

29) Геометричен строеж на молекули с атоми със свободни електронни двойки.
Теорема на Гилеспи-Найхолм

ФОРМА НА МОЛЕКУЛИТЕ

Известно е, че формата на молекулите, която е съществен елемент от техния пространствен строеж, може да се обясни чрез идеята за хибридизация на атомните орбитали на берилий, бор, въглерод и много други елементи. Но тази идея има ограничени предсказателни възможности, тъй като изследователят не знае отнапред какво е хибридно състояние на атомите в дадена неизследвана молекула. Всъщност най-напред се определя действителната форма на молекулата и въз основа на тази форма се приема един или друг тип хибридизация на атомните орбитали на участващите атоми.

Преди около 35 години бил създаден един много нагледен модел, с помощта на който може да се обясни и предвиди формата на голям брой молекули, йони и части (фрагменти) от тях. Един от авторите — английският химик Роналд Гилеспи — обоснова подробно този модел в своята книга, излязла от печат през 1972 г. Днес той се нарича *модел на отблъскване на валентните електронни двойки* или *теорема на Гилеспи — Найхолм*.

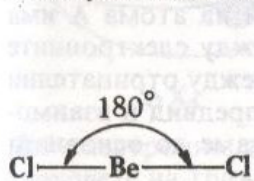
Да разгледаме молекулата $AХ_n$, в която централният атом А е свързан с n еднакви заместителя. Тъй като заместителите не са пряко свързани помежду си с химични връзки, те взаимно се отблъскват (електростатично отблъскване на електронните им обвивки). Поради силите на отблъскване заместителите се разполагат така, че да са възможно най-

раздалечени помежду си, което отговаря на възможно най-голям ъгъл между валентните връзки. Така при брой на заместителите от два до шест се получават молекулни форми, които съответстват на следните геометрични фигури и тела:

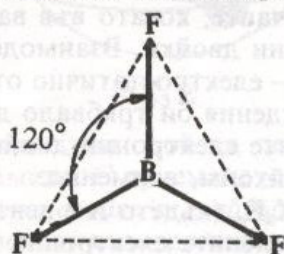
AX₂. Заместителите се ориентират в противоположните посоки на права линия. *Формата на молекулата е линейна (отсечка)*. Валентният ъгъл е 180°. Примери — молекулите на берилиевите дихалогениди **BeF₂**, **BeCl₂** и др.

AX₃. Трите заместителя заемат върховете на равностранен триъгълник с център атомът А. Валентните ъгли са по 120°. Примери — молекулите на борните трихалогениди **BF₃**, **BCl₃** и др.

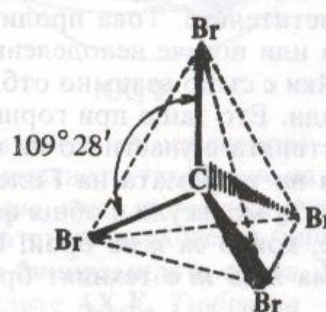
AX₄. Ориентацията на четирите заместителя е към върховете на правилен тетраедър с център атомът А. Валентните връзки сключват помежду си ъгъл от 109°28'. Примери — молекулите на метана и на множество негови производни.



берилиев хлорид



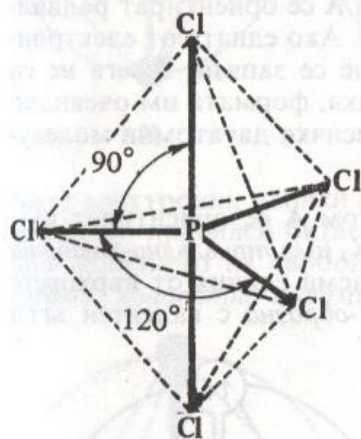
борен флуорид



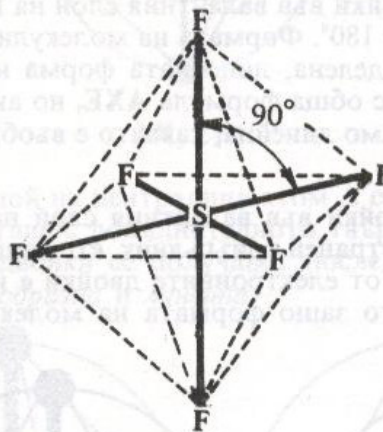
тетрабромометан

AX₅. Петте заместителя заемат върховете на правилна триъгълна бипирамида, в чийто център се намира атомът А. В молекулата има два вида валентни ъгли — по 120° и по 90°. Примери — молекулите на фосфорните пентахалогениди **PF₅**, **PCl₅** и др.

AX₆. Шестте заместителя са ориентирани към върховете на правилен октаедър с център атомът А. Валентните ъгли са по 90°. Пример — молекулата на серния хексафлуорид **SF₆**.

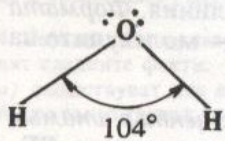


фосфорен пентахлорид

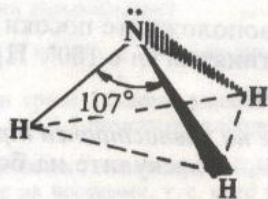


серен хексафлуорид

Направените дотук разсъждения и разгледаните примери показват, че идеята за взаимното отблъскване на заместителите не е лишена от смисъл и с нейна помощ може да бъде обяснена и предвидена формата на множество молекули. Но не са малко и примерите, които поставят под съмнение тези разсъждения. Например молекулите на водата ($n=2$) са V-образни, а не линейни; формата на амонячните молекули ($n=3$) е пирамидална, а не триъгълно-равнинна; вместо тетраедрична молекулата на серния тетрафлуорид ($n=4$) има твърде странна форма (математиците наричат това геометрично тяло бисфеноид).



вода



амоняк



серен тетрафлуорид

Следователно формата на молекулите се определя не само от взаимното отблъскване на заместителите. Това проличава в случаите, когато във валентния слой на атома А има една или повече неподелени електронни двойки. Взаимодействието между електронните двойки е също взаимно отблъскване — електростатично отблъскване между отрицателни заряди. Ето защо при горните разсъждения би трябвало да се вземат предвид и взаимодействията с участието на неподделените електронни двойки. Така стигаме до основната идея на теоремата на Гилеспи — Найхолм, а именно:

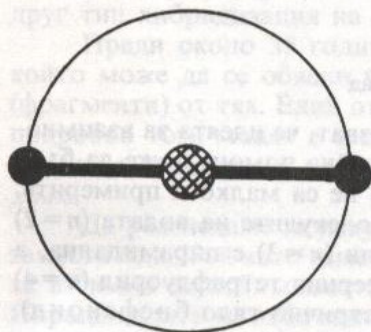
За молекули с обща формула $A X_n E_m$ (където А е централният атом; X са заместителите, които са n на брой; E са неподделените електронни двойки във валентния слой на атома А, а m е техният брой) е в сила следното *основно твърдение*:

Формата на молекулите $A X_n E_m$ се определя от общия брой $(n + m)$ на електронните двойки във валентния слой на атома А. Електронните двойки взаимно се отблъскват, следователно необходимостта от тяхното максимално раздалечаване ги насочва под възможно най-голям ъгъл.

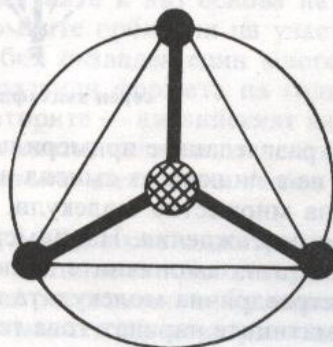
Да разгледаме последователно всички възможности:

Две електронни двойки във валентния слой на централния атом А се ориентират радиално, т. е. под ъгъл от 180° . Формата на молекулите $A X_2$ е *линейна*. Ако едната от електронните двойки е неподелена, линейната форма на молекулата ще се запази. Засега не са известни молекули с обща формула $A X E$, но ако те съществуваха, формата им очевидно би могла да бъде само линейна, каквато е въобще формата на всички двуатомни молекули.

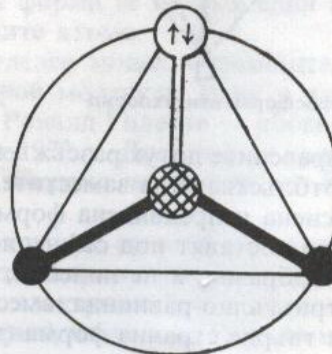
Три електронни двойки във валентния слой на централния атом А се ориентират към върховете на равностранен триъгълник, ето защо молекулите $A X_3$ има *триъгълно-равнинна форма*. Ако едната от електронните двойки е неподелена, тя заема единия от върховете на триъгълника. Ето защо формата на молекулите $A X_2 E$ е *V-образна* с валентен ъгъл около 120° .



$A X_2$

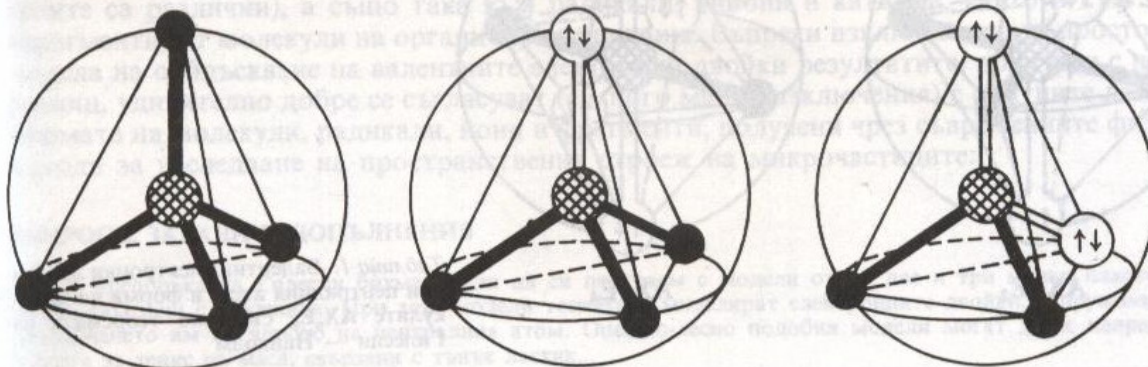


$A X_3$



$A X_2 E$

Четири електронни двойки във валентния слой на централния атом А се насочват към върховете на правилен тетраедър. Формата на молекулите AX_4 е *тетраедрична*, молекулите AX_3E имат форма на *триъгълна пирамида*, а молекулите AX_2E_2 са *V-образни* с валентен ъгъл около 109° (срв. по-горе с молекулите AX_2E).

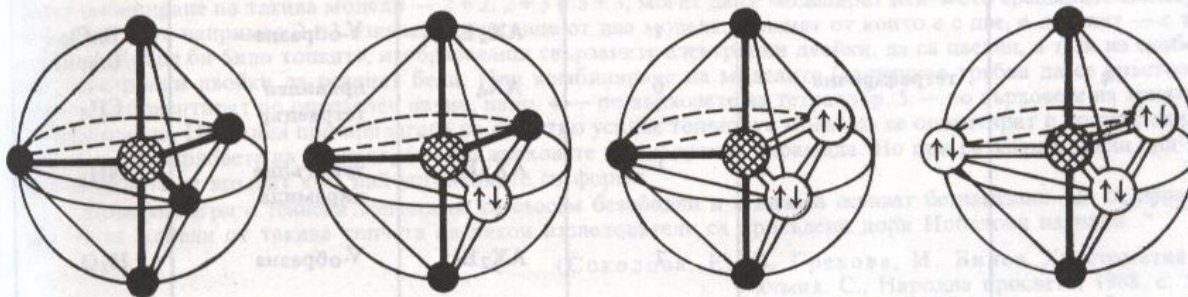


AX_4

AX_3E

AX_2E_2

Пет електронни двойки във валентния слой на централния атом А се ориентират към върховете на триъгълна бипирамида. С приемането на допълнителното твърдение на теорията, че *неподелените електронни двойки се отблъскват по-силно, отколкото поделените*, се обяснява фактът, че неподелените електронни двойки заемат тези върхове на бипирамидата, които са разположени по екватора на описаната около бипирамидата сфера. Така последователно получаваме формата *бисфеноид* — за молекулите AX_4E , *T-образна* — за молекулите AX_3E_2 , и *линейна* — за молекулите AX_2E_3 .



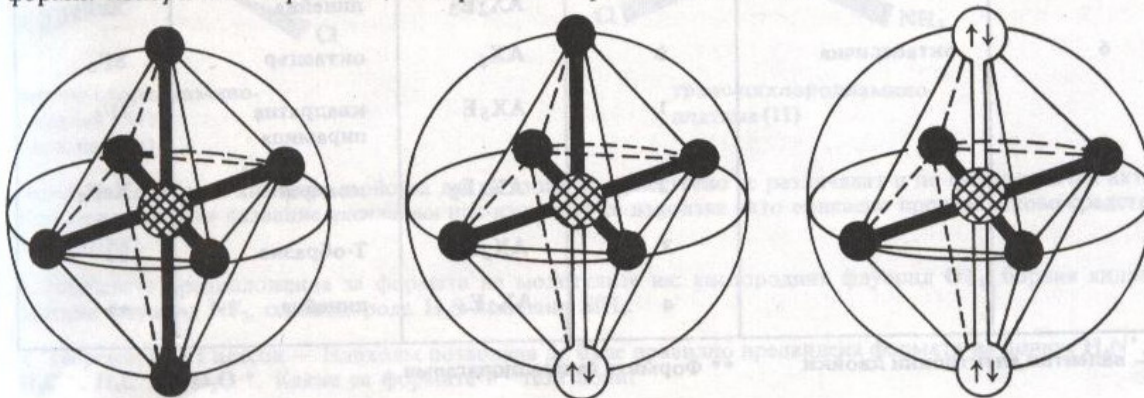
AX_5

AX_4E

AX_3E_2

AX_2E_3

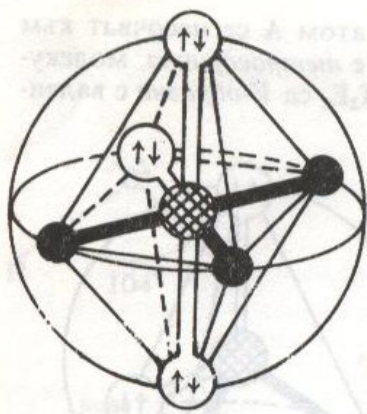
Шест електронни двойки във валентния слой на централния атом А се насочват към върховете на правилен октаедър. В съответствие с допълнителното твърдение (вж. по-горе) при наличието на свободни електронни двойки се получават последователно следните форми: *квадратна пирамида*, *квадрат*, *T-образна* и *линейна*.



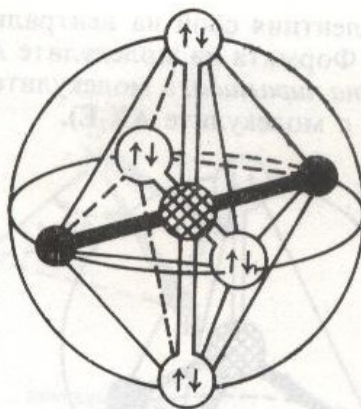
AX_6

AX_5E

AX_4E_2



$AX_3 E_3$



$AX_2 E_4$

Таблица 1. Валентни електронни двойки при централния атом и форма на молекулите $AX_n E_m$ съгласно теоремата на Гилеспи — Найхолм

Общ брой на ВЕД* при атома А ($n + m$)	Конфигурация	Брой на свободните ВЕД (m)	Тип на молекулата	Форма на молекулата	Примери
2	линейна	0	AX_2	линейна	BeH_2
3	триъгълна	0	AX_3	равностранен триъгълник	BF_3
4	тетраедрична	1	$AX_2 E$	V-образна	$SnCl_2$ (пъри)
		0	AX_4	правилен тетраедър	CH_4
5	триъгълно-бипирамидална	1	$AX_3 E$	триъгълна пирамида	NH_3
		2	$AX_2 E_2$	V-образна	H_2O
		0	AX_5	триъгълна бипирамида	PCl_5 (пъри)
		1	$AX_4 E$	бисфеноид	SF_4
		2	$AX_3 E_2$	T-образна	ClF_3
6	октаедрична	3	$AX_2 E_3$	линейна	XeF_2
		0	AX_6	октаедър	SF_6
		1	$AX_5 E$	квадратна пирамида	IF_5
		2	$AX_4 E_2$	квадрат	XeF_4
		3	$AX_3 E_3$	T-образна	**
4	$AX_2 E_4$	линейна	**		

* ВЕД — валентни електронни двойки

** Формите са предполагаеми.

Общата класификация на молекулните форми съгласно теоремата на Гилеспи — Найхолм (заедно със съответните примери) е приведена на табл. 1.

Моделът на отблъскване на валентните електронни двойки е приложен и към молекули, които не съответстват точно на общата формула $AХ_nE_m$ (например, когато заместителите са различни), а също така към радикали, аниони и катиони, както и към части (фрагменти) от молекули на органични съединения. Въпреки изключителната простота на модела на отблъскване на валентните електронни двойки резултатите, получени с негова помощ, удивително добре се съгласуват (с много малко изключения) с опитните данни за формата на молекули, радикали, йони и фрагменти, получени чрез съвременните физични методи за изследване на пространствения строеж на микрочастиците.