



# Геометрия молекул

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

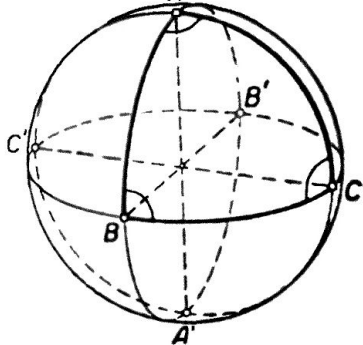
# Что читать?

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

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

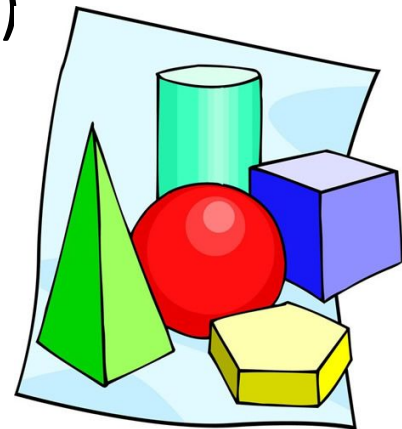
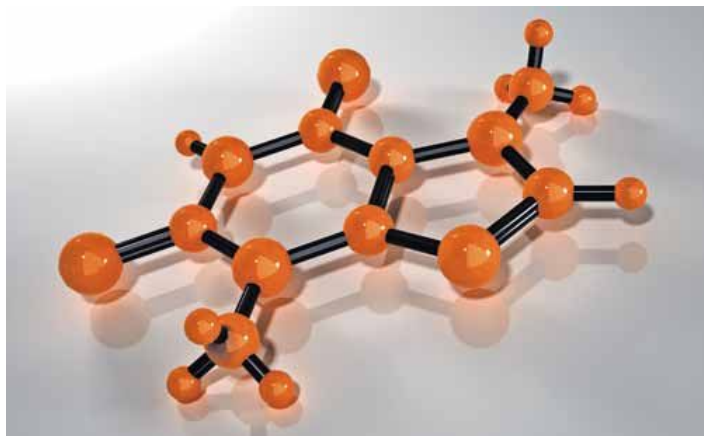
Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия.

*Глинка Н.Л. Общая химия.*



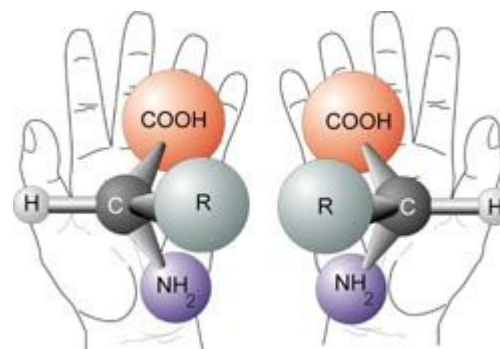
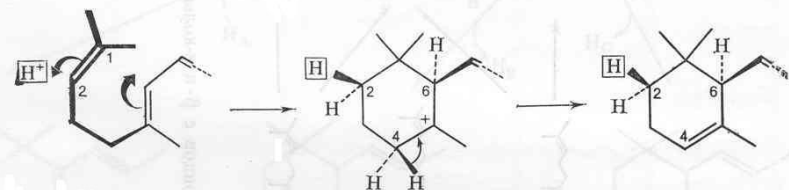
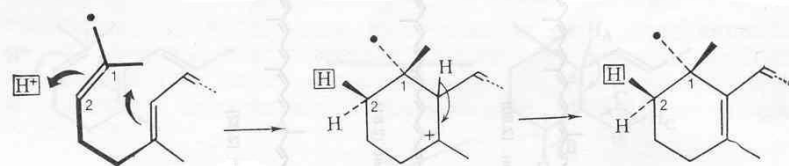
# Геометрия

- 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)

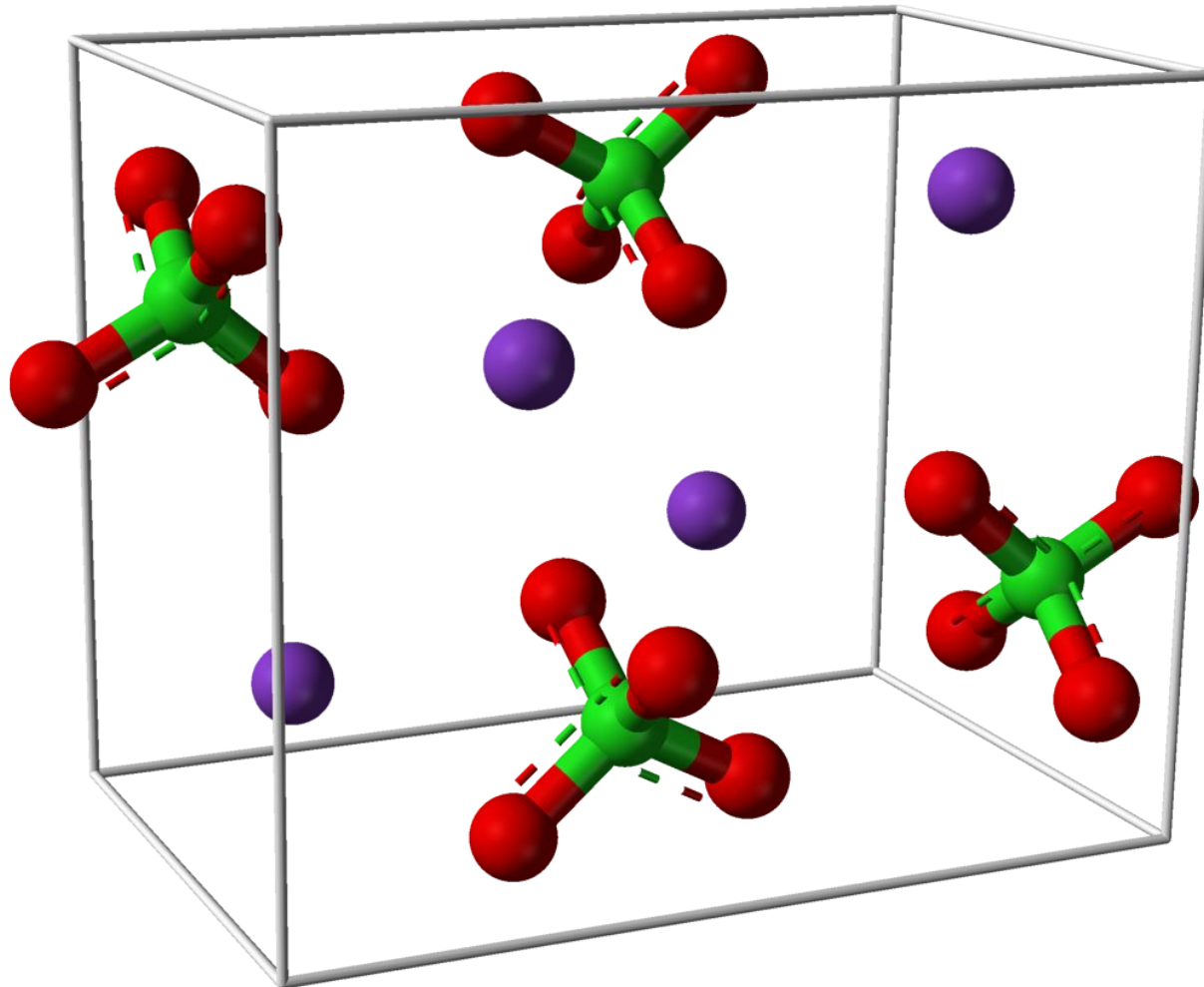


# Стереохимия

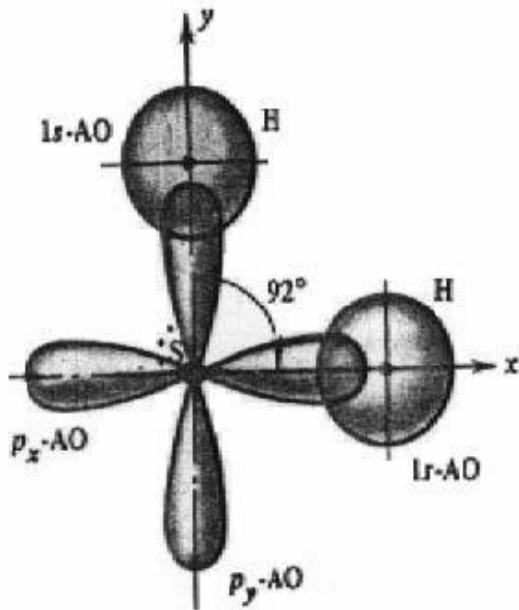
- **Стереохимия** (от [греч.](#) *στερεός* — твёрдый, пространственный), **Структурная химия** — раздел [химии](#) о пространственном строении [молекул](#) и влиянии его на химические свойства (статическая стереохимия) и на направление и скорость реакций (динамическая стереохимия). Особенности пространственного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



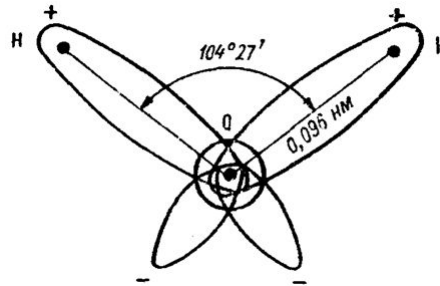
# Перхлорат калия



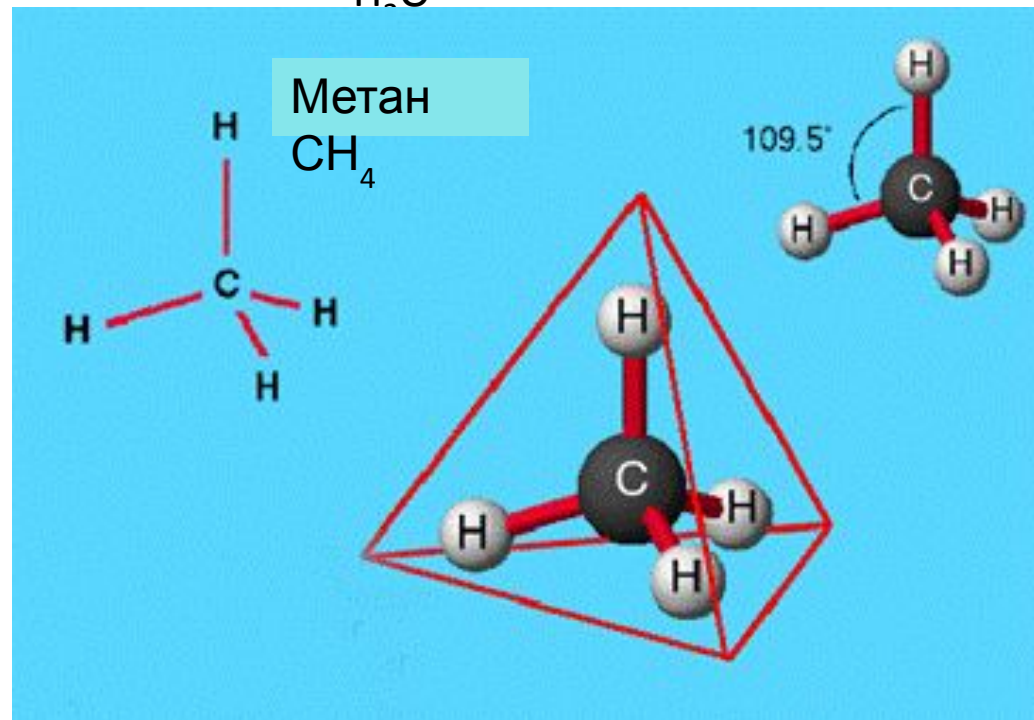
# Гибридизация



Геометрия сероводорода  
 $\text{H}_2\text{S}$



Вода  
 $\text{H}_2\text{O}$

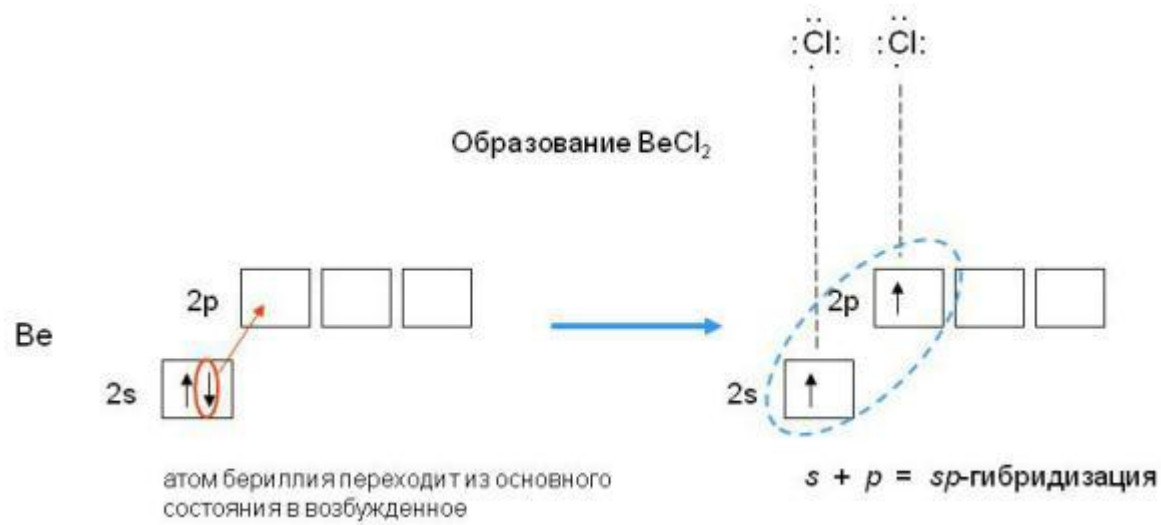


# Гибридизация

- *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!**

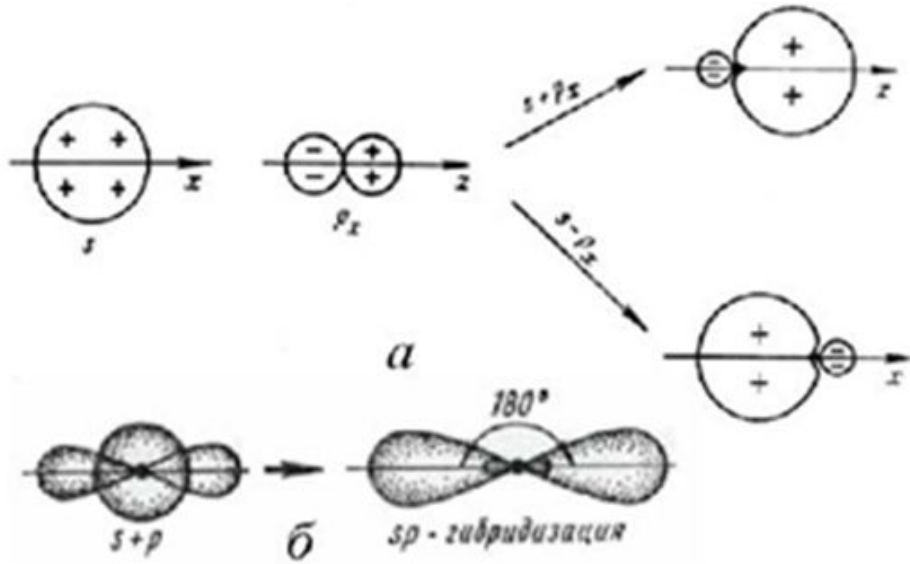
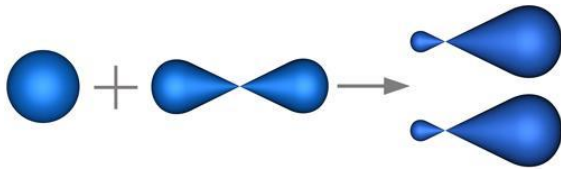
# sp

- $\text{BeCl}_2$

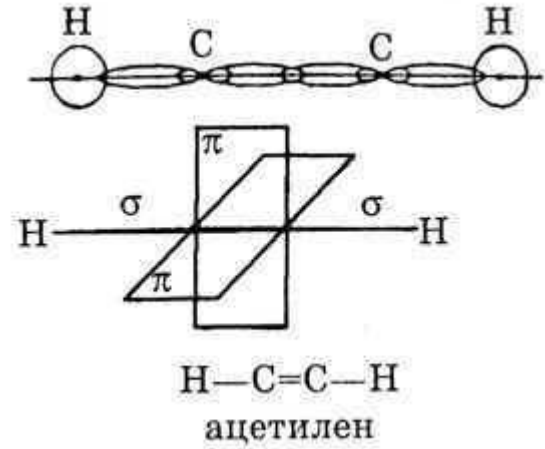




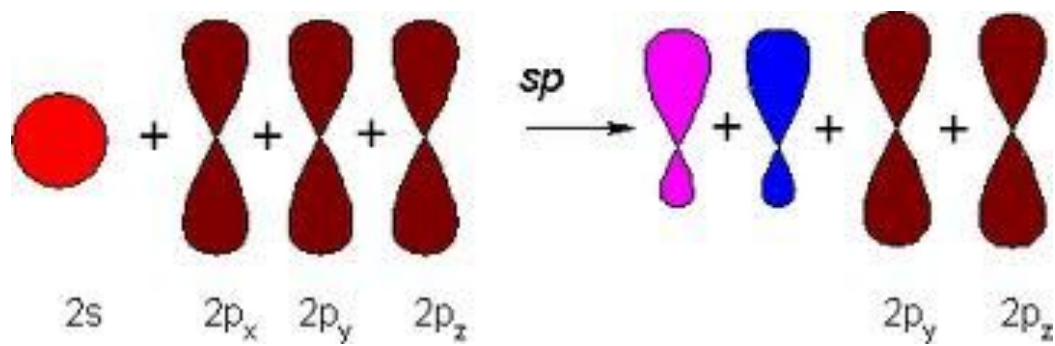
# sp



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



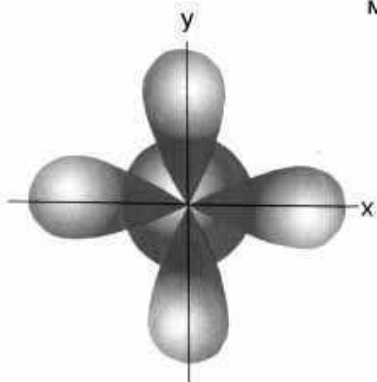
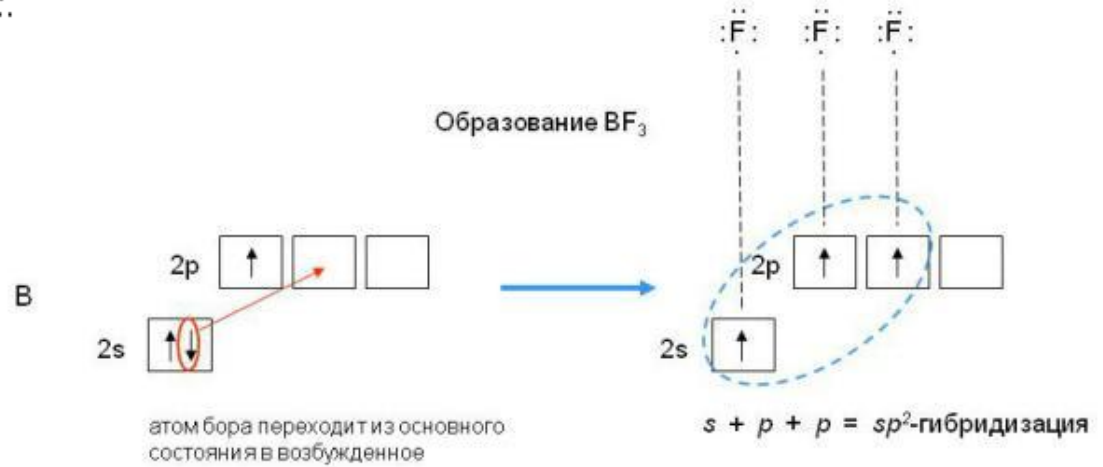
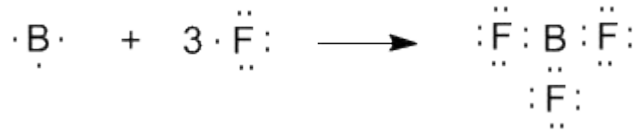
sp



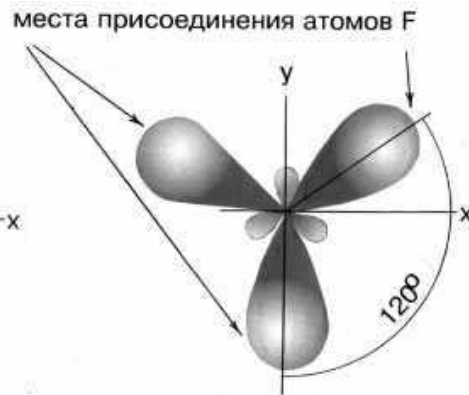
CO<sub>2</sub>



# $sp^2$



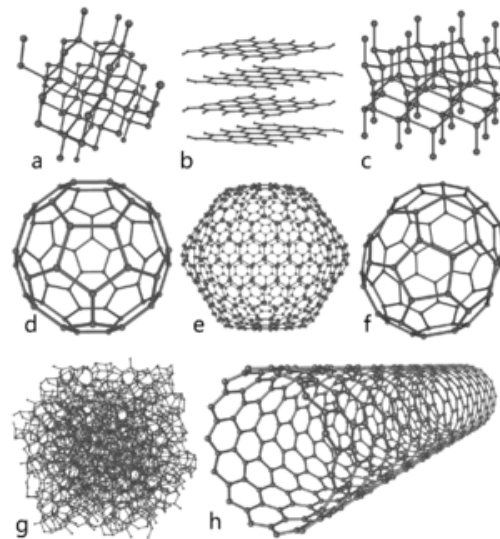
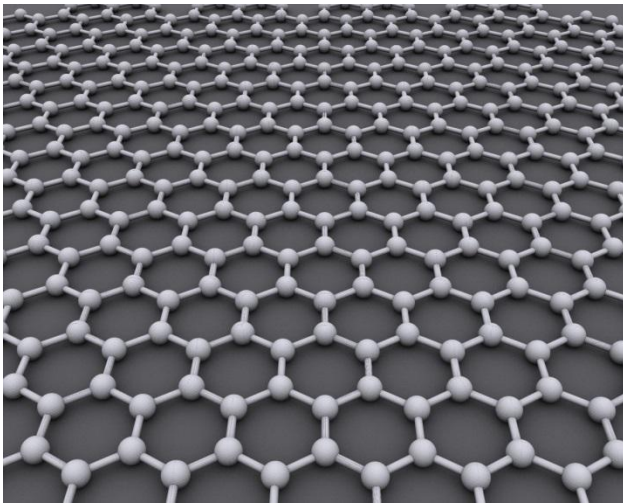
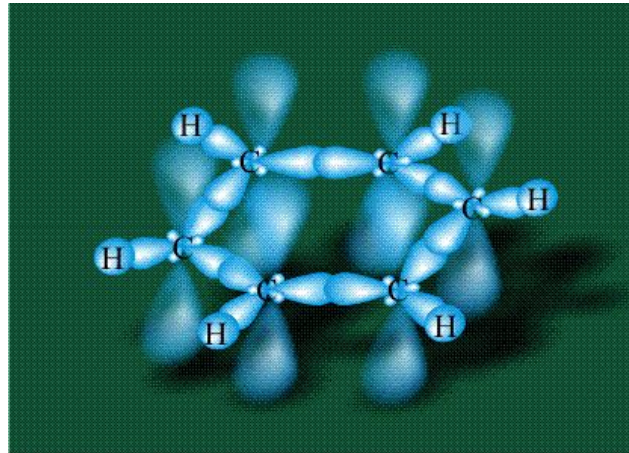
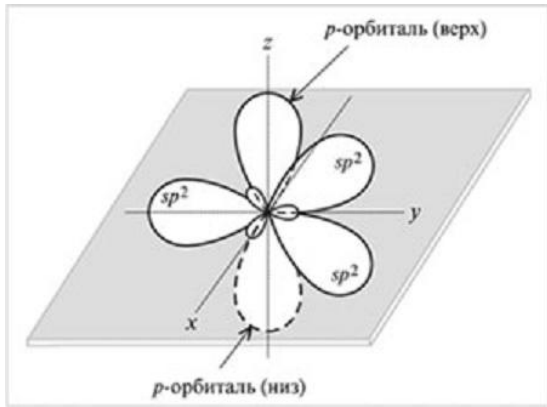
$(s+p_x+p_y)$ -орбитали атома бора в возбужденном состоянии



места присоединения атомов F

три  $sp^2$ -гибридные орбитали молекулы  $\text{BF}_3$


# $sp^2$



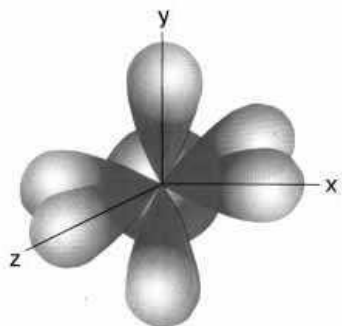


## В каких случаях проявляется $sp^2$ -гибридизация?

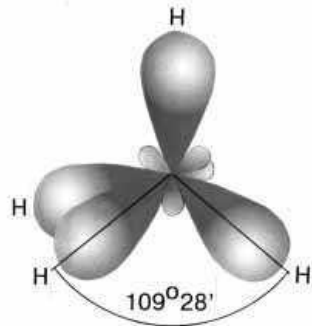
$sp^2$ -Состояние свойственно атомам, связанным с тремя другими атомами или неподеленными электронными парами.

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	-	-

$sp^3$



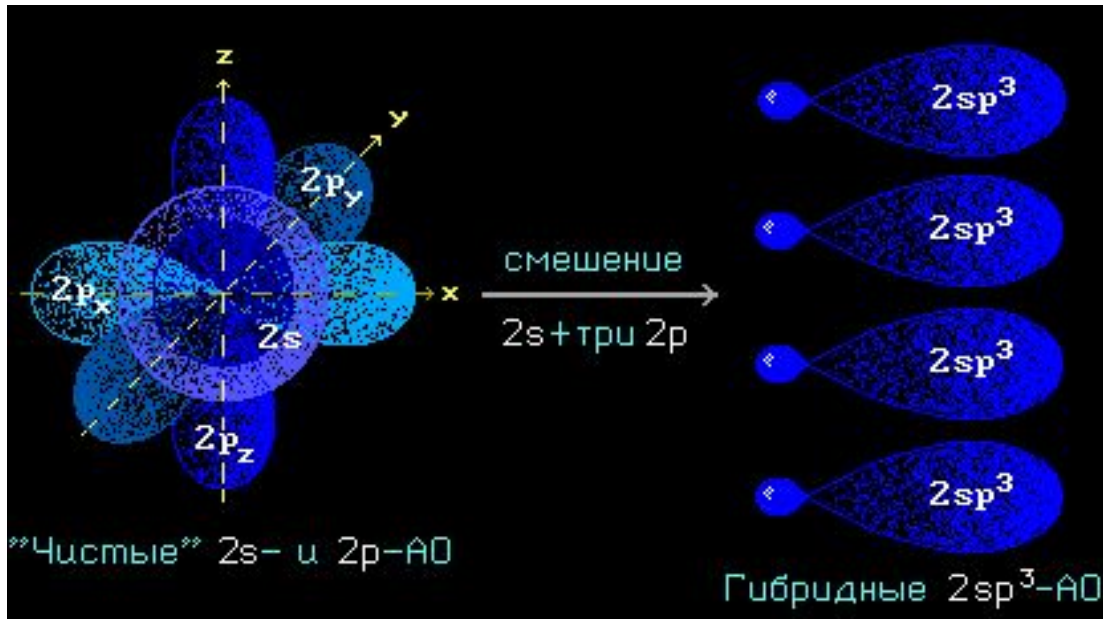
( $s+p_x+p_y+p_z$ )-орбитали  
атома углерода в возбужденном  
состоянии



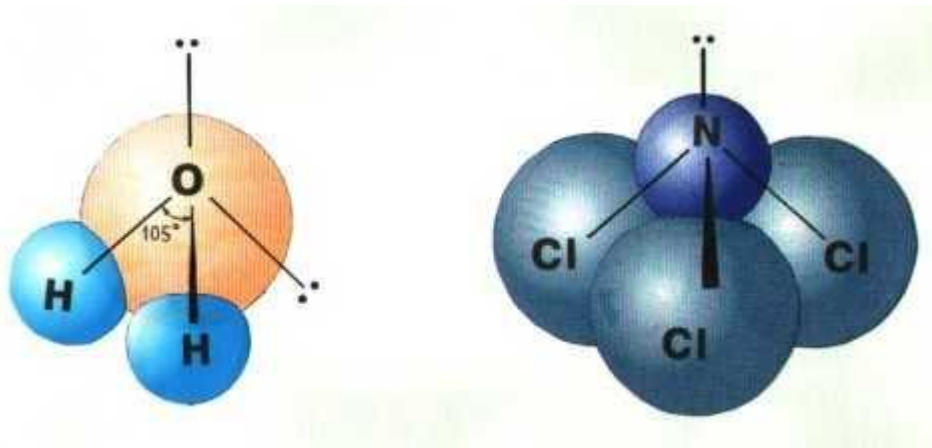
четыре  $sp^3$ -гибридные  
орбитали молекулы  $CH_4$



$sp^3$



$sp^3$



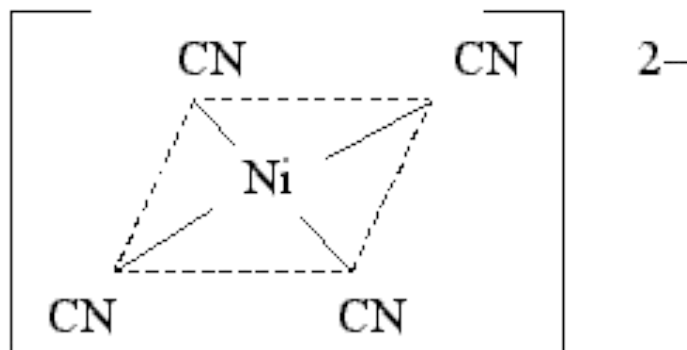
$sp^3$ -гибридизация атомов кислорода и азота в молекулах  $H_2O$  и  $NCl_3$ .

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



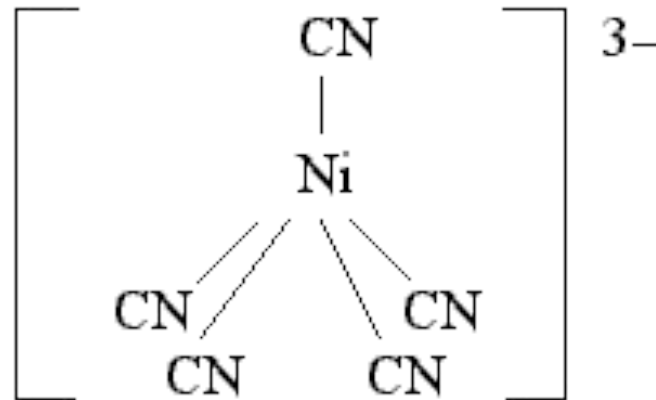
# $dsp^2$

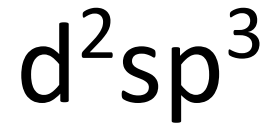
Тип гибридизации  $dsp^2$  и плоскоквадратная форма комплекса реализуются при образовании устойчивого диамагнитного комплекса тетрацианоникколат(II)-иона  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (КЧ = 4):



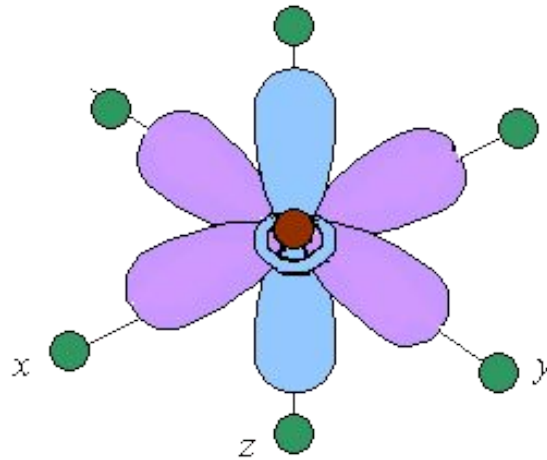


- Устойчивый **диамагнитный** комплекс пентацианоникколат(II)-ион  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  имеет форму квадратной пирамиды:





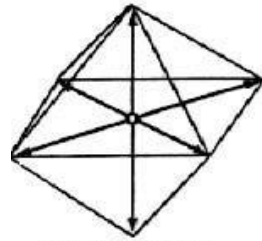
- Октаэдрический комплекс никеля (II)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , хотя и **парамагнитен**, но достаточно устойчив. Его образование обусловлено  $sp^3d^2$ -гибридизацией атомных орбиталей никеля:



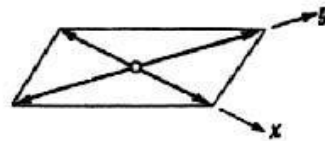
# Таблица гибридизации

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

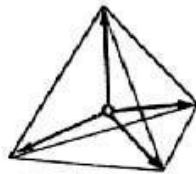
# Ориентация ГАО



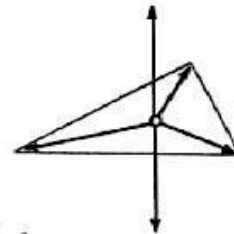
$d^2sp^3$ , октаэдр  
( $s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ )



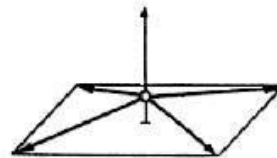
$dsp^2$ , квадрат  
( $s, p_x, p_y, d_{x^2-y^2}$ )



$sd^3$ , 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

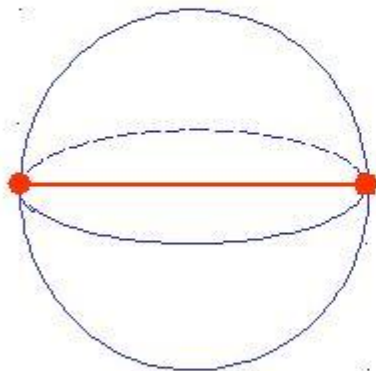


родился  
21 августа 1924 года,  
Лондон

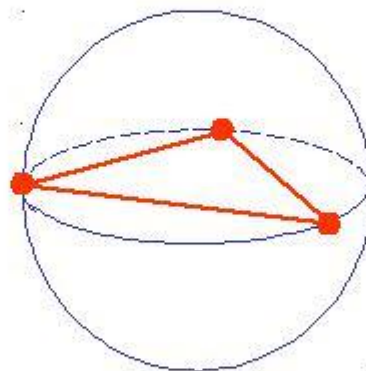
# НП, СП

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

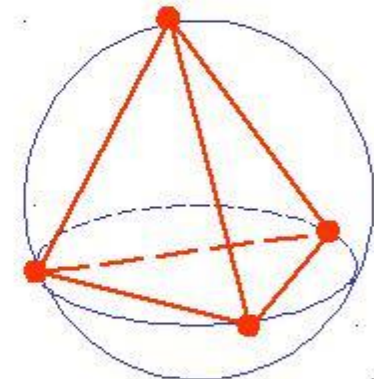
# Расположение небольшого числа электронных пар на поверхности сферы



2 пары



3 пары

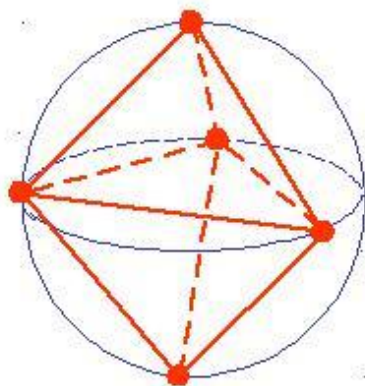


4 пары

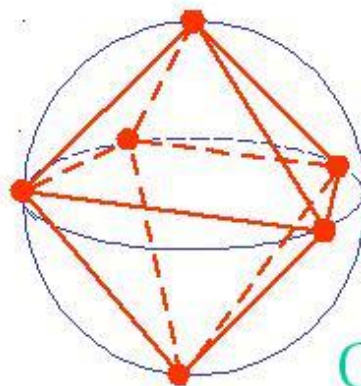




Тригон.  
бипирамида

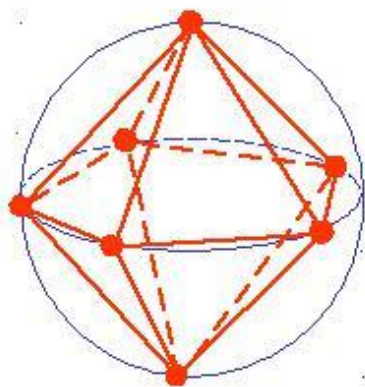


5 пар



Октаэдр

6 пар



пентагон.  
бипирамида

7 пар



число

$$СЧ = L + E$$

стерическое

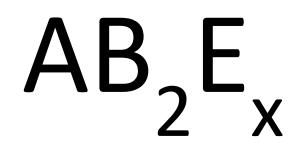
подел.

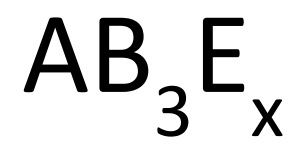
неподел.

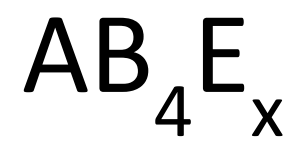
э.п.

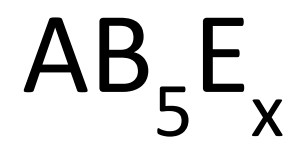
э.п.

AB









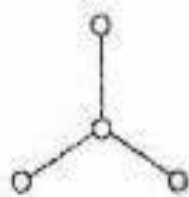
$AB_6E_x$

# Таблица Геометрия частиц по Гиллеспи

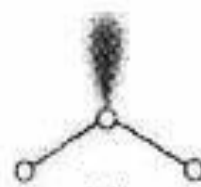
СЧ	Тип	Расположение ЭП	Геометрия частицы	Валентные углы	Примеры
2	$AХ_2E_0$	Линейное	Линейная	$180^\circ$	$BeF_2, CO_2$
3	$AХ_3E_0$	Треугольное	Треугольная	$120^\circ$	$BF_3, SO_3$
	$AХ_2E_1$		Угловая	$120^\circ$	$SnCl_2, SO_2$
4	$AХ_4E_0$	Тетраэдрическое	Тетраэдрическая	$109^\circ$	$CH_4, SO_4^{2-}$
	$AХ_3E_1$		Пирамидальная	$109^\circ$	$H_3O^+, SO_3^{2-}$
	$AХ_2E_2$		Угловая	$109^\circ$	$H_2O, ClO_2^{2-}$
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	$180^\circ$	$ICl_2^-, XeF_2$
6	$AХ_6E_0$	Октаэдрическое	Октаэдрическая	$90^\circ$	$SF_6, PCl_6^-$
	$AХ_5E_1$		Квадратная пирамида	$90^\circ$	$ClF_5, TeCl_5^-$



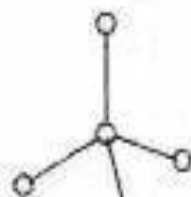
$AX_2$



$AX_3$



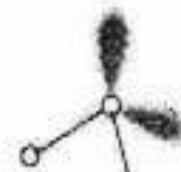
$AX_2E$



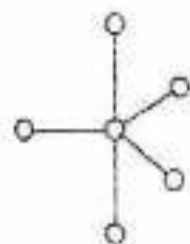
$AX_4$



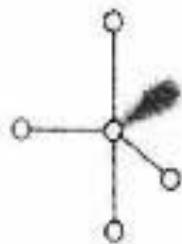
$AX_3E$



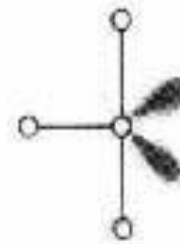
$AX_2E_2$



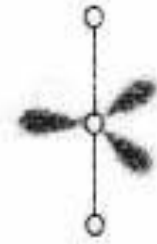
$AX_5$



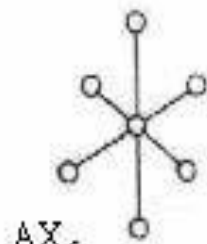
$AX_4E$



$AX_3E_2$



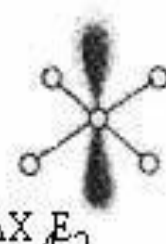
$AX_2E_3$



$AX_6$



$AX_5E$



$AX_4E_2$

# Алгоритм

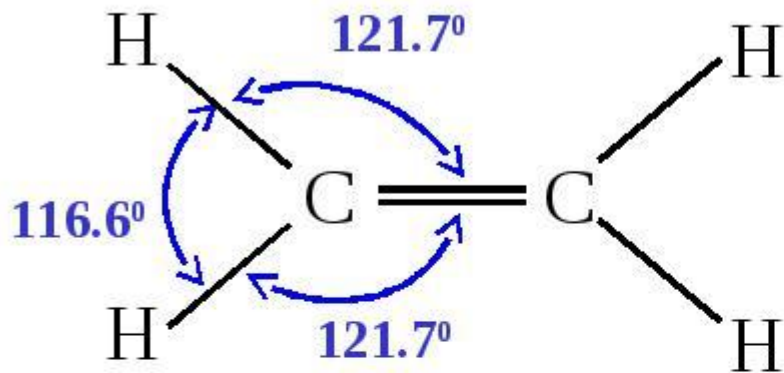
Алгоритм определения геометрии частицы по методу Гиллеспи (рассмотрим на примере  $\text{SO}_2$ ):

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  $\sigma$ - и  $\pi$ - связей.  
 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ .
3. Определить число не поделенных пар центрального атома. Молекула типа  $\text{AX}_2\text{E}_1$ .

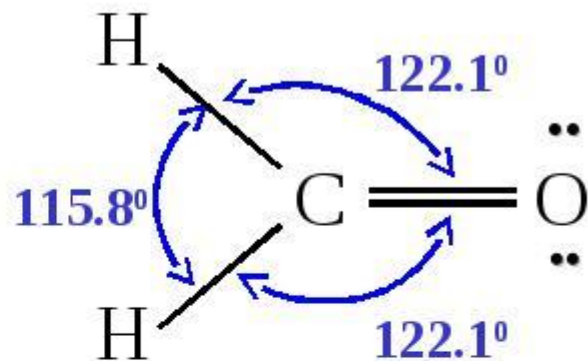
Вариант 1. Смотрим таблицу

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