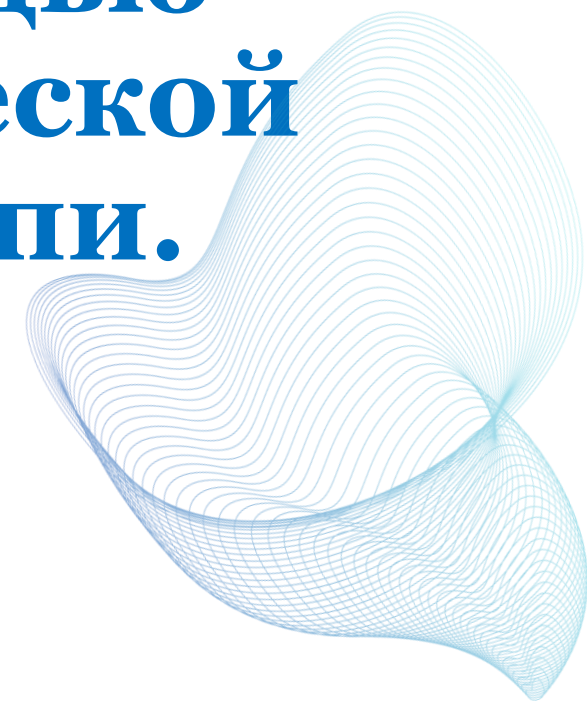


КазНУ им аль-Фараби  
Кафедра общей и неорганической химии

**Описание пространственной  
структуры молекул с помощью  
современных теорий химической  
связи. Метод ЭПВО Гиллеспи.  
Основные положения.**

7 лекция

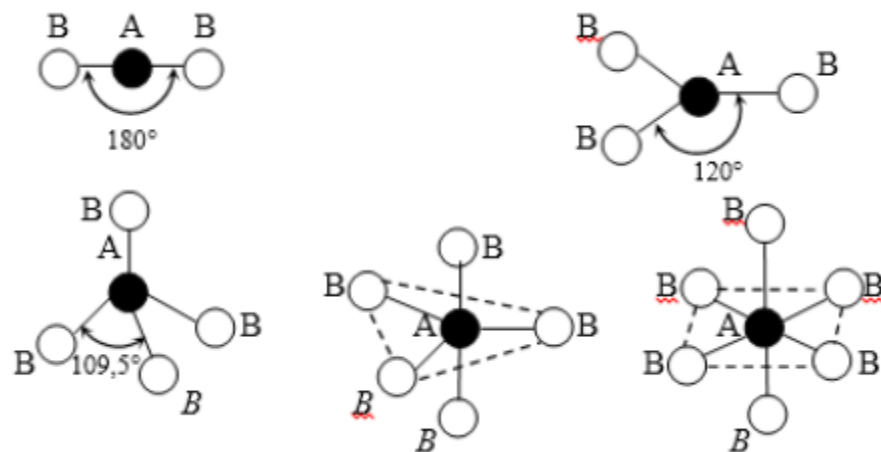
PhD Кеңес Қ.М.



# Теория химического строения

**Теория химического строения** — учение о строении молекулы, описывающее все те её характеристики, которые в своей совокупности определяют химическое поведение (реакционную способность) данной молекулы. Сюда относятся: природа атомов, образующих молекулу, их валентное состояние, порядок и характер химической связи между ними, пространственное их расположение, характерное распределение электронной плотности, характер электронной поляризуемости электронного облака молекулы и т. Д.

Основные положения теории химического строения, являющейся фундаментом химии, были развиты русским химиком **А. М. Бутлеровым**.



# Современные теории химической связи

**Классическая теория валентных связей:** Объясняет химическую связь через взаимодействие валентных электронов. **Молекулярная орбитальная теория (МОТ):** Описывает молекулы как системы, состоящие из молекулярных орбиталей. **Теория плотности электронов (DFT):** Подходит для расчетов электронной структуры молекул.

Теория	Основные положения	Применение
Валентная	Связывание через валентные электроны	Простые молекулы
МОЛ	ЛКАО и распределение электронов	Сложные системы
DFT	Плотность электронов и энергия системы	Химические реакции

# Основные принципы пространственной структуры

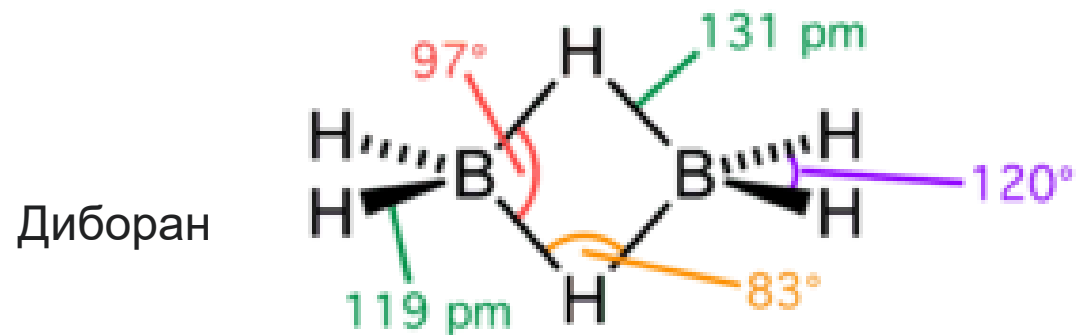
Геометрия молекул — это трехмерное расположение атомов в молекуле, определяющее ее форму, длины связей и углы между ними. Понимание молекулярной геометрии важно для предсказания химических свойств и реакционной способности веществ.

**Основные теории молекулярной геометрии:**

**1. Теория валентных связей (ТВС):** Предполагает, что химические связи образуются за счет перекрытия атомных орбиталей, и молекулы имеют геометрию, минимизирующую отталкивание электронных пар.

**2. Молекулярно-орбитальная теория (МОТ):** Описывает молекулы как системы молекулярных орбиталей, образующихся при линейной комбинации атомных орбиталей.

**3. Теория электронных пар вокруг атома (ЭПВО) Гиллеспи:** Основана на предположении, что электронные пары вокруг центрального атома располагаются так, чтобы минимизировать отталкивание между ними, что определяет форму молекулы.

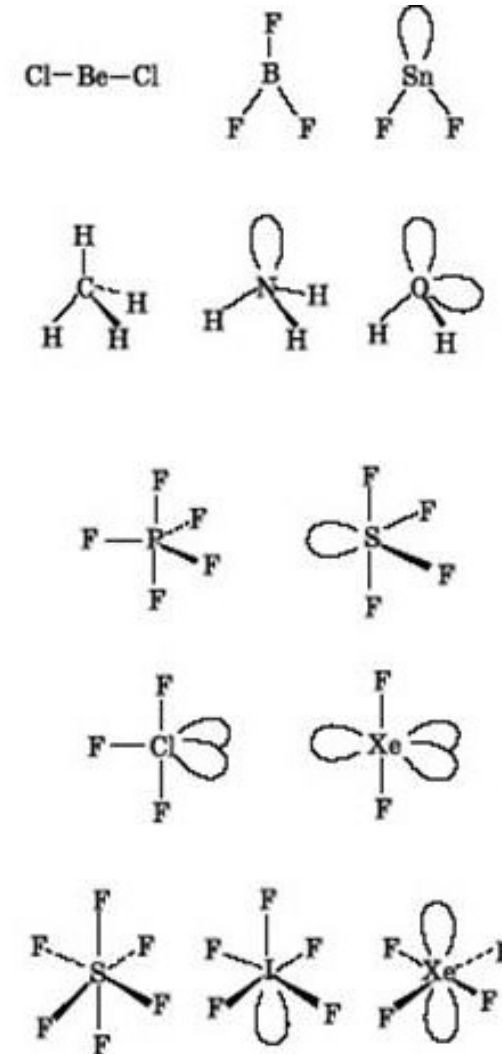


# Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО)

Метод отталкивания электронных пар валентной оболочки (ЭПВО), предложенный Р. Гиллеспи, используется для предсказания геометрической структуры молекул. Он основан на предположении, что электронные пары вокруг центрального атома располагаются так, чтобы минимизировать отталкивание между ними, что определяет форму молекулы.

Основные положения метода ЭПВО Гиллеспи:

1. Число электронных пар (ЭП): Определяется суммой всех связывающих и несвязывающих электронных пар вокруг центрального атома.
2. Расположение электронных пар: Электронные пары располагаются в пространстве так, чтобы отталкивание между ними было минимальным.
3. Геометрия молекулы: В зависимости от числа электронных пар выбирается соответствующая геометрическая форма, минимизирующая отталкивание между парами.



# Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО)

Обозначения, которые используются для описания геометрической конфигурации молекул:

A - многовалентный атом;

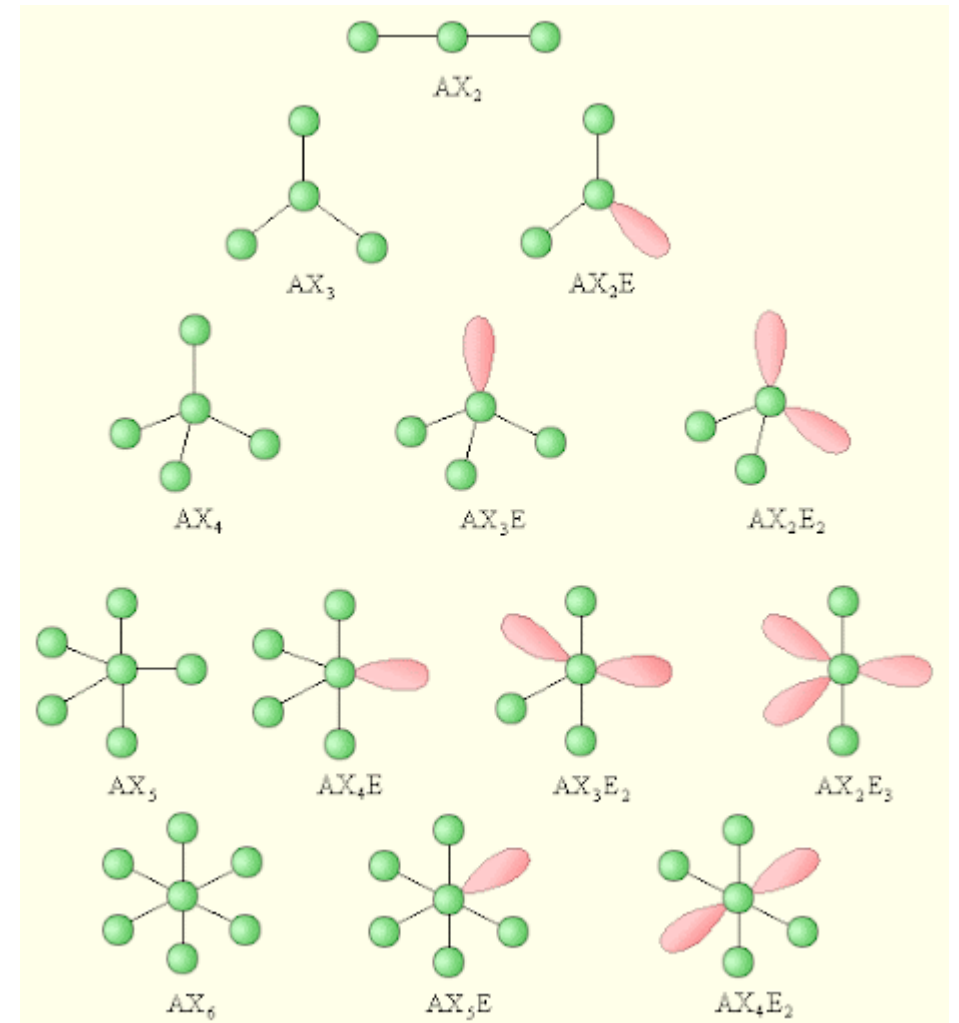
X - атомы, связанные с атомом A;

n - число атомов X;

E - неподеленная пара электронов;

m - количество неподеленных электронных пар.

Тогда формула молекулы по Гиллеспи записывается так:



# Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО)

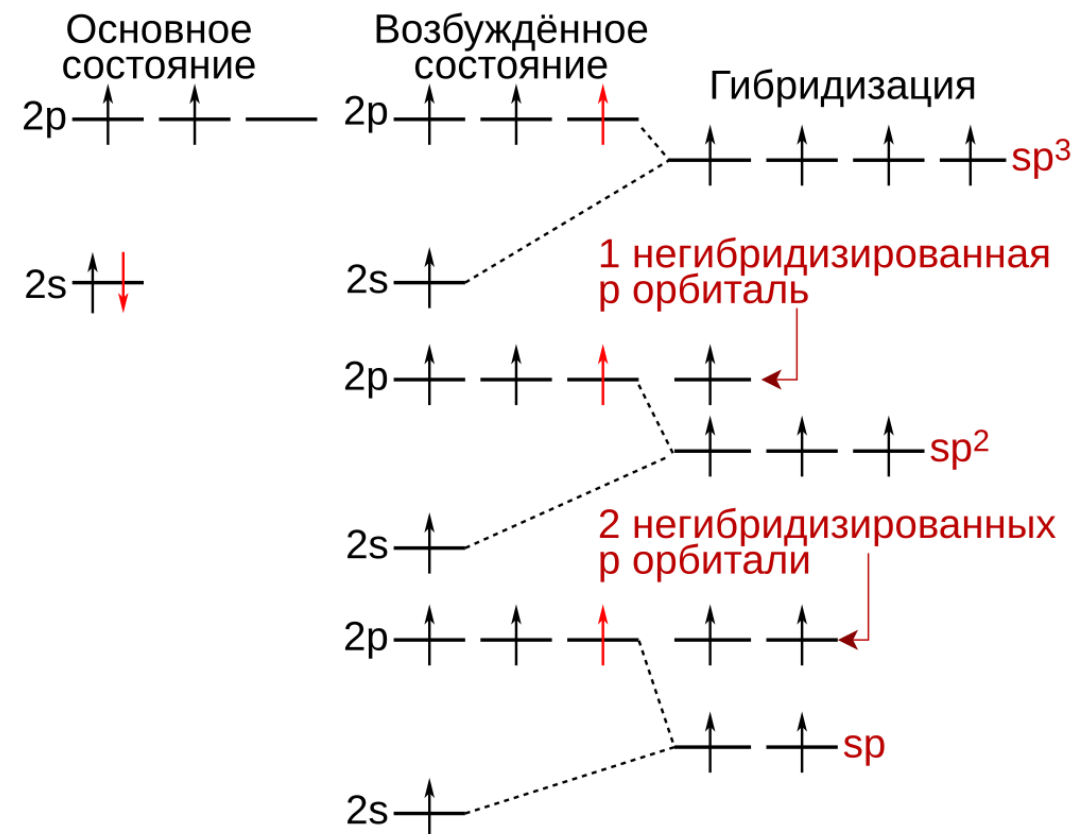
СЧ	Тип	Расположение ЭП	Геометрия частицы	Валентные углы	Примеры
2	$AX_2E_0$	Линейное	Линейная	$180^\circ$	$BeF_2, CO_2$
3	$AX_3E_0$	Треугольное	Треугольная	$120^\circ$	$BF_3, SO_3$
	$AX_2E_1$		Угловая	$120^\circ$	$SnCl_2, SO_2$
4	$AX_4E_0$	Тетраэдр- рическое	Тетраэдрическая	$109^\circ$	$CH_4, SO_4^{2-}$
	$AX_3E_1$		Пирамидальная	$109^\circ$	$H_3O^+, SO_3^{2-}$
	$AX_2E_2$		Угловая	$109^\circ$	$H_2O, ClO_2^{2-}$
5	$AX_5E_0$		ТБП	$90^\circ (6)^*, 120^\circ (3), 180^\circ (1)$	$PF_5, SiF_5^-$
	$AX_4E_1$	По ТБП	Искажённая тетраэдрич. («ходули»)	$90^\circ (3), 120^\circ (1), 180^\circ (1)$	$SF_4, IOCl_3$
	$AX_3E_2$		«Т»-образная	$90^\circ(2), 180^\circ(1)$	$ClF_3, XeOF_2$
	$AX_2E_3$		Линейная	$180^\circ$	$ICl_2^-, XeF_2$
6	$AX_6E_0$	Октаэдр- рическое	Октаэдрическая	$90^\circ$	$SF_6, PCl_6^-$
	$AX_5E_1$		Квадратная пирамида	$90^\circ$	$ClF_5, TeCl_5^-$

# Гибридизация

**Гибридизация орбиталей** — процесс смешения различных атомных орбиталей (s, p, d, f) центрального атома многоатомной молекулы с возникновением одинаковых орбиталей, эквивалентных по своим правилам.

«Концепция гибридизации валентных атомных орбиталей» была предложена американским химиком Лайнусом Полингом в 1931 г.

Представления о гибридизации занимают центральное место в **методе валентных связей**. Сама гибридизация не является реальным физическим процессом, а только удобной моделью, позволяющей объяснить электронное строение молекул, в частности гипотетические видоизменения атомных орбиталей при образовании ковалентной химической связи, в частности, выравнивание длин химических связей и валентных углов в молекуле.





# Гибридизация и геометрия молекул

Представление о гибридизации атомных орбиталей лежит в основе теории отталкивания электронных пар **Гиллеспи-Найхолма**. Каждому типу гибридизации соответствует строго определённая пространственная ориентация гибридных орбиталей центрального атома, что позволяет её использовать как основу стереохимических представлений в неорганической химии.

В таблице приведены примеры соответствия наиболее распространённых типов гибридизации и геометрической структуры молекул в предположении, что все гибридные орбитали участвуют в образовании химических связей (отсутствуют неподелённые электронные пары)

Тип гибридизации	Число гибридных орбиталей	Геометрия	Структура	Примеры
sp	2	Линейная		BeF <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
sp <sup>2</sup>	3	Треугольная		BF <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
sp <sup>3</sup> , d <sup>3</sup> s	4	Тетраэдрическая		CH <sub>4</sub> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
dsp <sup>2</sup>	4	Плоскоквадратная		[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> , [PdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
sp <sup>3</sup> d	5	Тригонально-бипирамидальная		PCl <sub>5</sub> , AsF <sub>5</sub>
sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> , d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	6	Октаэдрическая		SF <sub>6</sub> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , CoF <sub>6</sub> <sup>3-</sup>

# Недостатки теории ОЭПВО

---

1. Как было отмечено в предыдущих разделах, теория приложима к описанию строения молекул только непереходных элементов, то есть элементов, не имеющих не полностью заполненные внутренние электронные оболочки.
2. Участие *d*-орбиталей в связях, образуемых элементами низших периодов, также приводит к отклонениям от ожидаемой на основании представлений теории ОЭПВО геометрии. Хорошо известным примером являются угловые искажения молекул галогенидов щелочноземельных металлов.
3. В соединениях типа AX<sub>6</sub>E и других с высоким координационным числом центрального атома неподеленная электронная пара является стереохимически инертной и структура соответствует конфигурации, получаемой без учета электронной пары E.
4. Большие расхождения с предсказаниями теории ОЭПВО наблюдаются для соединений с высокополярными связями, близкими к ионному типу. Так, молекула Li<sub>2</sub>O, относящаяся к типу AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>, имеет не угловую, а линейную форму. Последнее понятно из электростатических соображений, если представить Li<sub>2</sub>O в форме ионной структуры Li<sup>+</sup>O<sup>2-</sup>Li<sup>+</sup>
5. В теории ОЭПВО характеристики заместителей X фактически не принимаются во внимание. Кроме неправильных предсказаний для ионных соединений, это ведет к неточному предсказанию и для соединений, в которых X представляет собой π-сопряженную систему.