

5.7 TVAR MOLEKUL SLOUČENIN NEPŘECHODNÝCH PRVKŮ

Vyšetřit teoretickým výpočtem geometrické rozmístění jader atomů určité víceatomové molekuly na základě přístupu MO-LCAO je velmi náročný úkol, ve složitějších případech dosud většinou neřešitelný ani s použitím počítačové techniky¹⁾.


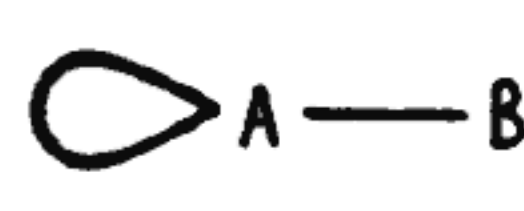
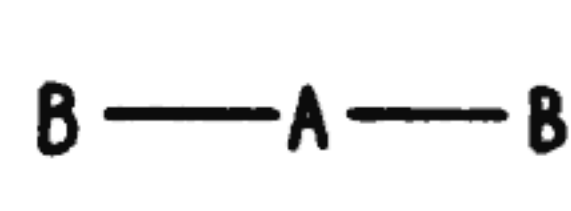
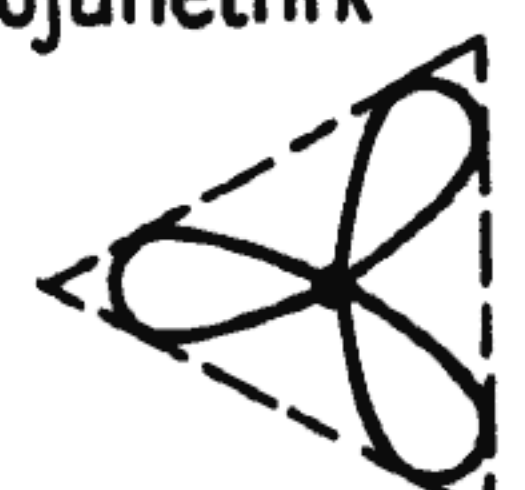
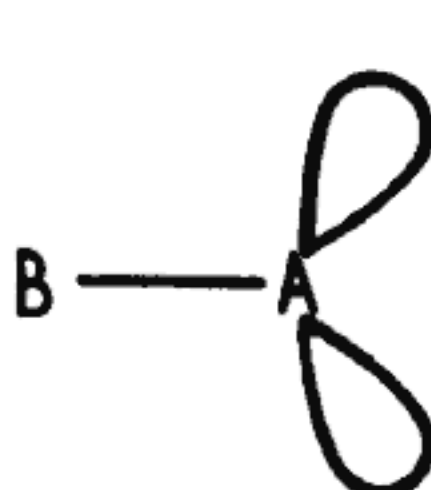
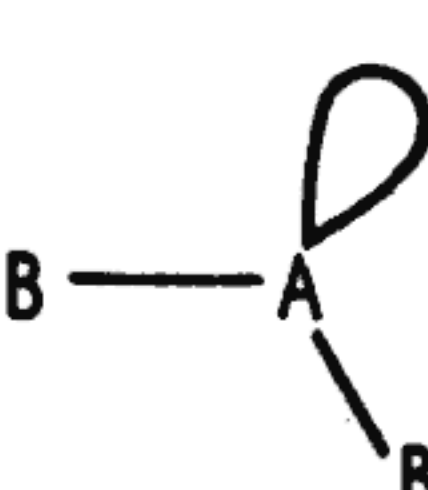
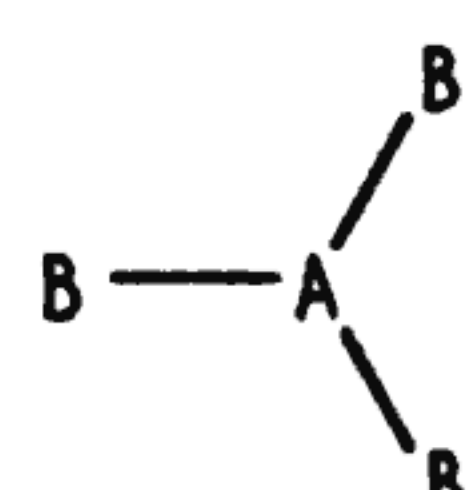



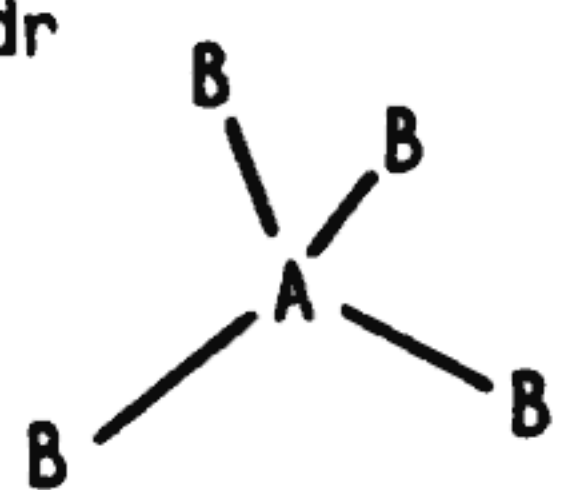
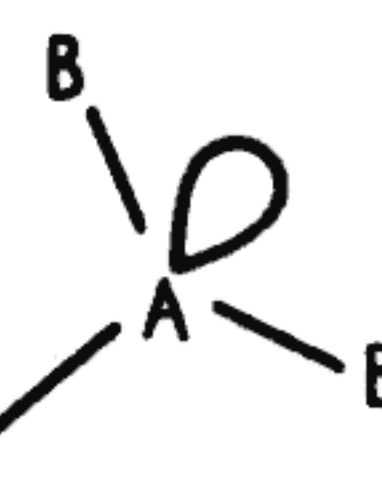
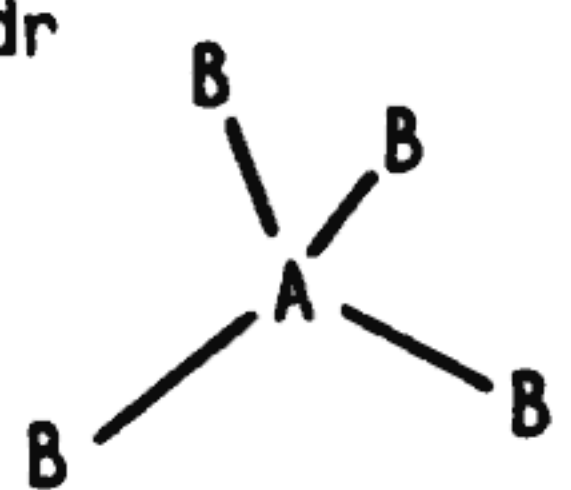
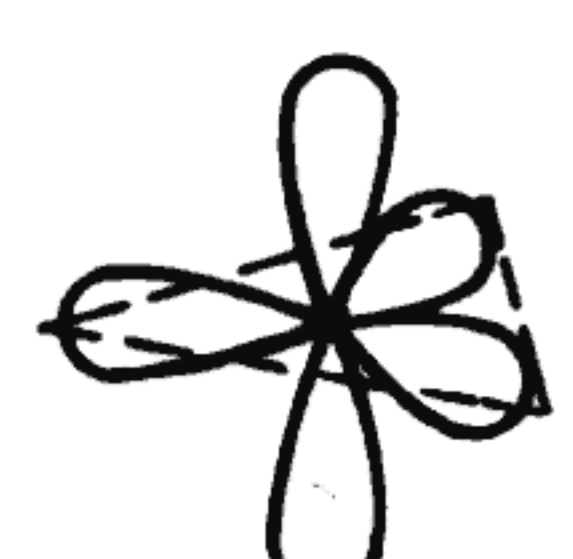

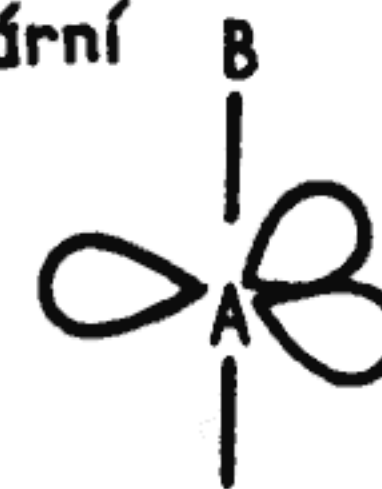
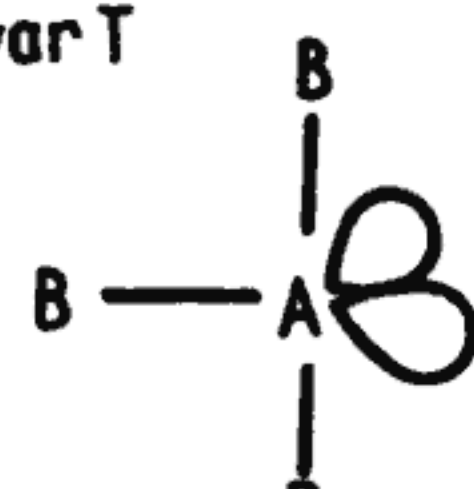
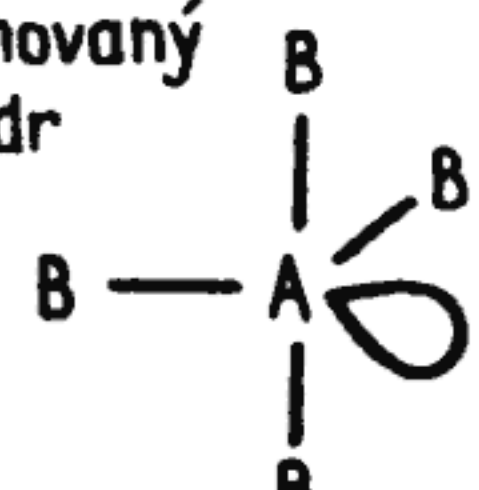
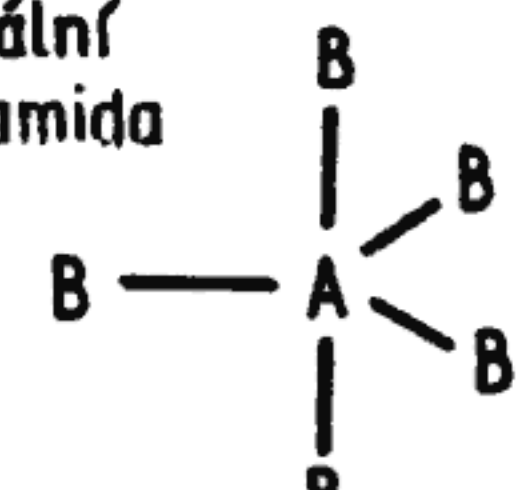
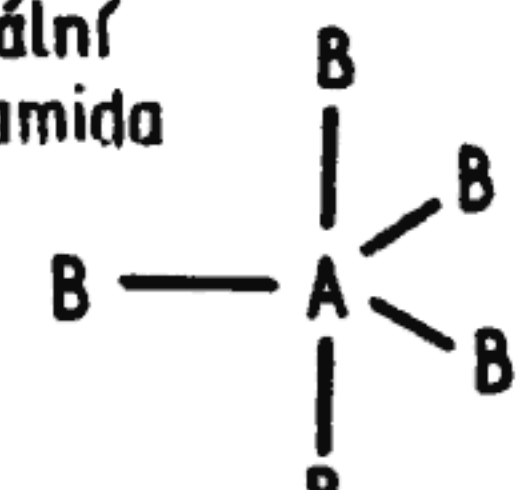
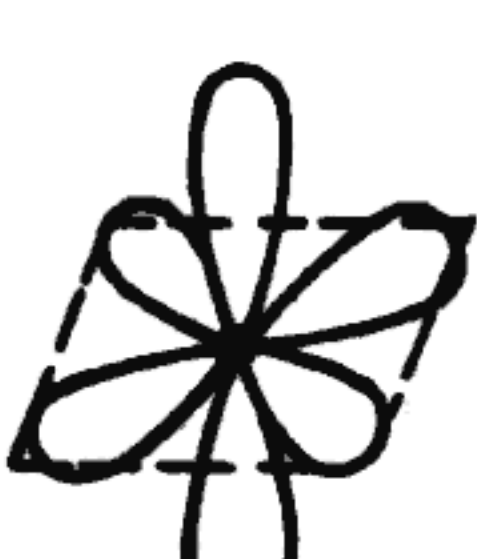

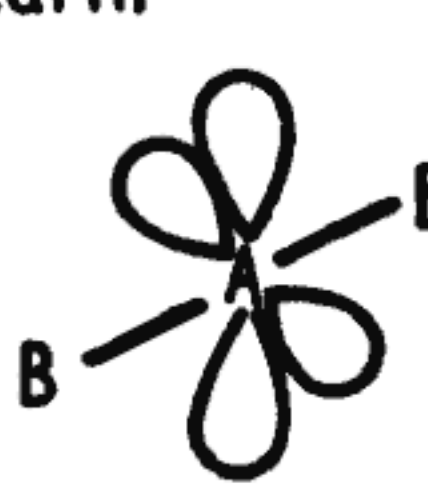
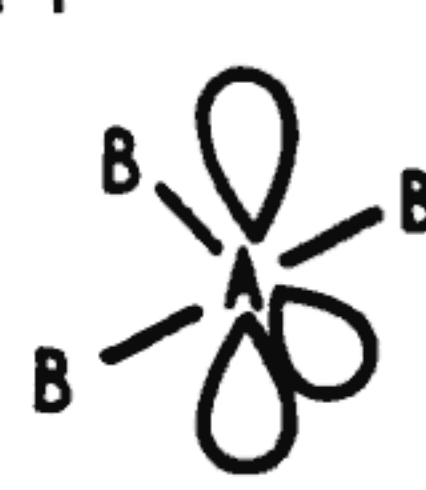
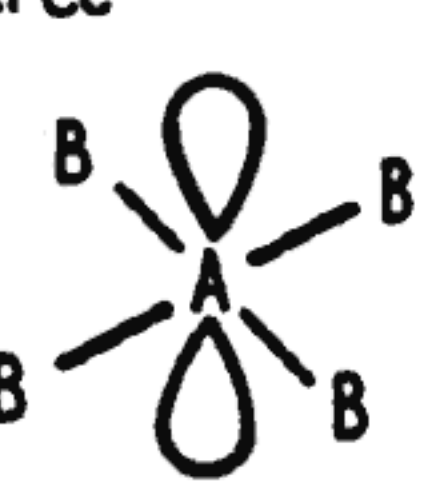
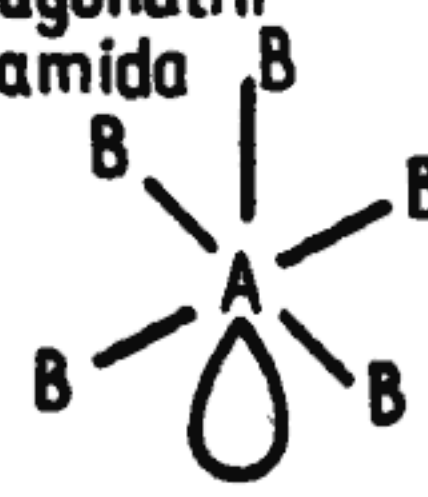
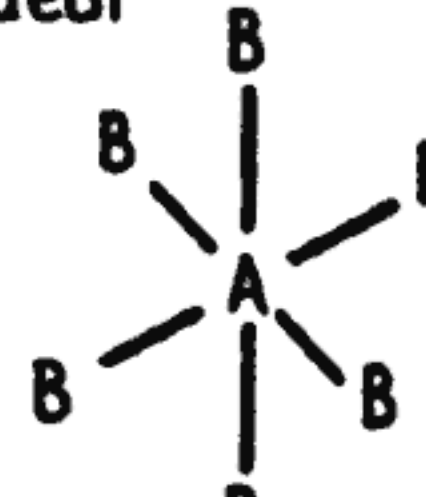
Při názorném zjednodušeném objasňování tvarů molekul nepomáhá ani představa hybridizace. U neznámé molekuly, nemáme-li rozsáhlejší chemické zkušenosti, jen s obtížemi odhadujeme typ hybridizace středového atomu, a tím i celkovou konfiguraci molekuly. Běžný je naopak obrácený postup, kdy se na základě experimentálně prokázané konfigurace molekuly navrhuje „vhodný“ typ hybridizace a překryvy, které vysvětlují její vazbu.

Existuje však zjednodušený teoretický přístup k problému geometrie molekuly, který nám dovoluje bez obtíží předpovídat konfiguraci molekul. Kvalitativní odhad přitom pozoruhodně souhlasí s geometrickými parametry molekul nalezenými experimentálně.

Tento přístup se nazývá *modelem geometrie molekul sloučenin nepřechodných prvků* a podle

¹⁾ V praxi je daleko snazší zjišťovat tvar molekuly experimentálně, vhodně zvolenou metodikou. Dnes již byla určena geometrie prakticky všech známých molekul. Řeší se pouze geometrické uspořádání některých velmi složitých molekul, zpřesňují se některé podrobnosti geometrie molekul a je objasňována konfigurace složitějších uskupení atomů v krystalech a roztocích.

Tabulka 5-6. Tvary molekul odvozené z modelu VSEPR

Prostorová orientace elektronových párů	Název tvaru	Znázornění tvaru molekuly		Počet elektrono- vých párů 6	
	Symbol molekuly			Počet elektrono- vých párů n	
lineární  2 elektro- nové páry	lineární  ABE	1	lineární  AB ₂	2 0	
rovnostanný trojúhelník  3 elektro- nové páry	lineární  ABE ₂	1	lomený  AB ₂ E	trojúhelník  AB ₃	2 1 3 0
tetraedr  4 elektro- nové páry	lineární  ABE ₃	1	lomený  AB ₂ E ₂	tetraedr  AB ₄	2 3 3 4 0
	trigonální pyramida  AB ₃ E	1	trigonální pyramida  AB ₄		1
trigonální bipyramida  5 elektro- nových párů	lineární  ABE ₄	1	lineární  AB ₂ E ₃	tvář T  AB ₃ E ₂	3 4 2 5 0
	deformovaný tetraedr  AB ₄ E	4	trigonální bipyramida  AB ₅	trigonální bipyramida  AB ₅	1
oktaedr  6 elektro- nových párů	lineární  ABE ₅	1	lineární  AB ₂ E ₄	tvář T  AB ₃ E ₃	2 4 3 5 6 0
	čtverec  AB ₄ E ₂	4	tetragonální pyramida  AB ₅ E	oktaedr  AB ₆	4 5 1 6 0

základní představy, s níž se pracuje, je označován zkratkou *VSEPR*¹⁾. Vznik modelu je spojen se jmény Sidgwick, Powell, Melish, Linnett, Fowles, Gillespie a Nyholm. Jeho užití je oprávněné u neiontových molekul sloučenin nepřechodných prvků. Neumožňuje vysvětlovat jiné vlastnosti molekul než jejich geometrii, a nelze jej proto považovat za samostatnou teorii chemické vazby.

Model VSEPR vychází z předpokladu, že tvar molekuly je určován *situací na středovém atomu* (resp. několika středových atomech) molekuly.

O tvaru molekuly rozhoduje především *číslo udávající součet počtu vazebných elektronových párů typu σ a počtu elektronových párů nevazebných (označíme je n), umístěných na středovém atomu molekuly*. Přitom se přihlíží jen k párům na orbitalech σ^b , jejichž vazebné působení není kompenzováno plným obsazením příslušného orbitalu σ^* .

Platí toto základní pravidlo:

1. *Elektronové páry σ a n středového atomu molekuly se vždy rozmísťují do prostoru tak, aby byly co nejdále od sebe a měly minimální energii*. Jejich polohou je určen základní tvar molekuly. Přítomnost elektronových párů typu π je pro určení základního tvaru bezvýznamná.

Dále se uplatňují pravidla, která umožňují podle některých podružnějších okolností „doladit“ základní nalezený tvar svíráním a rozevíráním některých úhlů na očekávané reálné uspořádání molekuly. Jsou to tato pravidla:

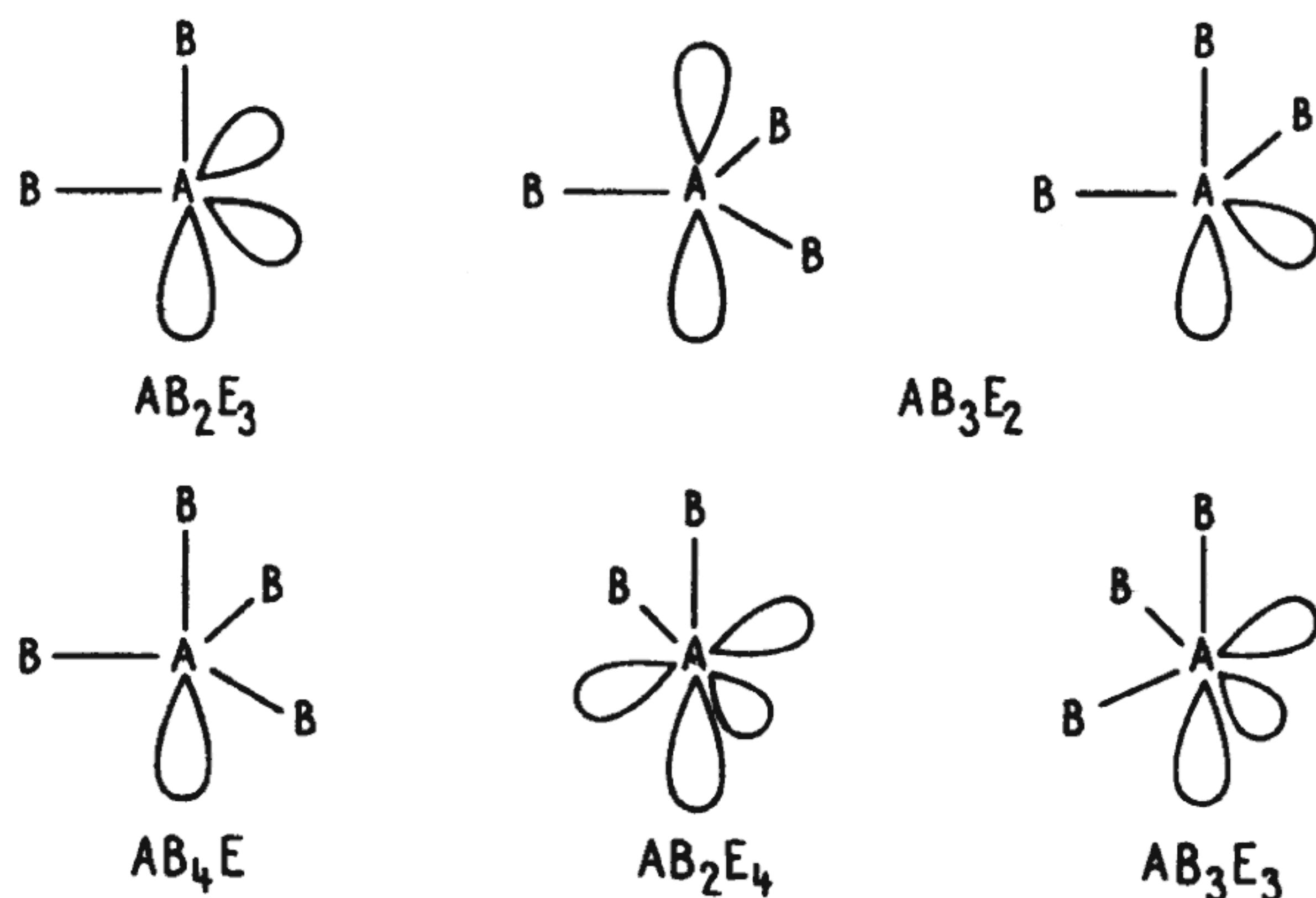
2. *Nevazebný elektronový pár n odpuzuje ostatní elektronové páry více než vazebný pár σ* .

3. *U dvojně a trojně vazby jsou elektronové páry σ provázeny elektronovými páry typu π . Vzniklé dvojice ($\sigma + \pi$) nebo trojice ($\sigma + \pi_1 + \pi_2$) více odpuzují ostatní elektronové páry než samotný pár σ* .

4. *Odpuzování sdílených elektronových párů závisí na rozdílech v elektronegativitě obou atomů*.

● Základní prostorové rozložení elektronových párů σ a n

Z prvního pravidla vyplývá, že elektronové páry se chovají tak, jako by se vzájemně odpuzovaly. To je v souladu s Pauliho principem i záporným nábojem elektronů. Každý z elektronových párů σ a n středového atomu zaujímá určitou oblast v okolí atomu. Elektronové páry typu π přitom situaci primárně neovlivňují. Jednoduchými elektrostatickými výpočty lze zjistit, že *dvojice* elektronových párů má minimum energie, jsou-li páry uspořádány do *protilehlého směru* na jediné ose. Pro *tři* elektronové páry je nejstabilnější takové uspořádání, při kterém směřují do vrcholů *rovnostranného trojúhelníka*; pro *čtyři* elektronové páry je optimální směřovat do vrcholů *tetraedru*,



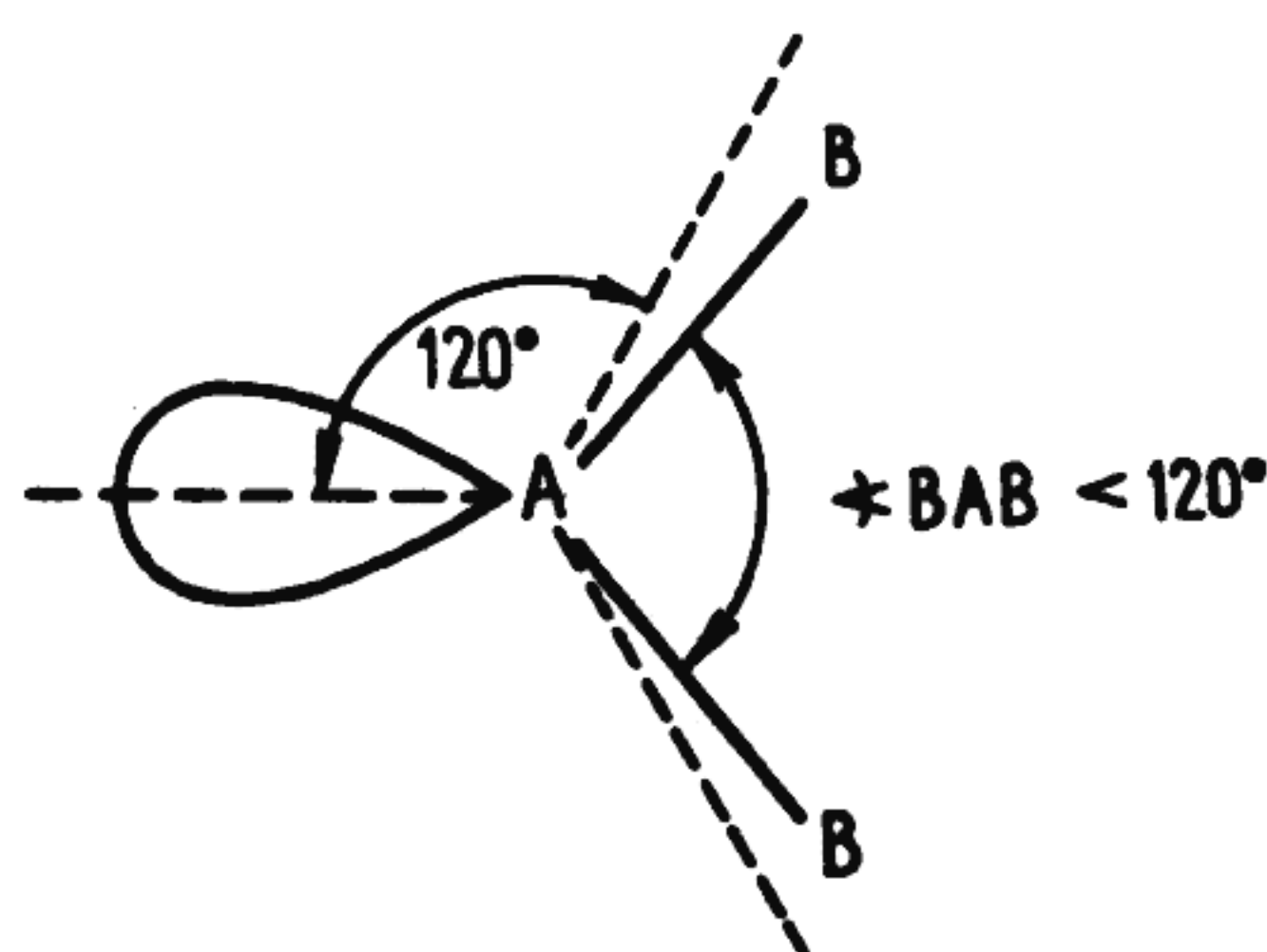
Obr. 5-40. Nerealizovatelná uspořádání některých typů molekul

¹⁾ Z angl. Valence Shell Electron Pair Repulsion – odpuzování elektronových párů valenční sféry.

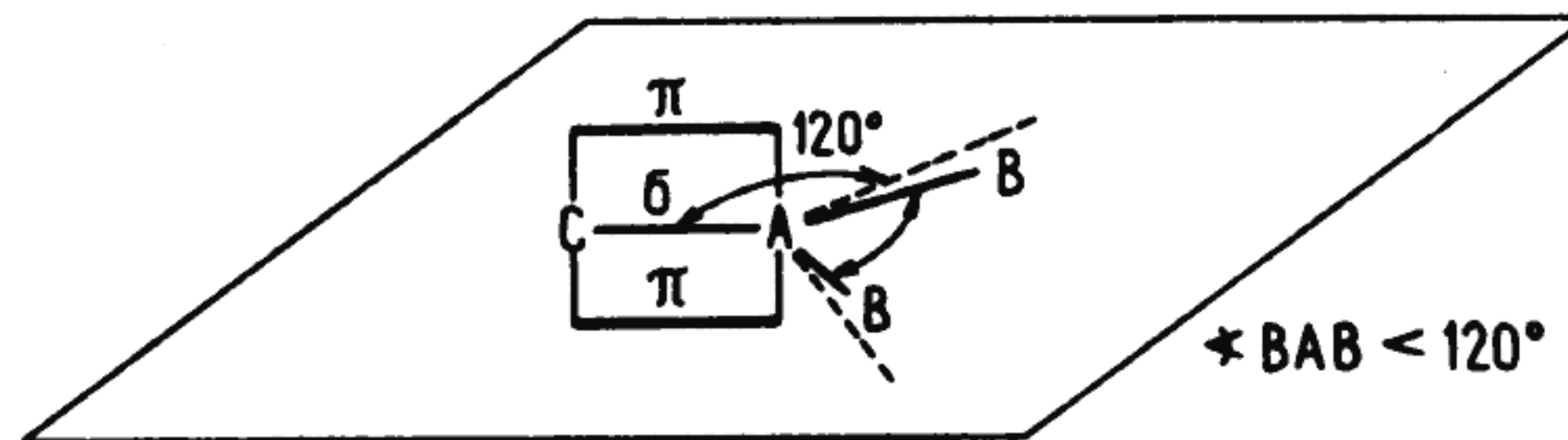
pro pět párů je vhodným geometrickým tvarem *trigonální bipyramida*. Konečně šest elektronových párů vytváří *oktaedr*. Všechny těchto pět uspořádání a tvarů i s jejich názvy a počtem elektronových párů $\sigma + n$, které je vytvářejí, uvádí levý sloupec tab. 5-6. Celá pravá strana tabulky pak ukazuje reálné tvary molekul, jež vznikají při postupném nahrazování jednotlivých elektronových párů středového atomu A na něj koordinovanými atomy B. Postupně tak přecházíme od molekul s velkým počtem nevazebných elektronových párů n k molekulám bez nevazebného páru n . U každého tvaru molekuly je uveden její obecný symbol, v němž velkým písmenem E a jeho indexem je vyjádřen počet přítomných nevazebných elektronových párů n . Dále tabulka obsahuje názvy geometrických tvarů vytvářených jádry atomů bez přihlídnutí k nevazebným elektronovým párům a počet elektronových párů σ a n . Tabulku je vhodné dobře prostudovat a povšimnout si, že v případech, kdy počet párů $\sigma + n$ je 5 nebo 6 (tj. u tvarů odvozených od trigonální bipyramidy nebo oktaedru), by bylo možno vytvořit i jiná uspořádání. Na obr. 5-40 jsou některé tyto možnosti uvedeny. Taková uspořádání se vyznačují zvýšenou energií, a proto se molekuly v těchto konfiguracích nevyskytují.

● Deformace základních tvarů molekuly

Druhé až čtvrté pravidlo modelu VSEPR vyjadřuje deformace výchozích geometrických tvarů molekul, které nastávají v důsledku toho, že elektronové páry lokalizované na středovém atomu se odpuzují rozdílně v závislosti na tom, zda jde o páry σ nebo n , zda jsou přítomny elektronové páry π a v závislosti na rozdílech v elektronegativitách atomů, které se účastní vazeb. Jednotlivé situace si objasníme na obecných příkladech.



Obr. 5-41. Deformace základního tvaru molekuly AB_2E vlivem přítomnosti elektronového páru n



Obr. 5-42. Deformace základního tvaru molekuly AB_2C s vazbou π mezi atomy A a C

Tvar molekuly typu AB_2E , znázorněné na obr. 5-41, je odvozen od tvaru rovnostranného trojúhelníka (počet elektronových párů $\sigma + n$ je 3) s úhly mezi elektronovými páry 120° . Poněvadž odpuzování elektronového páru n je podle pravidla 2 velmi silné (silnější než repulze obou elektronových párů σ), zmenší se úhel určený atomy B, A a B na hodnotu $\angle BAB < 120^\circ$. Takto jsou deformovány všechny základní tvary, v nichž se vyskytují nevazebné elektronové páry. Páry σ se vždy odklánějí tak, aby se vzdálily od elektronových párů n .

Obdobný jev pozorujeme u molekul, ve kterých jsou přítomné vazby π . Zvolme jako příklad molekulu typu AB_3 , jejíž jeden z atomů B je odlišný. Označíme-li jej C, je přesnější vzorec této molekuly AB_2C . Jestliže vazba A—C typu σ je provázena vazbou π , jak ukazuje obr. 5-42, je podle pravidla 3 úhel tvořený atomy B, A a B opět zmenšen ($\angle BAB < 120^\circ$). I tento jev má zcela obecnou platnost.

Vliv elektronegativity atomů na tvar molekuly, kterou tvoří, si doložíme na dvojici molekul AB_3 a AB_2D (obr. 5-43). Molekula AB_3 zaujme samozřejmě ideální tvar rovnostranného

Diagram illustrating the effect of the angle of attack (α_D) on the angle of attack (α_B) for a three-bladed propeller. The left diagram shows $\alpha_D = \alpha_B$, resulting in all blades having an angle of attack of 120° . The right diagram shows $\alpha_D > \alpha_B$, where the blade at the top has a higher angle of attack than the blades at the bottom. The right diagram also shows $\alpha_D < \alpha_B$, where the blade at the top has a lower angle of attack than the blades at the bottom.

● Postup při určování tvaru molekuly

Molekula H_2O

$$\text{H} \overset{\sigma}{\text{---}} \overset{\text{n}}{\text{O}} \overset{\sigma}{\text{---}} \text{H}$$

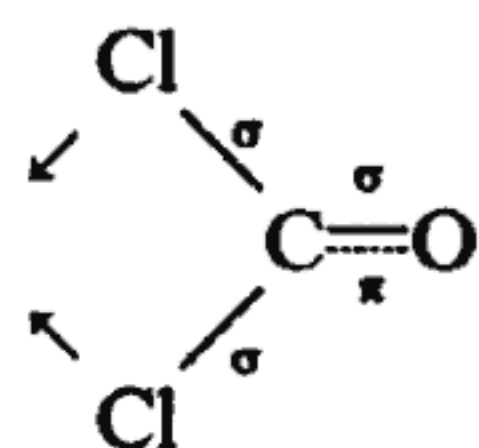
Molekula je typu AB_2E_2 , a její tvar je proto odvozen od tvaru tetraedru (středový úhel $109,5^\circ$), ale poněvadž jen dva elektronové páry středového kyslíku jsou sdíleny s atomy vodíku, má lomený tvar (tvar V). Zvýšeným odpuzováním nevazebných elektronových párů se úhel mezi atomy H, O a H zmenšuje, $\angle \text{HOH} < 109,5^\circ$ (experimentálně nalezeno $104,5^\circ$)


$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \sigma \\ \sigma \end{array} \begin{array}{c} \sigma \\ \pi \end{array} \text{O} = \text{C} = \text{O}$$

Tvar molekuly typu AB_2C je odvozen od rovnostranného trojúhelníku (středový úhel 120°), avšak tento tvar je deformován přítomností dvou druhů koordinujících atomů (pro elektronegativity platí $X_{Cl} < X_O$)

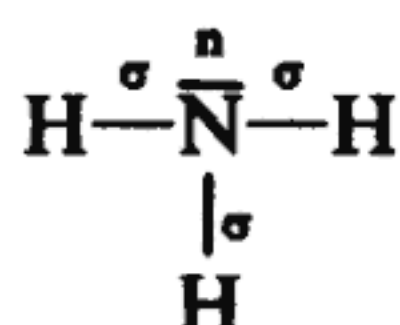
115

a přítomností elektronového páru π ve vazbě C—O. Tyto dva faktory působí souhlasně a svírají úhel $\angle \text{ClCCl} < 120^\circ$ (experimentálně nalezeno $111,3^\circ$).



Molekula NH_3

Elektronový strukturní vzorec

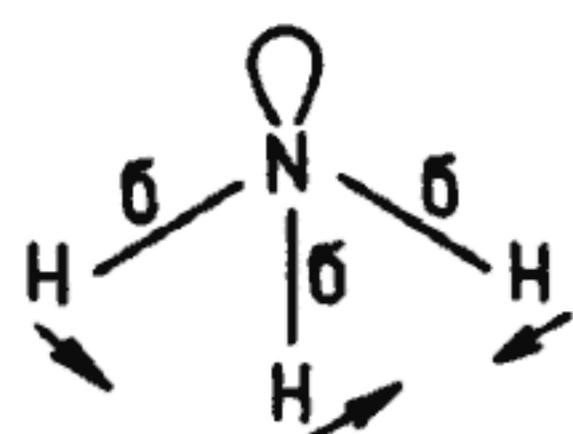


počet párů σ středového atomu = 3

počet párů n středového atomu = 1

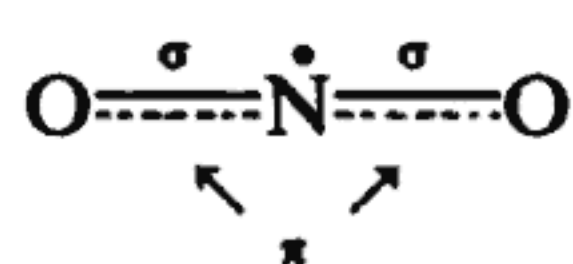
Celkem párů $\sigma + n$ = 4

Tvar molekuly typu AB_3E je trigonální pyramida odvozená od tetraedru. Úhly HNH jsou menší (proti úhlu tetraedru $109,5^\circ$) v důsledku silného odpuzování páru n . $\angle \text{HNH} < 109,5^\circ$ (experimentálně nalezeno $102,1^\circ$).



Molekula NO_2

Elektronový strukturní vzorec

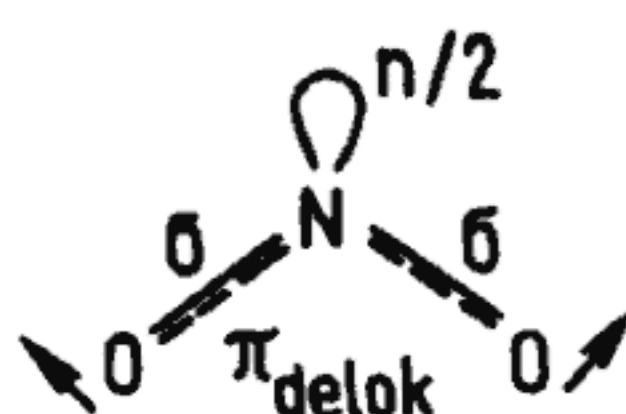


počet párů σ středového atomu = 2

počet párů n středového atomu = $\frac{1}{2}(1)$

Celkem párů $\sigma + n$ = $2\frac{1}{2}(3)$

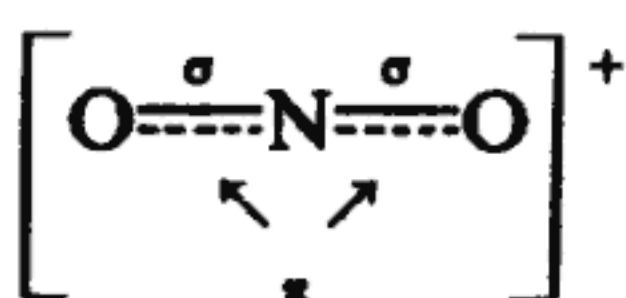
Přítomnost nepárového nevazebného elektronu je ekvivalentní přítomnosti páru n . Tvar molekuly typu $\text{AB}_2\text{E}_\frac{1}{2}$ je odvozen od rovnostranného trojúhelníka. Molekula je lomená a její základní úhel $\angle \text{ONO} = 120^\circ$ je deformován rozevřením v důsledku zvýšené repulze obou dvojic vazeb $\sigma + n$ a snížené repulze jediného elektronu na místě páru n . $\angle \text{ONO} > 120^\circ$ (experimentálně nalezeno 132°).



Model VSEPR je použitelný i pro odvozování tvaru molekulových iontů, což si ukážeme na dalších příkladech.

Molekulový ion NO_2^+ (kation nitrylu)

Elektronový strukturní vzorec

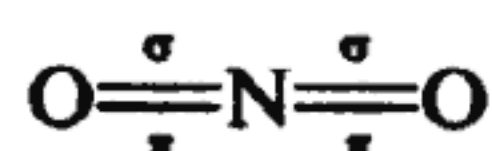


počet párů σ středového atomu = 2

počet párů n středového atomu = 0

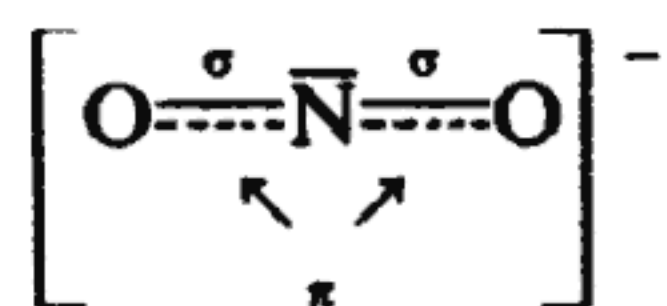
Celkem párů $\sigma + n$ = 2

Molekulový ion typu AB_2 má lineární tvar, který nemůže být ovlivněn přítomností elektronových párů π lokalizovaných na dvou vazbách N—O. $\angle \text{ONO} = 180^\circ$ (experimentálně nalezeno 180°).



Molekulový ion NO_2^- (dusitanový anion)

Elektronový strukturní vzorec

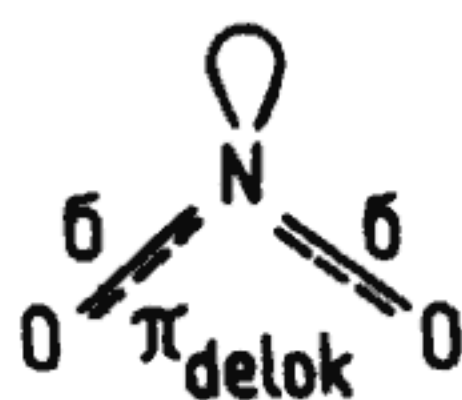


počet párů σ středového atomu = 2

počet párů n středového atomu = 1

Celkem párů $\sigma + n = 3$

Tvar aniontu AB_2E je odvozen od tvaru rovnostranného trojúhelníku, je tedy lomený (tvar V). Úhel $\angle \text{ONO}$ je rozevírán přítomností delokalizované vazby π a svírán zvýšenou repulzí páru n . Tyto dva faktory působí proti sobě. $\angle \text{ONO} \approx 120^\circ$ (experimentálně nalezeno 115°).



● Tvary molekul

Uvedeme nyní přehled všech běžných tvarů molekul, ukážeme si, kterými typy molekul jsou vytvářeny, a připojíme výčet příkladů.

1. Lineární molekuly

Lineární tvar mají samozřejmě všechny molekuly dvouatomové (tedy AB), dále molekuly typu AB_2 bez nevazebného elektronového páru na středovém atomu A a posléze molekuly typu AB_2E_3 , odvozené od trigonální bipyramidy.

AB_2 : CO_2 , BO_2^- , HCN , HgCl_2 , HgBr_2 , HgI_2 , CdCl_2 , CdI_2 , ZnI_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, ...

AB_2E_3 : I_3^- , ICl_2^- , XeF_2 , ...

2. Lomené molekuly

Molekuly tvaru V jsou typu AB_2E a AB_2E_2 .

AB_2E : O_3 , SO_2 , NOCl , SnCl_2 , SnBr_2 , SnI_2 , PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2 , ...

AB_2E_2 : H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te , ClO_2^- , Cl_2O , SCl_2 , SeCl_2 , ...

3. Trojúhelníkové molekuly

Rovinné trojúhelníkové uspořádání mají molekuly typu AB_3 .

AB_3 : BCl_3 , BI_3 , $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{F}$, GaI_3 , $\text{In}(\text{CH}_3)_3$, ...

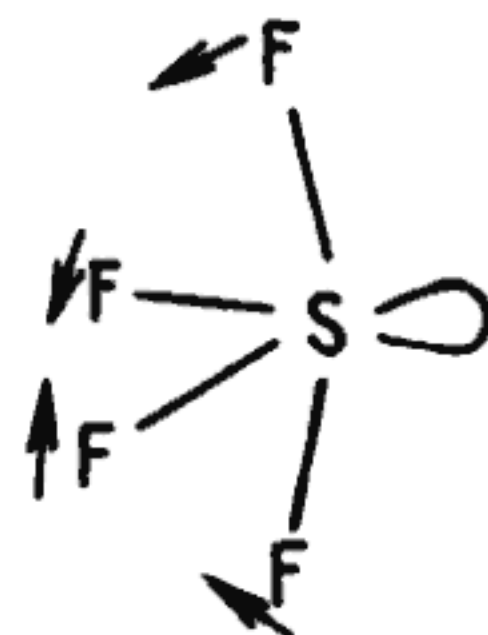
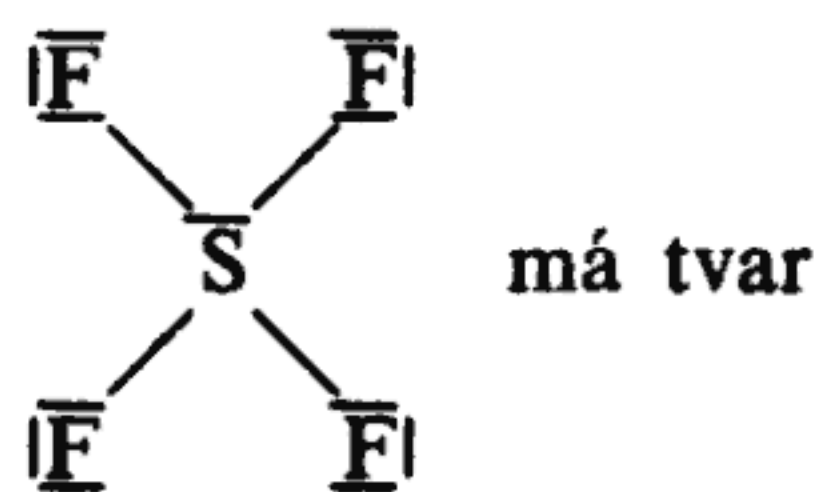
4. Tetraedrické molekuly

Pravidelným tetraedrickým tvarem (jsou-li všechny atomy B stejného druhu) se vyznačují molekuly typu AB_4 bez elektronových párů n na středovém atomu.

AB_4 : $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$, CCl_4 , NH_4^+ , SiH_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , PbCl_4 , $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$,

ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SO_2Cl_2 , AsOCl_3 , POCl_3 , ...

Tvar nepravidelného tetraedru mají molekuly typu AB_4E . Jsou odvozeny od trigonální bipyramidy. Repulze nevazebného elektronového páru molekulu deformuje. Molekula SF_4 o elektronovém strukturním vzorci



AB_4E : SeF_4 , TeCl_4 , R_2SeCl_2 , ...

5. Trigonálně pyramidální molekuly

Jsou typu AB_3E , jejich výchozím tvarem je tetraedr.

AB_3E : NCl_3 , PCl_3 , AsH_3 , PH_3 , SbI_3 , ClO_3^- , IO_3^- , XeO_3 , H_3O^+ , SOCl_2 , SeOBr_2 , ...

6. Trigonálně bipyramidální molekuly

Molekuly typu AB_5 mají kratší vazby ekvatoriální a delší vazby axiální. Jsou-li všechna koordinovaná místa obsazena rovnocenně, svírají ekvatoriální vazby úhel 120° , axiální vazby svírají s rovinou vazeb ekvatoriálních úhel 90° .

AB_5 : PF_5 , PCl_5 , $\text{PF}_3(\text{CN})_2$, SbCl_5 , $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{F}_3$, SOF_4 , ...

7. Molekuly tvaru T

Jejich tvar je odvozen z tvaru trigonální bipyramidy při zachování dvou nevazebných párů v ekvatoriální poloze. Patří tedy k typu AB_3E_2 . Pravé úhly tvaru T jsou vždy poněkud zmenšovány silnou repulzí elektronových párů n.

AB_3E_2 : ClF_3 , BrF_3 , $C_6H_5ICl_2$, ...

8. Oktaedrické molekuly

Jsou velmi časté a patří k typu AB_6 . Je pozoruhodné, že molekuly typu AB_6E , který jsme pro jeho neobvyklost v úvodním rozboru neuváděli a model VSEPR na ně nevztahujeme, mívají (ne však vždy) také tvar oktaedru.

AB_6 : $H_2IO_6^{3-}$, SF_6 , SCl_6 , TeF_6 , $Te(OH)_6$, $[PF_6]^-$, $[PCl_6]^-$, $[Sb(OH)_6]^-$, $[SbF_6]^-$, $[AsF_6]^-$, $[SiF_6]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[SnCl_6]^{2-}$, $[AlF_6]^{3-}$, ...

AB_6E : $[TeCl_6]^{2-}$, $[TeBr_6]^{2-}$, $[SbBr_6]^{3-}$, ...

9. Čtvercové molekuly

Jsou výhradně typu AB_4E_2 odvozeného z oktaedru.

AB_4E_2 : ICl_4^- , BrF_4^- , XeF_4 , ...

10. Čtvercově pyramidální molekuly

Jejich tvar se odvozuje z oktaedru, jehož jeden vrchol zaujímá elektronový pár n. Molekuly jsou tedy typu AB_5E .

AB_5E : IF_5 , $SeOCl_2(py)_2$, ...

Je velmi účelné seznámit se s geometrickými konfiguracemi nejběžnějších molekul a naučit se aplikovat model VSEPR na všech příkladech deseti uvedených tvarů.