Геометрия молекул. Теория ЛЭП.

Элементы стереохимии

Специалисты по структурному анализу считают этот раздел стереохимии одинаково важным и увлекательным и для школьника, и для академика. У этого раздела один “большой недостаток”.

Он один из немногих в нашем курсе, что требует свободного владения таблицей Менделеева.

Здесь вся атомно-орбитальная схоластика перестаёт быть сухой и ненужной, получая весьма практическое освещение. Цель раздела состоит в освоении и систематизации большой части огромной химической фактуры.

Как никакой иной раздел, он допускает множество наглядных вариаций даже при начальном изучении лекционного и практического курса “Строение вещества – строение молекул”.

Введение. Общая информация

В число обязательных компонент подготовки химика (особенно синтетика или спектроскописта - структурного аналитика) входит умение ориентироваться в качественных характеристиках молекулярной структуры.

Информация обо всех особенностях молекулярной геометрии составляет предмет стереохимии. Основные стереохимические признаки любой молекулярной структуры это длины химических связей и валентные углы.

Термин “геометрия молекулы”, в столь откровенной форме введённый Рональдом Гиллеспи, означает равновесную пространственную конфигурацию ядерного остова - взаимное расположение в пространстве атомных ядер.

Обычно имеют в виду равновесную геометрию, но у множества молекул ядерный остов подвижный - нежёсткий.

Простейший пример молекулярной нежёсткости – колебания и внутренние вращения.

Некоторые параметры структуры легко доступны и для измерения, и для расчёта, скажем, из частот молекулярных колебаний находят их амплитуды. Определение же иных параметров требует существенных экспериментальных решений, и поэтому они очень часто остаются “за кадром” – вне привычного обсуждения.

Равновесная геометрия ядерного остова молекулы в достаточной мере доступна для экспериментального определения.

Для этого служат прямые методы, такие, как рентгеноструктурный анализ, газовая электронография, нейтронография, микроволновая спектроскопия, и методы косвенного определения, где геометрические искажения от нормальной структуры фиксируются в виде отклонений характеристических признаков того или иного вида спектров.

Особенности электронного распределения – “электронного облака” (в том числе и неподелённой электронной пары) для прямого экспериментального исследования менее доступны, чем геометрия ядерного остова.

Теория призвана возместить отсутствие такой информации или её неполноту.

Молекулярную геометрию в настоящее время можно определить теоретически с помощью вполне стандартных компьютерных расчётов.

Ныне существует два формальных варианта решения такой задачи.

Первый эмпирический. Он простейший и реализуется в методе молекулярной механики. Все длины связей и все валентные углы молекулы определяются на основании накопленной в химии обширной сводки экспериментальной информации, включая эмпирическое моделирование основных внутримолекулярных взаимодействий. Результат эмпирического расчёта представляется в наглядной форме как математическая сводка структурных параметров (Z-матрица), и в последние 15 лет в виде графического вывода на дисплей. Основное достоинство метода молекулярной механики – очень высокая скорость расчёта.

Второй способ изначально построен на фундаментальном квантово-механическом описании строения молекулы. Он существенно медленнее в вычислительном отношении. Молекулярная геометрия определяется на основе полной оптимизации в ходе квантово-химического расчёта электронно-ядерной системы. Расчёт может быть полуэмпирическим, когда большая часть промежуточных величин (матричных элементов) не вычисляются из-за достаточно длительной расчётной процедуры, а просто независимо выбирается или оценивается в виде численных параметров, а также и неэмпирическим - по нынешним меркам теоретически наиболее обоснованным и максимально точным (хотя и здесь имеется ряд допущений).

Оба эти подхода эффектны, компьютерно - зрелищны, но ориентированы лишь на конечный результат, на теоретическое уточнение структуры (по сути дела, по методу “чёрного ящика”: структура получена, а каковы её причины - не важно) и мало что дают начинающему химику для понимания истинных законов стереохимии.

Третий способ не претендует на абсолютную количественную строгость.

Он не требует громоздких численных расчётов и не нуждается ни в какой вычислительной технике, но именно он один из наиболее важных, поскольку требует лишь одного - понимания электронной природы химической связи.

Его можно сформулировать в виде сводки ясных теоретических правил, по которым формируется молекулярная структура.

Этот способ для химика важнейший. В нём правила стереохимии равно доступны и полезны и начинающему, и опытному исследователю. Его “специализация” - предсказание основной геометрической структуры - основной совокупности валентных углов и тенденций их изменения.

Среди ряда теорий вполне универсальная и вместе с тем простая концепция называется теорией отталкивания локализованных электронных пар в валентной оболочке центрального атома, или просто теорией локализованных электронных пар – теорией ЛЭП. Её правила называют правилами Гиллеспи по фамилии канадского химика, их предложившего (Рональд Гиллеспи).

Необходимые модельные понятия теории ЛЭП почти не отличаются от привычных концепций школьной теории валентности, оперирующей электронными парами.

Теория ЛЭП наиболее эффективна среди молекул соединений непереходных элементов. Она построена так, что, зная формулу молекулы одноядерного соединения, можно предсказать её геометрическую конфигурацию, оперируя лишь простейшими квантово-химическими представлениями о валентном состоянии атома. О важных деталях этого валентного состояния можно судить на основе геометрической структуры. Теория ЛЭП может естественно обобщаться до уровня строгой физической концепции. В то же время эта теория ярко химическая.

В основу теории ЛЭП положено допущение о доминирующей роли электростатического отталкивания между электронными парами на локализованных орбиталях центрального атома молекулы.

Эта картина напоминает теорию направленных валентностей.

Её выводы вначале казались экзотическими, но хорошо подтверждаются опытом, а с представлениям теории направленных валентностей они нередко контрастируют.

Для успешного применения теории ЛЭП лучше рассматривать молекулы с одним центральным атомом.

В качестве центра принимается атом с максимальной классической («школьной») валентностью, и, соответственно, с наибольшим координационным числом. Вокруг него расположено и с ним ковалентно связано наибольшее число атомов-соседей.

Все координированные вокруг центра соседи кратко можно назвать лигандами (по аналогии с комплексами, где всегда различают центр и лиганды).

Объектами описания в теории ЛЭП являются соединения с ковалентным типом связывания между центром и лигандами.

Связи центр-лиганд могут быть одинарными и кратными – двойными, тройными…

Теория ЛЭП бессильна предвидеть длины связей. Эти параметры вне её компетенции. Она описывает и в общем виде предсказывает тип молекулярной структуры, валентные углы между связями и характер их отклонений от стандартной геометрии.

Эти правила следующие.

Четыре правила Гиллеспи.

1. Геометрия молекулы определяется отталкиванием электронных пар в валентной оболочке центрального атома.
2. Наибольшее место в пространстве занимает неподелённая пара.
3. Кратная связь подобна неподелённой паре, но большего объёма.
4. Размер связывающей электронной пары среди элементов одной подгруппы уменьшается с ростом электроотрицательности атома.

Классификация электронных пар: ...бывают связывающие и неподелённые

Классификация атомов в молекуле: a)Центр M - атом с максимальной валентностью (в классическом смысле), с максимальным координационным числом. b)Лиганды X, каждый из которых связан с центром (координационное число, выделяемое на один лиганд, положим равным единице. Это лиганд монодентатный. Бывают и полидентатные лиганды, захватывающие у центра сразу несколько координационных мест). Валентность даже монодентатного лиганда может быть и более единицы.

Неполнота (недостаток) теории ЛЭП: Сформулирована лишь для молекул в спин-спаренных состояниях. Неоднозначно её применение к соединениям d-элементов...

Геометрические следствия из теории ЛЭП, основанной на модели отталкивания электронов определяются с помощью простейшего электростатического подхода.

Модель, положенная в основу теории ЛЭП: отталкивающиеся одинаковые электрические заряды (локализованные пары) плавают на поверхности сферы, в центр которой помещён центральный атом. В таком случае для различного числа пар возможны следующие варианты ориентации орбиталей:

-два плавающих заряда расположатся на полюсах сферы, и оба заряда и центр сферы лежат на одной линии,

-три плавающих заряда расположатся в вершинах равностороннего треугольника на экваториальной плоскости сферы, а центр сферы попадает точно в центр треугольника,

-четыре - в вершинах тетраэдра, вписанного в сферу, и центр сферы находится в центре тетраэдра,

-пять плавающих зарядов могут привести к двум почти эквивалентным ситуациям, а именно:

а) они разместятся в вершинах тригональной бипирамиды, а в её центре расположится центральный атом;

б) они разместятся в вершинах квадратной пирамиды, вписанной в сферу, и центр сферы совпадает с центром её тяжести.

-шесть плавающих зарядов разместятся в вершинах октаэдра, вписанного в сферу, и центр всей системы – в центре октаэдра.

Каждая пара занимает отдельное координационное место в пространстве. Пары подразделяются на: 1) –связывающие, 2) -неподелённые.

Все электронные пары кратной связи занимают одно общее координационное место. В этом смысле они подобны одной паре большего объёма.

Существуют и более сложные пространственные конфигурации, однако они важны уже для экзотических, специальных, случаев.

Вот и все основные правила.

Пространственное распределение электронных пар в оболочке центрального атома во всех случаях полностью согласуется с этой простой моделью. Этот вывод детально проверен теоретически.

Число электронных пар в оболочке атома целое, оно ограничено, оно определяется валентным состоянием атома.

Обратимся к примерам, иллюстрирующим прогнозы теории ЛЭП.

Рассмотрим соединения разных групп Периодической Системы.

1)У молекул соединений элементов 2-й группы реализуется самая простая структура, порождаемая валентной конфигурацией центрального атома вида MX2.

У самого центра 2 валентных электрона, а 2 лиганда предоставляют для -связывания (“в совместное владение” с центром) по 1 электрону. Все эти электроны по правилам ЛЭП следует приписать к центру. Это 2 валентные пары X. Их максимальное отталкивание порождает линейную структуру. Таковы в газовой фазе молекулы BeH2, BeCl2, HgCl2, ... . Все три атома расположены вдоль одной оси.

2) У молекул соединений элементов 3-й группы конфигурация центрального атома содержит 3 валентных электрона, и от каждого лиганда на -связывание поступает ещё 1 валентный электрон. Оболочке центрального атома следует приписать всего 6 валентных электронов – 3 пары. Их отталкивание порождает молекулярную структуру типа плоского треугольника. Общая формула такой системы MX3 (полная структура). Таковы молекулы BF3 (газовая фаза), AlCl3 (газовая фаза).

3) У молекул соединений элементов 4-й группы центральный атом содержит 4 валентных электрона. В спин-спаренном состоянии электронной оболочки молекулы может быть 4 или 2 лиганда. В зависимости от их числа возможны 2 варианта структуры.

3.1. В четырёхвалентном состоянии центра при четырёх лигандах в поле центра всего 8 связывающих электронов Общая формула такой системы MX4 (полная структура). Четырём парам отвечают тетраэдрические структуры молекул типа СCl4, SiFl4, GeCl4.

3.2. В двухвалентном состоянии центра суммарное число электронов при одновалентных лигандах равно 6, из них 2 пары обслуживают 2 -связи с лигандами X, и 1 пара холостая - пара E. Такую структуру можно описать формулой MX2E (осколочная структура). Для размещения всех пар необходимо 3 координационных места. Это осколок треугольной структуры. 1 место-для холостой пары, и 2 места для лигандов. Основа структуры – плоский треугольник. Холостая пара отталкивает связывающие пары. Геометрия молекулы угловая, но валентный угол меньше 1200 из-за большего размера холостой пары (валентной пустышке нужно больше места в пространстве, и она расталкивает связывающие “трудовые” пары – смешно, но таков закон природы !). Таковы в газовой фазе молекулы SnCl2, PbCl2, GeCl2. Их структуры представляют из себя осколки “треугольника”. Её так и называют – осколочной.

4) В молекулах соединений элементов 5-й группы имеется несколько возможностей. У центрального атома 5 валентных электронов. Если он 5-валентный, то ещё 5 поступают от 5 лигандов. Получающиеся 5 пар занимают 5 координационных мест. Такую структуру можно описать формулой MX5 (полная структура). Геометрия молекул этих соединений отвечает тригональной бипирамиде. Таковы PF5, AsCl5, SbBr5.

Здесь возникает качественное геометрическое различие лигандов. Два из них назовём аксиальными и три экваториальными. Соответствующие индексы введём для связывающих пар Xa и Xe, обслуживающих -связи с лигандами (см. рис.в конце текста). Экваториальные положения предпочтительны для размещения и неподелённых пар и кратных связей, и более объёмных заместителей.

Если центральный атом– элемент 5-й группы лишь трёхвалентен, то от каждого лиганда в оболочку центра поступает 1 электрон, всего же оболочке центра приписывам 8 электронов – 4 пары. Три пары связывающие (X) и одна неподелённая E. Такую структуру можно описать формулой MX3E (осколочная структура). Все пары ориентированы к вершинам тетраэдра. Одно место занято парой-“пустышкой”, оттесняющей связи и искажающей “правильную” структуру. Лиганды размещены лишь в трёх положениях из пяти. Основа геометрии ядерного остова – тригональная пирамида, а с точки зрения теории ЛЭП она представляет собой осколочный тетраэдр. Таковы NH3, PCl3, PF3, AsCl3, SbBr3 (а также-с центром из 6-й группы-изоэлектронный ион H3O+).

(Координационное место пустышки – понятием молекулярная структура игнорируется - как бы не в счёт, хотя именно она определяет структуру).

7) Молекулы соединений элементов 6-й группы. У центрального атома 6 валентных электронов. К шестивалентному центру поступают ещё 6 от 6 лигандов. Эти 6 пар требуют 6 координационных мест. Формула валентной оболочки центрального атома MX6 (полная структура). Геометрия таких молекул октаэдрическая. Таковы SF6, SeCl6... .

Если же центральный атом из 6-й группы лишь 4-х валентен, то формула оболочки центра MX4E (осколочная структура). Ей отвечает геометрия бисфеноида. Центру следует приписать 10 электронов - 5 пар, и основная структура для них – тригональная бипирамида с её 5-ю координационными местами. В 4-х координационных местах размещены лиганды, а их, как всегда, теснит пятая пара–“пустышка”. Она занимает более “комфортное” экваториальное место. На экваторе остается ещё два места, но валентный угол между ними меньше 1200, - их потеснит холостая пара. Два оставшихся атома занимают аксиальные положения, и поскольку они тоже оттеснены пустышкой от оси, то валентный угол между ними меньше 1800. Бисфеноид напоминает коромысло, поперёк которого повисли две руки. Согласно теории ЛЭП это осколок тригональной бипирамиды. Таковы структуры SF4, SeCl4, TeCl4, ...

9) Наконец, возможен и двухвалентный атом 6-й группы. Два лиганда добавят два электрона, и в поле центра окажется 8 электронов. Образуя 4 пары, они порождают 4 координационных места в вершинах тетраэдра. Формула оболочки центра MX2E2 (осколочная структура). 2 пары занимают 2 вершины тетраэдра, и 2 лиганда располагаются в 2 оставшихся вершинах, а валентный угол вновь уменьшен по сравнению с тетраэдрическим. Он меньше 104028’. Эти структуры угловые. Таковы молекулы H2O, H2S, SCl2, SeCl2, TeCl2, ...

10) Структуры с 7-ю валентными парами у центра разнообразны. Варианты основной геометрии существенно меняются в зависимости от центрального атома или иона. Единого простого полиэдра, подходящего для построения полной структуры на основе центра из 7-й группы, уже нет. Единственный как бы простой случай полной структуры – у молекулы IF7 имеет место структура пентагональной бипирамиды. А вот у XeF6 также 7 пар в валентной оболочке центра, но уже иная структура – одношапочного октаэдра (см. рис.)

Наглядны и достаточно стандартны осколочные структуры. К ним и обратимся.

Если в поле элемента 7-й группы попадает 5 одновалентных лигандов, получаются 6 валентных пар. 1 из них холостая. Формула конфигурации центра MX5E. Основа геометрической структуры – осколок октаэдра. В его “ущербной“ аксиальной вершине 1 холостая пара, оттесняющая от идеальных положений прочие 5 связывающих пар. Получается структура квадратной пирамиды, или точнее “квадратного зонтика”, поскольку центральный атом лежит ниже плоскости четырёх лигандов.

Таковы ClFl5; BrCl5; BrF5; ...

Если в поле элемента 7-й группы попадает 3 одновалентных лиганда, приходим к 5 валентным парам. Две из них холостые. Формула конфигурации центра MX3E2. Основа геометрической структуры – осколок тригональной бипирамиды (или двойной осколок бисфеноида). В его “ущербных” вершинах – экваториальные холостые пары, теснящие 3 связывающих. Две аксиальные пары отклонены от общей с центром оси в одну и ту же сторону. Получается структура буквы Т с валентными углами менее 900. Таковы ClFl3; BrCl3; BrF3 ...

11) Не являются исключением для теории ЛЭП соединения инертных газов. Есть смысл рассматривать осколочные структуры типа молекул XeF2, XeF4, ... их геометрия определяется теми же правилами.

В оболочку атома Xe в молекуле XeF2 попадает 5 пар. Основа структуры – осколок тригональной бипирамиды. 3 неподелённые пары занимают экваториальные положения, располагаясь в трёх вершинах в плоскости равностороннего треугольника. Связывающие пары связей XeF менее объёмны, и занимают аксиальные положения на одной оси с центром. Ядерный остов линейный, но истинная основа геометрии это молекулы – тригональная бипирамида.

В оболочке атома Xe в молекуле XeF4 содержится 6 пар. Основа структуры – октаэдр. 2 неподелённые пары располагаются на одной оси с центром. Менее объёмные связывающие пары связей XeF занимают 4 положения в общей плоскости с центром. Молекула квадратная, но её ЛЭП-основа – октаэдр.

В оболочке атома Xe в молекуле XeF6 содержится 7 пар. Основа этой структуры в теории ЛЭП – так называемый одношапочный октаэдр. Это менее симметричная структура, но тем не менее, у неё сохраняется ось симметрии третьего порядка, проходящая через ось орбитали непо делённой пары, а также через центры двух плоскостей, в которых лежат треугольники, образованные двумя тройками атомов лигандов F’ и F”.

12) Имеются соединения и с большим числом электронных пар...

Их примеры приведены в замечательной классической монографии Рональда Гиллеспи “Геометрия молекул”, а также в более новой монографии Р. Гиллеспи и И. Харгиттаи “Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул”.

Резюме: Структуры, отвечающие определённому числу электронных пар, в валентной оболочке центрального атома могут быть полными и осколочными.

Геометрия полной структуры -правильный полиэдр. Во всех вершинах полиэдра у полной структуры находятся лиганды, их число равно формальной валености центрального атома, т.е. номеру группы центрального атома.

Геометрия осколочной структуры -осколок правильного полиэдра. В одной или нескольких вершинах теоретического полиэдра находятся неподелённые пары. Оставшиеся вершины заняты лигандами, их число меньше номера группы центрального атома. Валентные углы меньше, чем в правильном полиэдре. Осколочные структуры образуются при пониженной валентности центрального атома.

Следующие примеры приводятся для упражнений.

Соединения с кратными связями.

Аналогично рассматриваются и другие, в том числе некоторые когда-то казавшиеся невероятными структуры. В некоторых из них у лигандов кратные связи.

В качестве примеров можно рассмотреть молекулы

SF3N; SF4O; SO2; IF5O; IO3-; IF2O2-; XeO2; XeF2O2;...

1) Молекула SF3N.

У центра 6 cсобственных валентных электронов, от лигандов ещё 3+3. Всего 6 пар. Тройная связь SN обслуживается 3-мя парами, которые занимают 1 координационное место. Остальные 3 пары связывающие и обслуживают 3 одинарные связи SF, занимающие 3 координационные места. Всего возникают 4 координационные места. Основа структуры – тетраэдр. Тройная связь занимает больший объём и, отталкивая, теснит связи SF, атомы F сближены, и валентные углы FSF меньше тетраэдрического значения 109028’. Валентный угол FSN, напротив, больше 109028’.

2) Молекула SF4O.

У центра 6 валентных электронов, от лигандов ещё 4+2. Всего 6 пар. Две из них принадлежат двойной связи, занимая одно общее координационное место в пространстве. Оставшиеся 4 пары связывающие и занимают 4 координационные места. Всего возникает 5 координационных мест. Основа структуры - тригональная бипирамида. Кратная связь =O имеет больший объём и находится на экваторе, отталкивая прочие связи. Все валентные углы FSF меньше идеальных. На экваторе – менее 1200, и аксиальные атомы отклонены от оси в направлении двух других экваториальных атомов, и валентный угол между ними менее 1800

3) Молекула SO2.

У центра 6 валентных электронов, от лигандов ещё 2+2. Всего 5 пар. В 2-х координационных местах расположены 4 пары 2-х двойных связей. Одно координационное место занято холостой парой. Всего же возникает 3 координационных места. Геометрия молекулы угловая. Валеный угол OSO больше идеального значения 1200 из-за взаимного отталкивания электронов двойных связей S=O.

4) Молекула IF5O.

У центра 7 валентных электронов, от лигандов ещё 5+2. Всего 7 пар, 1 связь двойная и 2 её пары занимают 1 координационное место. Отталкивая, она теснит остальные лиганды (связывающие пары), занимающие 5 координационных мест. Холостых пар 0. Основа структуры – немного деформированный октаэр, у которого 4 атома фтора сближены с одиночным, лежащим на общей оси с центром и атомом O. Все валентные углы FIF меньше 900, а валентный угол FIO больше 900.

5) Молекула IO3-.

У центра 7 валентных электронов, от лигандов ещё 2+2+2, и в состоянии аниона ещё один избыточный электрон . Всего 7 пар. На обслуживание 3-х двойных связей в трёх координационных местах выделено 6 пар. Одна пара остаётся холостой. В итоге для размещения 3-х двойных связей и 1 неподелённой пары используется 4 координационных места. Основа структуры – осколочный тетраэдр. Геометрия ядерного остова-тригональная пирамида. Кратные связи отталкивают друг от друга и неподелённую пару, и валентный угол OIO больше идеального тетраэдрического угла 109028’.

6) Молекула IF 2O2-.

У центра 7 валентных электронов, от лигандов ещё 2+4 и плюс 1 избыточный электрон в состоянии аниона. Всего 7 пар. На обслуживание 2-х двойных связей на 2-х координационных местах поступают 4 пары, остаётся 1 неподелённая пара. В итоге для размещения 4-х лигандов и 1-й неподелённой пары необходимо 5 координационных мест. На экваторе располагаются 2 связи I=O и 1 неподелённая пара. Две связи I-F отклонены от оси F-I-F в направлении одиночной неподелённой пары, поскольку превалирует отталкивание от двух двойных связей I=O вследствие их большего объёма.

7) Молекула XeO2.

У центра 8 валентных электронов, от лигандов ещё 2+2. Всего 6 пар. На обслуживание 2-х двойных связей на 2-х координационных местах поступают 4 пары, остаются 2 неподелённые. В итоге для размещения лигандов и 1-й неподелённой пары необходимо 4 координационных места. Геометрия молекулы – осколочный тетраэдр с валентным углом O-Xe-O, увеличенным по сравнению с тетраэдрическим, поскольку объём кратных связей больше неподелённых пар.

8) Молекула XeF2O2.

У центра 8 валентных электронов, от лигандов ещё 2+4. Всего 7 пар. Для обслуживания занятых лигандами 4-х координационных мест, выделено 2+4=6 пар, остаётся 1 холостая пара. В итоге для размещения лигандов и 1-й неподелённой пары необходимо всего 5 координационных мест. Основа структуры – бисфеноид (осколок тригональной бипирамиды). На экваторе – атомы O и 1 холостая пара. Атомы F могут занимать лишь аксиальные положения, но при этом отклонены от оси связей F-Xe-F в направлении холостой пары, больше отталкиваясь от более объёмных связей Xe=O.

Так можно обсуждать структуру многих молекул, и молекулярных ионов. У молекулярных ионов следует дополнительно добавить электроны (у анионов) или вычесть (у катионов) электронов, формируя необходимую “стереохимическую электронную ЛЭП-конфигурацию” центрального атома. (Осторожно! Термин нестандартный)

Резюме: Изложенным правилам и приёмам можно придать простую

математическую форму.

1. Пусть в молекуле центральный атом M, является атомов sp-элемента и содержит всего G электронов на АО валентного уровня, и лиганды (L’;L”;L’”) содержащиеся в количествах (l’;l”;l’”), образуют связи разной кратности, например (1,2,3). Формулу молекулы запишем в виде M(L’)l’(L”)l”(L’”)l’”.
2. Число B всех связывающих пар X центра с лигандами равно полному числу образуемых лигандами (и центром) связей: B =(1⋅l’+2⋅l”+3⋅l’”).
3. Число всех электронов, приписываемых к валентной оболочке центрального атома, равно сумме всех G электронов валентного уровня центра с числом B. Половина суммы и есть искомое число всех пар: A=(G+B)/2=(G+1⋅l’+2⋅l”+3⋅l’”)/2.
4. Число неподелённых пар E центра M, которые, как и лиганды, также занимают координационные места у центра, равно разности:

A−B=(G+1l’+2l”+3l’”)/2−(1l’+2l”+3l’”)=(G−1l’−2l”−3l’”)/2.

1. Число k образуемых в поле центра координационных мест равно числу k вершин полиэдра – трафарета структуры молекулы. Оно складывается из числа лигандов и числа неподелённых пар, т.е.

 k =l’+l”+l’”+A−B.

Так получаем структуру вида MXnEm в виде MX l’+l”+l’”EA-B.

1. Искажение валентных углов вызывают:
2. в первую очередь кратные связи,
3. во вторую очередь неподелённые пары,
4. затем связывающие пары в порядке убывания их объёма (увеличения электроотрицательности).
5. объёмные заместители сложные искажают структуру подобно неподелённым парам.

Гибридизация АО центрального атома.

В теории ЛЭП все электроны валентной оболочки приписывают к центральному атому. Отсюда иногда легко определить число и природу атомных орбиталей, которые у центра выделены для их размещения.

В валентном состоянии центрального атома эти АО гибридизованы - смешаны с единичными коэффициентами.

Иногда возможно определить тип гибридизации и порождаемую им ориентацию -связей молекулы.

Структуры теории ЛЭП и гибридизация АО центрального атома.

Рассматривая валентные конфигурации центрального атома, следует все приписанные к нему электроны валентной оболочки разместить на АО его валентного и близлежащих вакантных подуровней. Получаем:

1. MX2 в пределах двух АО (s+p). Гибрид sp образует 2 равноценные -АО,

ориентированные в противоположные стороны вдоль общей оси.

Получается ЛИНИЯ.

1. MX3 и MX2E в пределах трёх АО (s+2p). Гибрид sp2, образует 3 равноценные -АО, ориентированные к вершинам равностороннего треугольника.

Получается ТРЕУГОЛЬНИК.

1. MX4; MX3E; MX2E2 для этого необходимы уже четыре АО (s+3p). Гибрид sp3,

образует 4 равноценные -АО. Получается ТЕТРАЭДР.

1. MX5; MX4E; MX3E2; MX2E3 для этого необходимы уже пять АО (s+3p+d). Одна

из пяти АО – это d-АО ближайшего выше лежащего уровня. Гибрид dsp3,

образует два типа -АО, и потому три лиганда экваториальные и два -

аксиальные. Получается ТРИГОНАЛЬНАЯ БИПИРАМИДА.

1. MX6; MX5E; MX4E2 в пределах пяти АО (s+3p+2d). Две АО из шести это две d-

АО близлежащего выше лежащего уровня. Гибрид d2sp3, образует шесть

равноценных -АО. Получается ОКТАЭДР.

ВНИМАНИЕ! Связь теории ЛЭП с теорией гибридизации и теорией направленных валентностей очень важна, и из теории ЛЭП иногда её можно установить. Создаётся впечатление логически завершённого вывода типа гибрида центрального атома, но это не всегда достижимо! Всё же теория ЛЭП построена для соединений непереходных элементов. И уже на гибриде типа dsp2 она «спотыкается» - не предвидится в ней этот естественный для комплексов вариант... Не стоит переоценивать ни один из подходов. В современной квантовой химии не существует всеобъемлющих качественных концепций.

Основные структуры молекул непереходных элементов,

предсказываемые теорией ЛЭП

