



Геометрия молекул

к.х.н., доц. Губанов Александр
Иридиевич

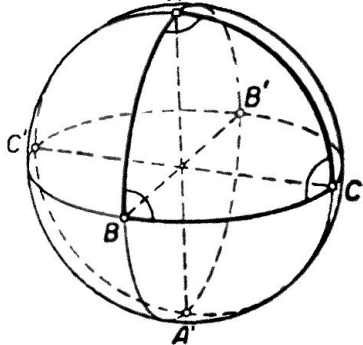
Что читать?

Чупахин А. П. Общая химия. Химическая связь и строение вещества.

Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия.

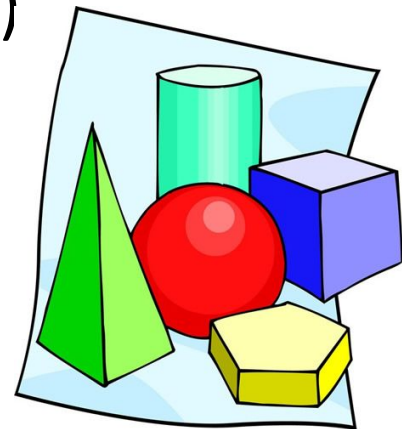
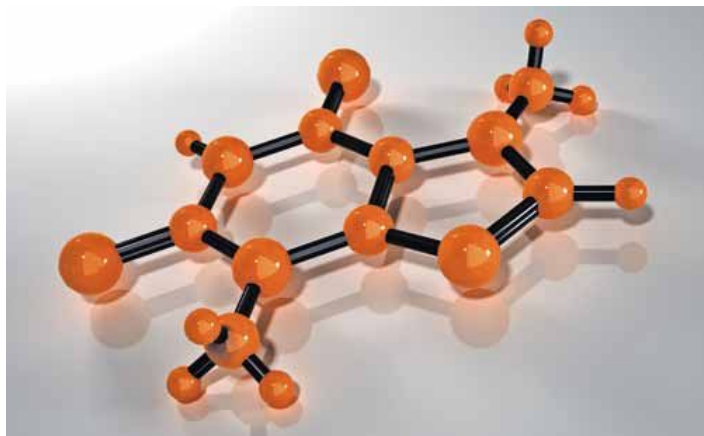
Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия.

Глинка Н.Л. Общая химия.



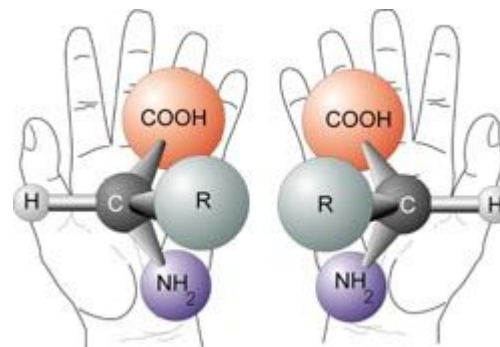
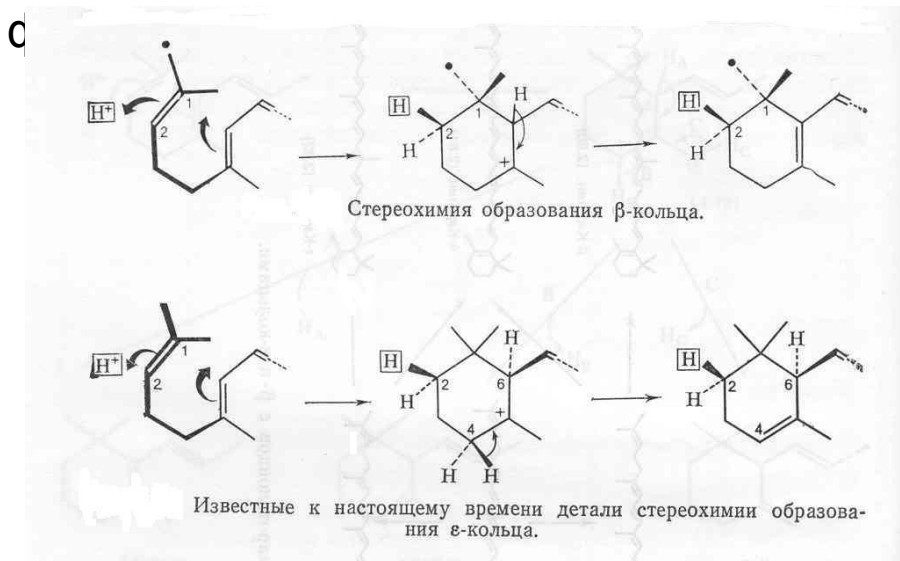
Геометрия

- Геометрическое (пространственное) строение – это взаимное расположение атомов в многоатомной частице, характеризуемое длинами и *валентными углами* – углами между отрезками, соединяющими центры трех ближайших атомов, один из которых – общий (иначе – угол между двумя связями)

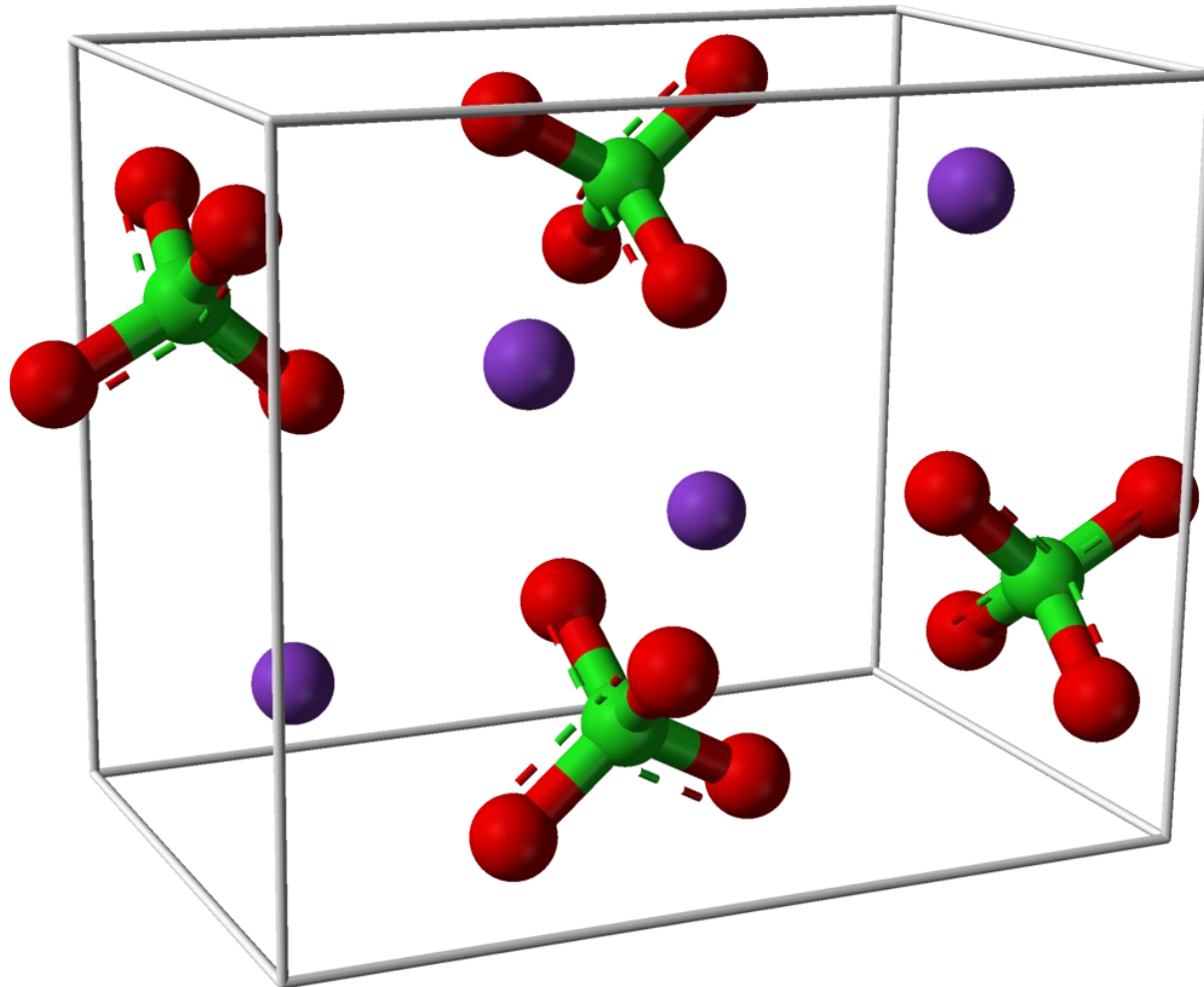


Стереохимия

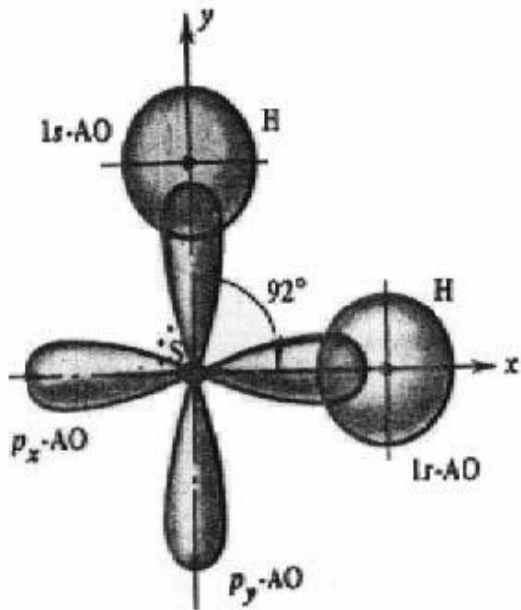
- **Стереохимия** (от [греч.](#) *στερεός* — твёрдый, пространственный), **Структурная химия** — раздел [химии](#) о пространственном строении [молекул](#) и влиянии его на химические свойства (статическая стереохимия) и на направление и скорость реакций (динамическая стереохимия). Особенности пространственного строения обнаруживаются в появлении [стереоизомеров](#); эти особенности влияют на скорость и направление химических превращений, на физические свойства веществ, на характер их



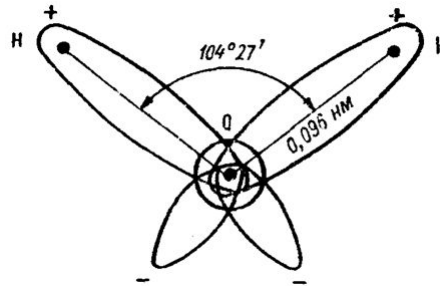
Перхлорат калия



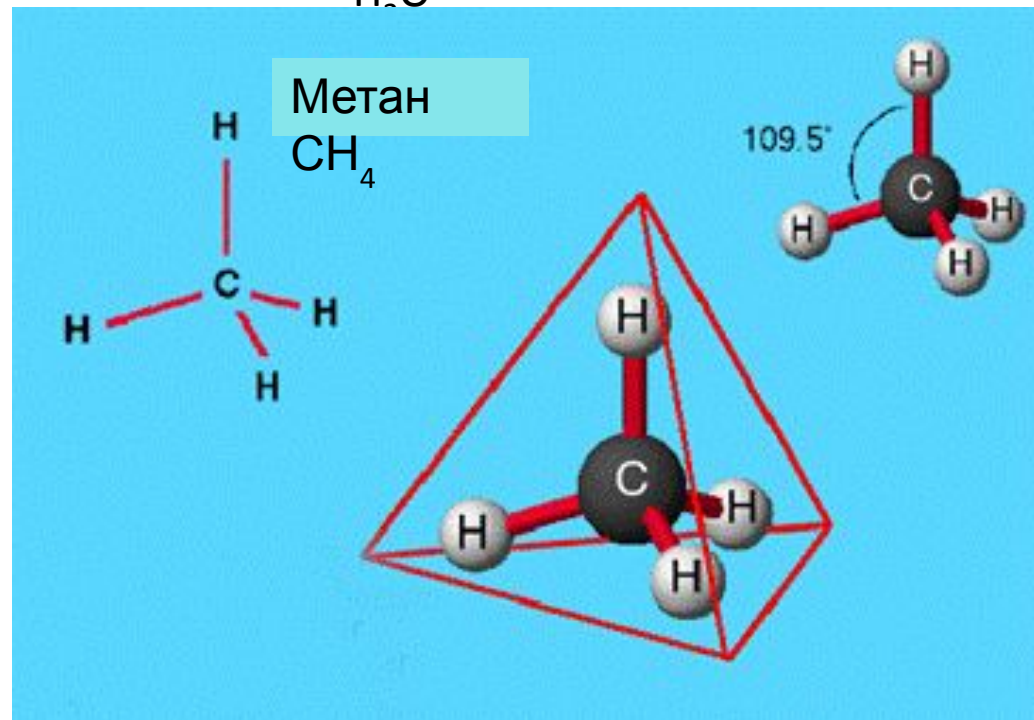
Гибридизация



Геометрия сероводорода
 H_2S



Вода
 H_2O

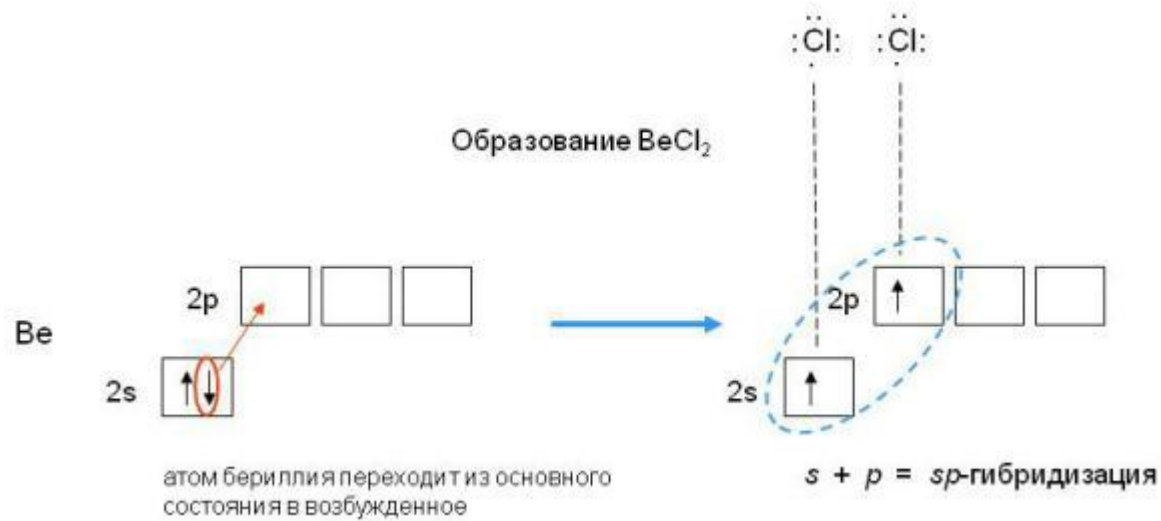


Гибридизация

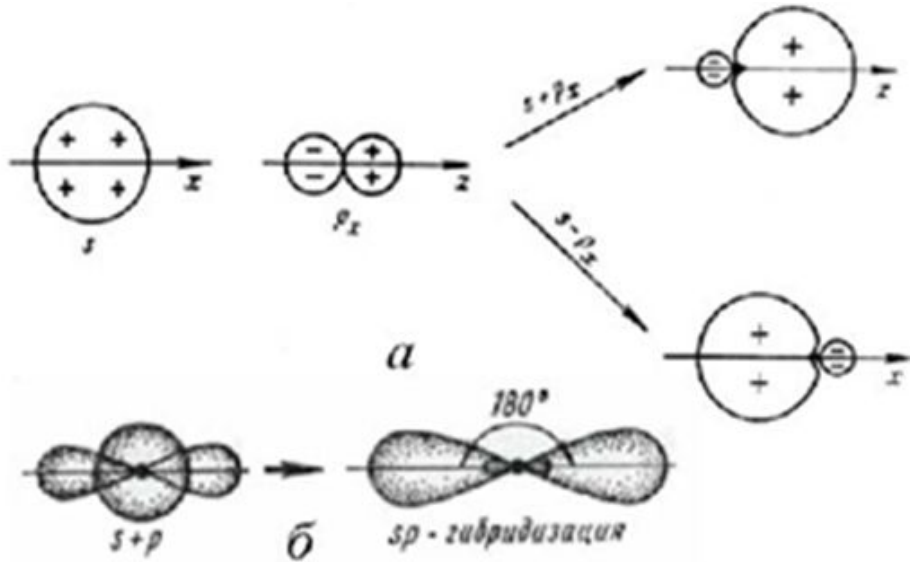
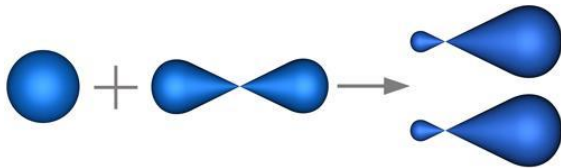
- *Гибридизацией атомных орбиталей (ГАО)* называют «перемешивание» близких по энергии АО.
- Причина в образовании максимально возможного числа ковалентных связей и минимизации отталкивания между отрицательно заряженными электронными парами (как образующими связи – связывающими, так и не поделенными).
- **Энергетически выгодно!**

sp

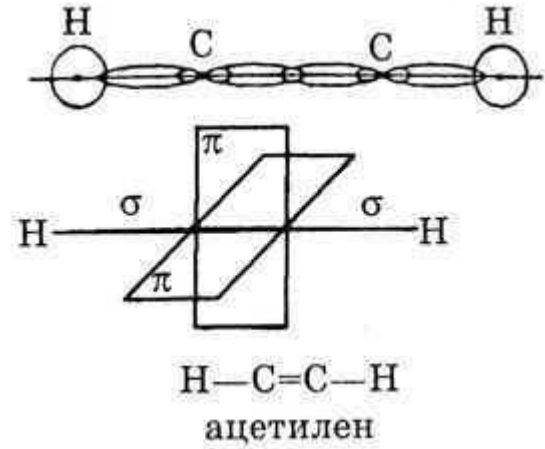
- BeCl_2



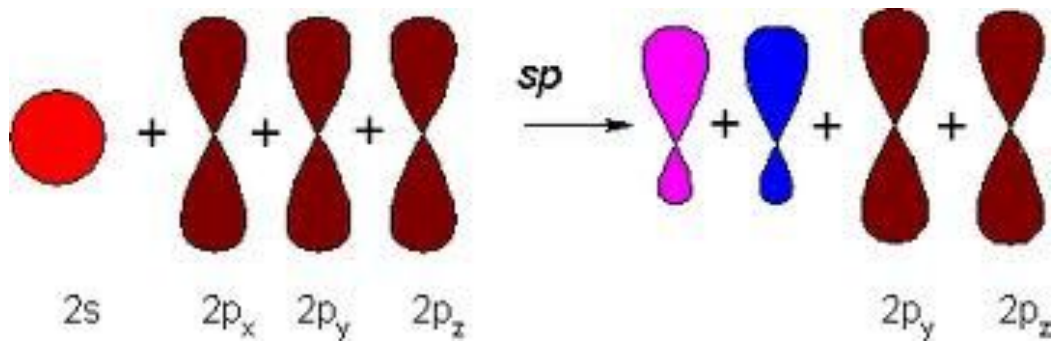
sp



Образование sp-ГАО (а) и молекула $BeCl_2$ (б)



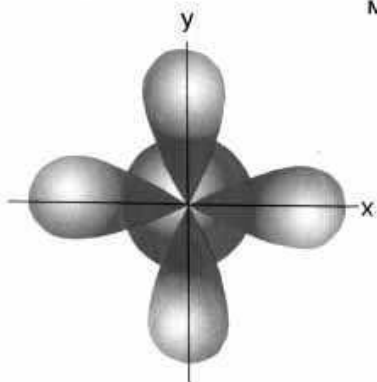
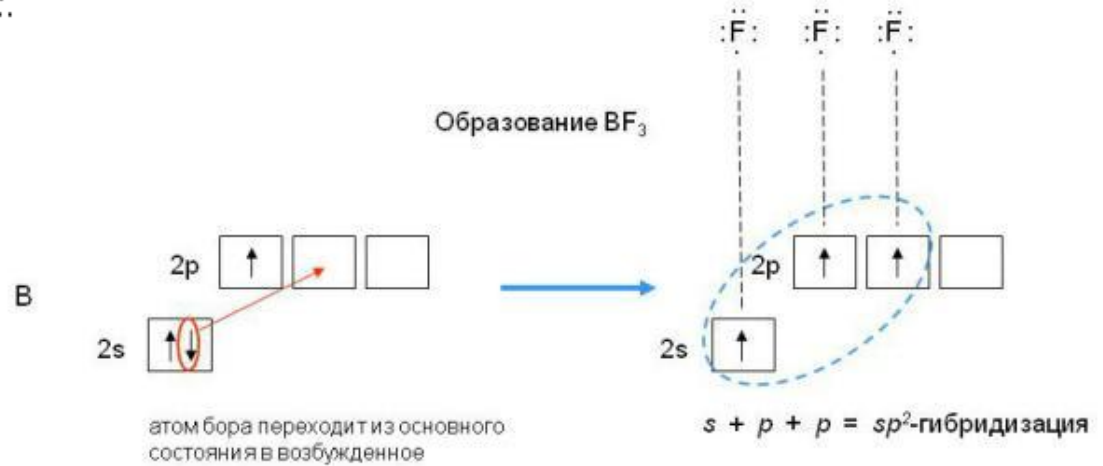
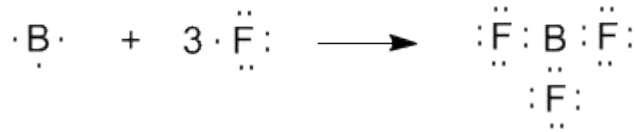
sp



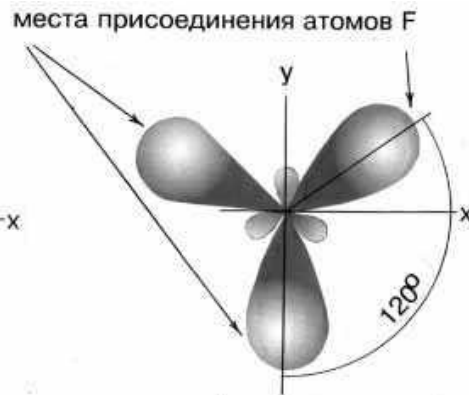
CO₂



sp^2

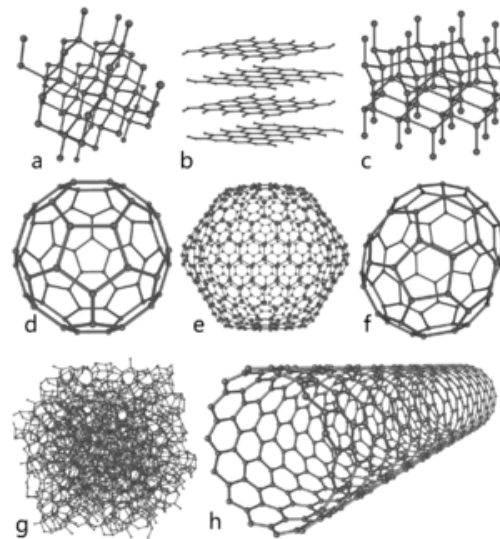
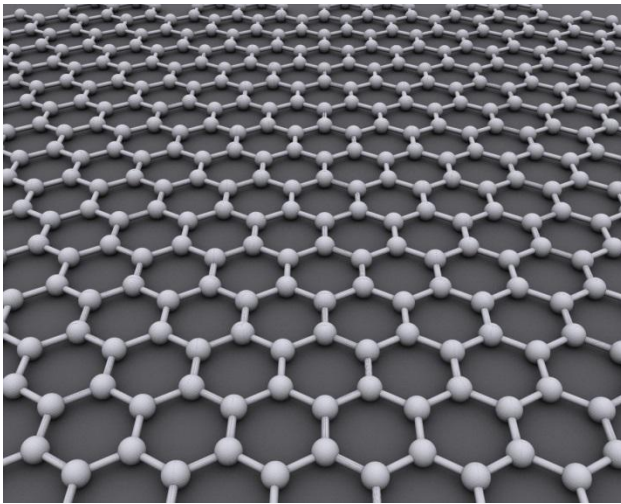
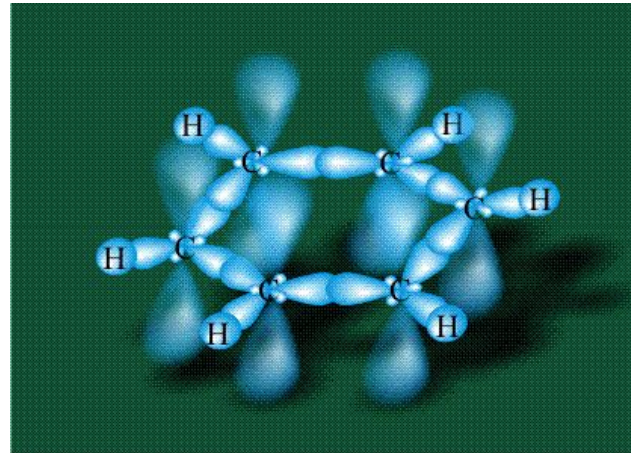
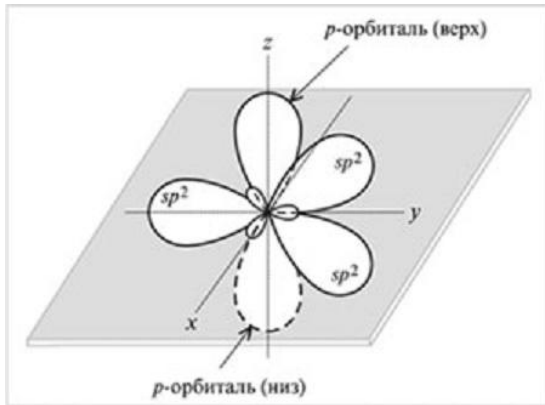


$(s+p_x+p_y)$ -орбитали атома бора в возбужденном состоянии



три sp^2 -гибридные орбитали молекулы BF_3

sp^2

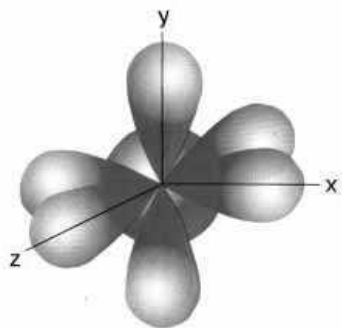




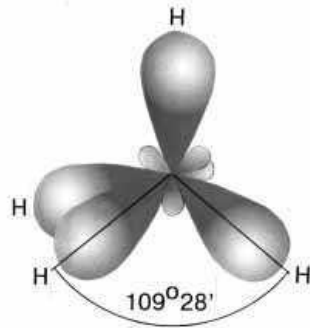
В каких случаях проявляется sp^2 -гибридизация?

sp^2 -Состояние свойственно атомам, связанным с тремя другими атомами или неподеленными электронными парами.

Атом	C	N	O
Молекула		$R_2C=\ddot{N}-H$	$R_2C=\ddot{O}:$
Катион	$R-\overset{+}{C}-R$ R	$R_2C=\overset{+}{N}-H$ H	$R_2C=\overset{+}{O}:$ H
Свободный радикал	$R-\dot{C}-R$ R	-	-



($s+p_x+p_y+p_z$)-орбитали
атома углерода в возбужденном
состоянии



четыре sp^3 -гибридные
орбитали молекулы CH_4

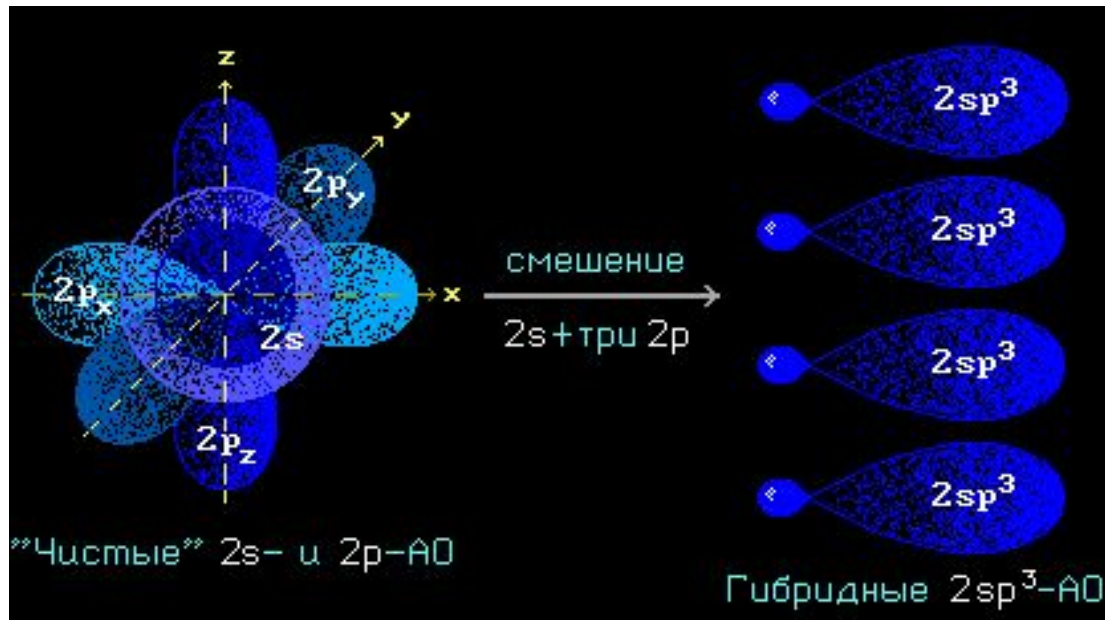
Расположение орбиталей
углерода в пространстве



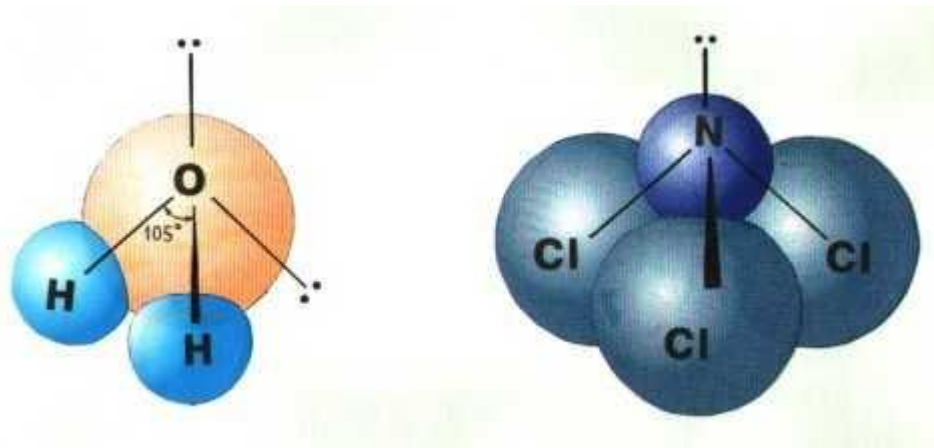
MyShared



sp^3



sp^3

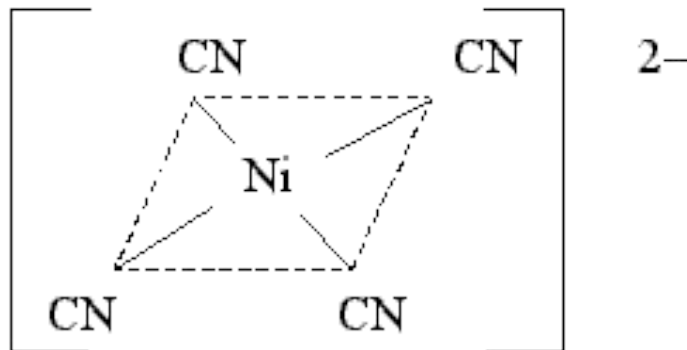


sp^3 -гибридизация атомов кислорода и азота в молекулах H_2O и NCl_3 .

**При гибридизации ЧИСЛО ГИБРИДНЫХ ОРБИТАЛЕЙ
всегда РАВНО ЧИСЛУ ИСХОДНЫХ АТОМНЫХ
ОРБИТАЛЕЙ.**

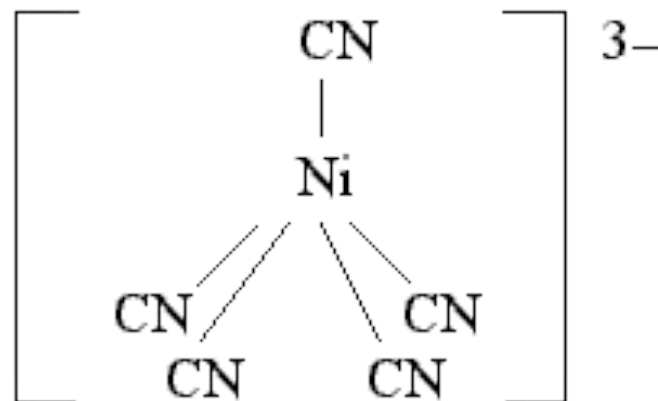
dsp^2

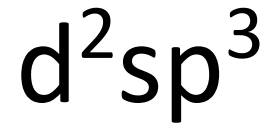
Тип гибридизации dsp^2 и плоскоквадратная форма комплекса реализуются при образовании устойчивого диамагнитного комплекса тетрацианоникколат(II)-иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (КЧ = 4):





- Устойчивый **диамагнитный** комплекс пентацианоникколат(II)-ион $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ имеет форму квадратной пирамиды:





- Октаэдрический комплекс никеля (II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, хотя и **парамагнитен**, но достаточно устойчив. Его образование обусловлено sp^3d^2 -гибридизацией атомных орбиталей никеля:

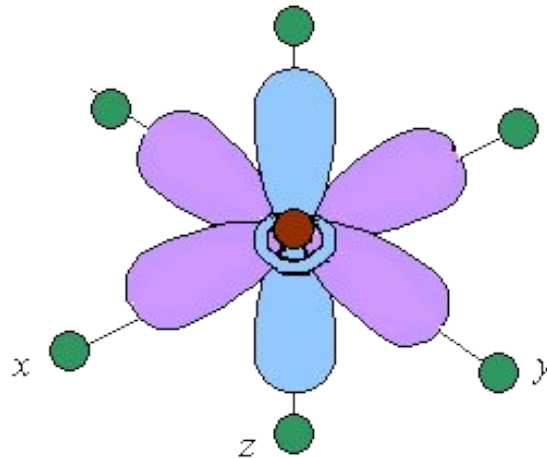
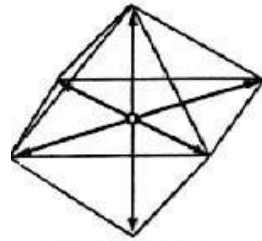


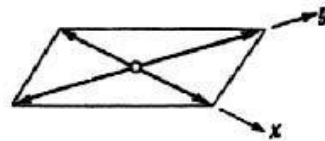
Таблица гибридизации

Гибридизация	АО, участвующие в гибридизации	Количество ГАО	Геометрия расположения ГАО	Валентные углы, (в градусах)
sp	$s+p_x$ (или $s+p_y$, $s+p_z$)	2	Линейная	180
sp^2	$s+p_x+p_y$ (s и любые две p)	3	Треугольник	120
sp^3	$s+p_x+p_y+p_z$	4	Тетраэдр	109
dsp^2	$s+p_x+p_y+d_{x^2-y^2}$	4	Квадрат	90
dsp^3	$s+p_x+p_y+p_z+d_{z^2}$	5	Тригональная бипирамида	90; 120; 180
d^2sp^3	$s+p_x+p_y+p_z+d_{x^2-y^2}+d_z$ 2	6	Октаэдр	90

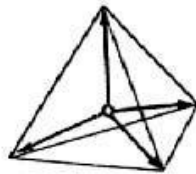
Ориентация ГАО



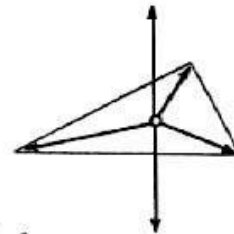
d^2sp^3 , октаэдр
($s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$)



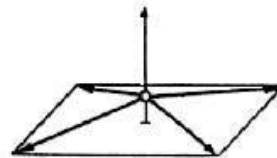
dsp^2 , квадрат
($s, p_x, p_y, d_{x^2-y^2}$)



sd^3 , тетраэдр
($s, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$)



dsp^3 , тригональная бипирамида
($s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}$)



dsp^3 , квадратная пирамида
($s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}$)

Рис. 19. Ориентация ГАО

Метод Гиллеспи (1953)

Модель отталкивания электронных пар

ОЭП

- 1) ЭП стремятся к минимуму отталкивания между собой
- 2) Наибольшее отталкивание между неподеленными парами, а наименьшее – между поделенными
- 3) Двойные связи занимают больший объем, чем одинарные
- 4) Связывающие электронные пары занимают меньший объем с атомами ЭО элементов, чем ЭП элементов

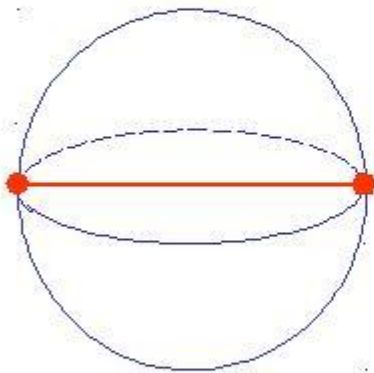


родился
21 августа 1924 года,
Лондон

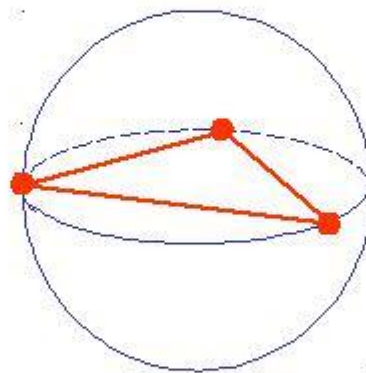
НП, СП

- НП-НП – **очень не выгодное** соседство (90°)
- НП- СП – **не выгодное** соседство (90°)
- СП-СП – **выгодное** соседство (90°)

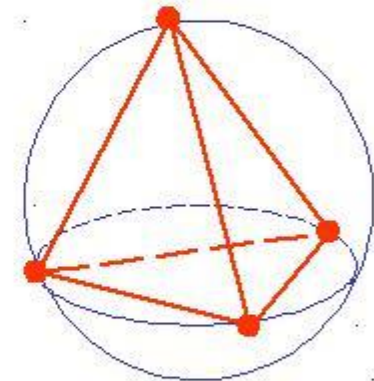
Расположение небольшого числа электронных пар на поверхности сферы



2 пары



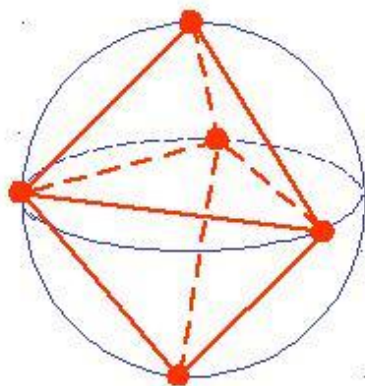
3 пары



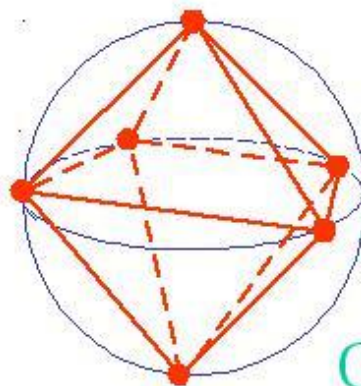
4 пары



Тригон.
бипирамида

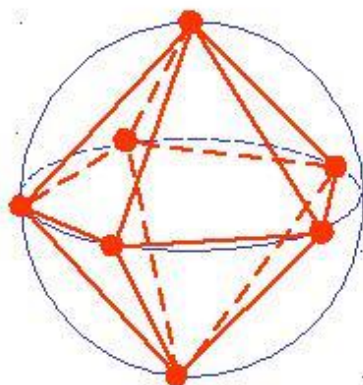


5 пар



Октаэдр

6 пар



пентагон.
бипирамида

7 пар



число

$$СЧ = L + E$$

стерическое

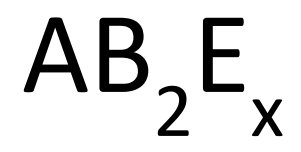
подел.

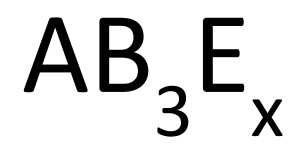
неподел.

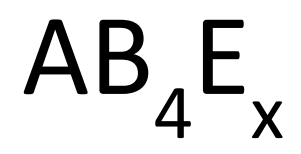
э.п.

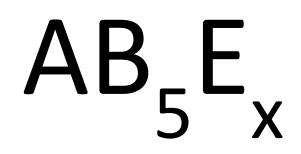
э.п.

AB







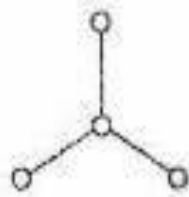


AB_6E_x

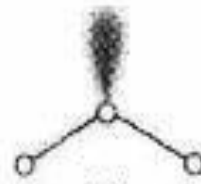
Таблица Геометрия частиц по Гиллеспи

СЧ	Тип	Расположение ЭП	Геометрия частицы	Валентные углы	Примеры
2	$AХ_2E_0$	Линейное	Линейная	180°	BeF_2, CO_2
3	$AХ_3E_0$	Треугольное	Треугольная	120°	BF_3, SO_3
	$AХ_2E_1$		Угловая	120°	$SnCl_2, SO_2$
4	$AХ_4E_0$	Тетраэдрическое	Тетраэдрическая	109°	CH_4, SO_4^{2-}
	$AХ_3E_1$		Пирамидальная	109°	H_3O^+, SO_3^{2-}
	$AХ_2E_2$		Угловая	109°	H_2O, ClO_2^{2-}
5	$AХ_5E_0$		ТБП	$90^\circ (6)^*, 120^\circ (3), 180^\circ (1)$	PF_5, SiF_5^-
	$AХ_4E_1$	По ТБП	Искажённая тетраэдрич. («ходули»)	$90^\circ (3), 120^\circ (1), 180^\circ (1)$	$SF_4, IOCl_3$
	$AХ_3E_2$		«Т»-образная	$90^\circ(2), 180^\circ(1)$	$ClF_3, XeOF_2$
	$AХ_2E_3$		Линейная	180°	ICl_2^-, XeF_2
6	$AХ_6E_0$	Октаэдрическое	Октаэдрическая	90°	SF_6, PCl_6^-
	$AХ_5E_1$		Квадратная пирамида	90°	$ClF_5, TeCl_5^-$

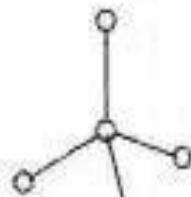
AX_2



AX_3



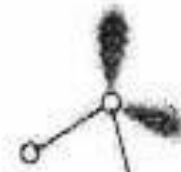
AX_2E



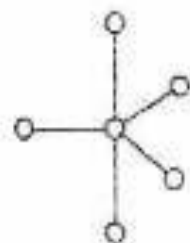
AX_4



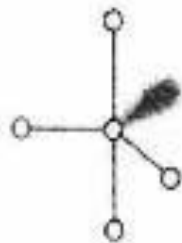
AX_3E



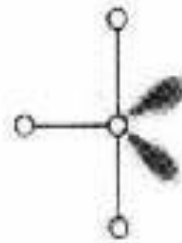
AX_2E_2



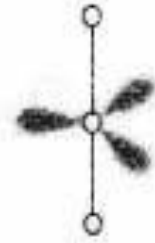
AX_5



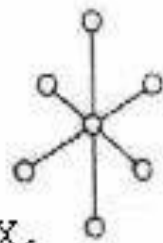
AX_4E



AX_3E_2



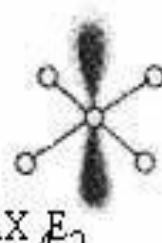
AX_2E_3



AX_6



AX_5E



AX_4E_2

Алгоритм

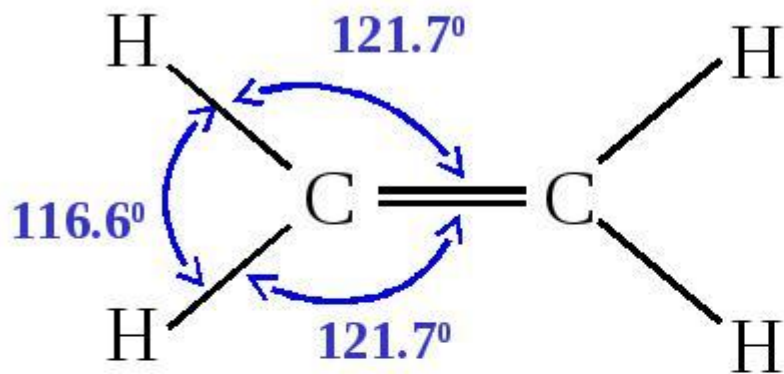
Алгоритм определения геометрии частицы по методу Гиллеспи (рассмотрим на примере SO_2):

1. Исходя из электронных конфигураций атомов ($\text{S} [\text{Ne}]3s^23p^4$, $\text{O} [\text{He}]2s^22p^4$) определить их ковалентность: 2, 4 или 6 для S и 2 для O.
2. Из значений ковалентностей построить структурную формулу, т. е. определить строение частицы: число и расположение σ - и π - связей.
 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$.
3. Определить число не поделенных пар центрального атома. Молекула типа AX_2E_1 .

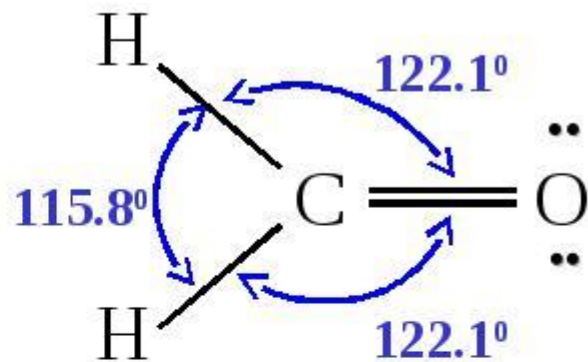
Вариант 1. Смотрим таблицу

Вариант 2. Таблицы нет.

Найти стерическое число ($\text{СЧ} = 2 + 1 = 3$) и задаваемое им расположение ЭП: по вершинам правильной фигуры расположить НП так, чтобы отталкивание НП-НП и НП-СП было минимальным.



этилен



формальдегид

Влияние кратности
связей



Пример 1

Пример 2

Пример 3

Мостиковые атомы

Пример

Силикаты

Полярность молекул

Пример