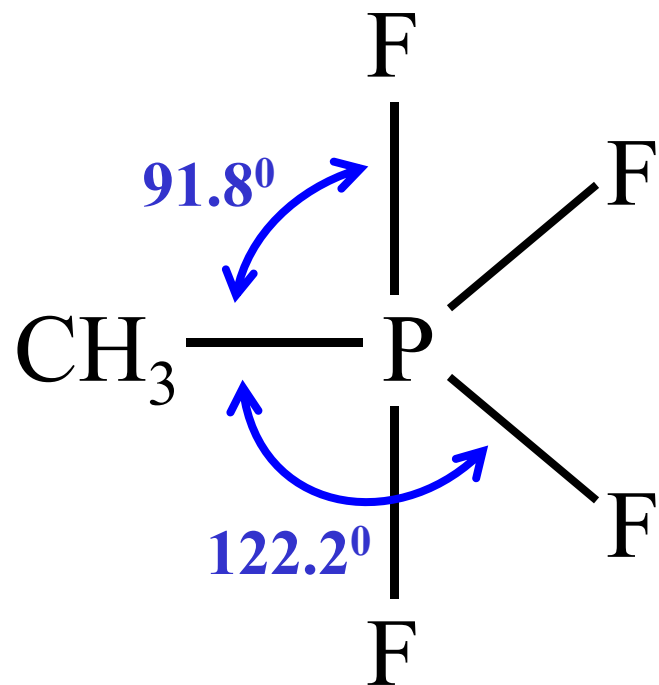




ЭТИЛЕН



формальдегид



**Наименее ЭО группы в эквивалентной
позиции (как НП)**

Дополнения

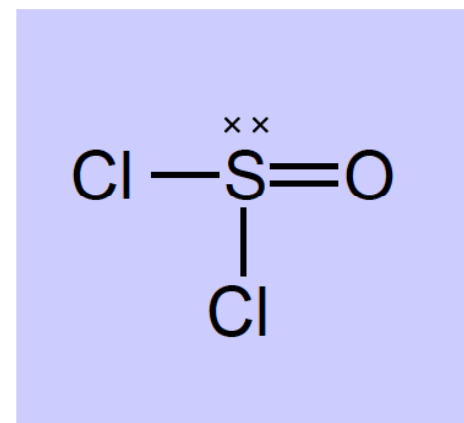
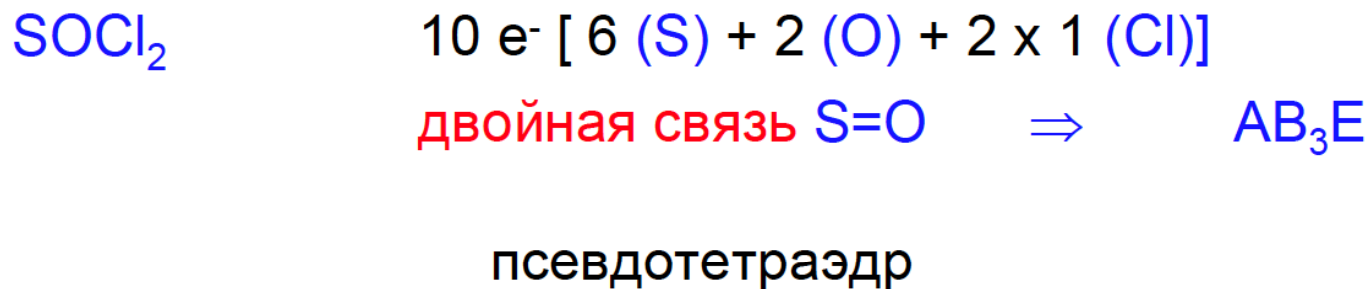
Правило 3

Объем, занимаемый электронной парой, уменьшается с ростом электроотрицательности лиганда



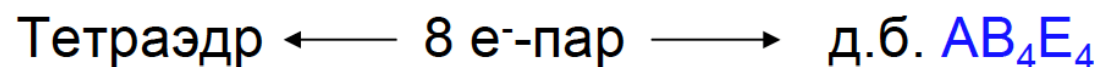
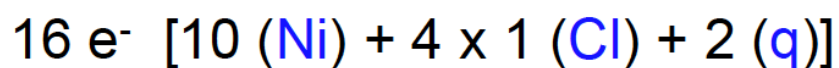
Правило 4

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



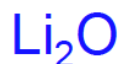
Ограничения метода Гиллеспи

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

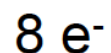


d-электроны !

?



гантель



ИОННОСТЬ СВЯЗИ !

?

2. Невозможность предсказания инертности электронной пары



инертная электронная пара !

Пространственная конфигурация молекул

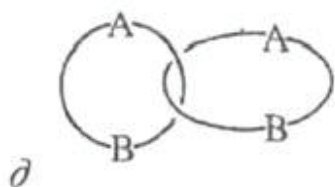
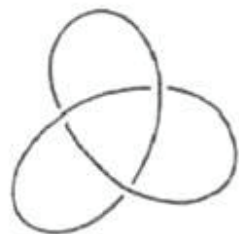
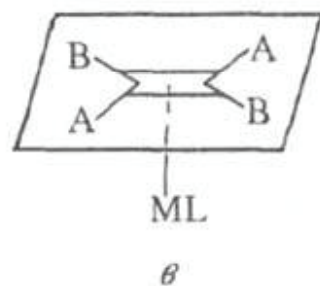
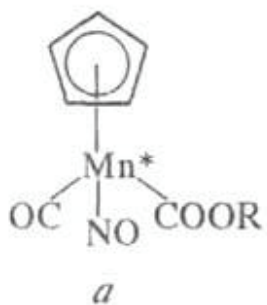
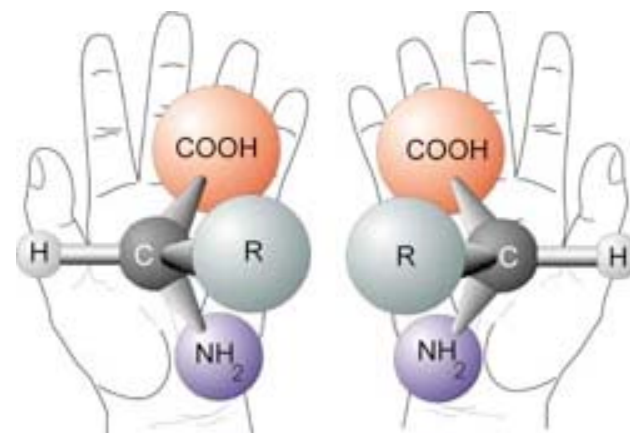
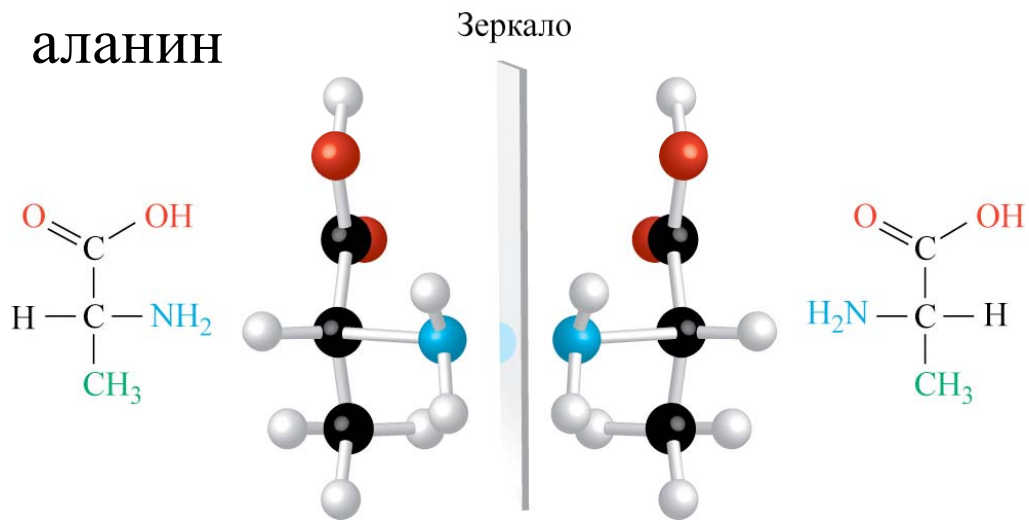
МВС		Модель Гиллеспи				Геометрия молекулы	Пример
Формула молекулы	Тип гибридизации в МВС	Число электронных пар		Тип молекулы	Расположение электронных пар		
		Связывающих	Несвязывающих				
AB_2	sp	2	0	AB_2	Линейное	Линейная	BeH_2
AB_3	sp^2	3	0	AB_3	Треугольное	Треугольная	BCl_3 GeF_2
		2	1	AB_2E		Угловая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

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; А, В, С, D - разл. атомы или группы атомов, М - атом металла, L - лиганд