

Применимость моделей ВС и VSEPR для прогнозирования и объяснения структуры вещества в кристалле

Исследовательское контрольное задание

При качественном прогнозировании структуры изолированной молекулы обычно используют одну из двух моделей:

- метод валентных связей (ВС) в его исходной простейшей форме и
- метод расталкивания валентных электронных пар (VSEPR).

Обе модели в первом приближении дают идентичные или близкие результаты.

Напоминаем суть обеих моделей.

ВС

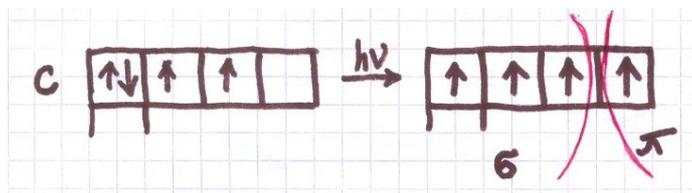
- ковалентная связь образуется как правило по обменному механизму;
- число связей, образуемых атомом, равно числу неспаренных электронов; при необходимости проводят распаривание электронных пар;
- для объяснения пространственного расположения атомов привлекают концепцию гибридизации атомных орбиталей.

VSEPR

- каждый атом стремится иметь 8-электронную валентную оболочку, т.е. 4 электронные пары (водород – двухэлектронную оболочку, т.е. 1 электронную пару);
- несвязывающие и σ -связывающие электронные пары располагаются в пространстве таким образом, чтобы расталкивание между ними было минимальным.

Пример 1: H_2CO_3

Метод ВС:

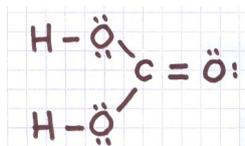


sp^2 -гибридизация у атома С



sp^3 -гибридизация у двух атомов О

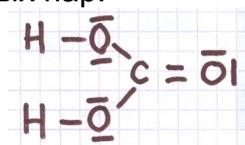
Результат прогнозирования:



$\angle \text{OCO} \approx 120^\circ$
 $\angle \text{HOC} \approx 109^\circ$
 $d(\text{C}=\text{O}) < d(\text{C}-\text{O})$
 $E(\text{C}=\text{O}) > E(\text{C}-\text{O})$

Метод VSEPR

8-электронные оболочки атомов C, O и двухэлектронная оболочка атома H получаются при таком распределении электронных пар:



(на схеме каждая пара электронов отображена черточкой)

В примере 1 методы ВС и VSEPR дают **идентичные** результаты.

Пример 2: H_3PO_4

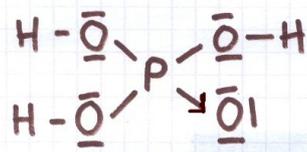
Метод ВС:



Атом фосфора образует три одинарные и одну двойную связи.

$\angle \text{OPO} \approx 109^\circ$ (sp^3 -гибридизация атома P)
 $\angle \text{HOP} \approx 109^\circ$ (sp^3 -гибридизация атома O)
 $d(\text{P}=\text{O}) < d(\text{P}-\text{O})$
 $E(\text{P}=\text{O}) > E(\text{P}-\text{O})$

Метод VSEPR:



Атом фосфора образует четыре одинарные связи.

Валентные углы такие же, какие следуют из модели ВС:

$\angle \text{OPO} \approx 109^\circ$
 $\angle \text{HOP} \approx 109^\circ$

Отличие:

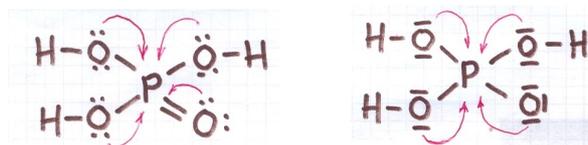
Все связи P-O близки и по энергии, и по длине.

Результаты прогнозирования по двум методам в этом случае частично совпадают и частично различаются.

Надстройки над простейшими моделями.

а) Почему угол связи Э-О-Р может быть **больше 109°**

Если один из атомов имеет неподеленную электронную пару, а его сосед — вакантную валентную орбиталь, возникает дополнительное π-взаимодействие:

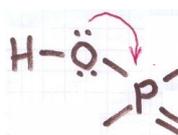


Энергия связи О-Р (и О=P) увеличивается, длина связи О-Р (и О=P) уменьшается.

Дополнительное π-взаимодействие не изменяет величину угла О-Р-О.

О степени дополнительного π-взаимодействия косвенно можно судить по состоянию атома кислорода в цепочке Э-О-Р.

Для чистоты рассуждений предпочтительно, чтобы атом Э не обладал акцепторными свойствами. Будем анализировать вариант Н-О-Р.

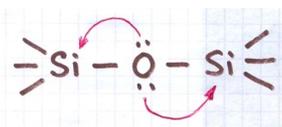


Чем в большей степени неподеленная электронная пара атома кислорода участвует в π-взаимодействии, тем меньше она участвует в гибридизации — следовательно, угол связи Н-О-Р увеличивается от sp^3 -гибридного (109°) в направлении sp^2 -гибридного (120°).

Если обе неподеленные электронные пары атома кислорода полностью принимают участие в π-взаимодействии, атом кислорода переходит в состояние sp -гибридизации (угол 180°).

Экспериментальный факт:

в силикатах величина угла Si-O-Si в пределах 130° – 180° — обычное явление:



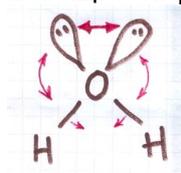
б) Почему угол связи Э-О-Р может быть **меньше 109°**

Объяснение с позиций модели VSEPR.

Электронные пары расталкиваются между собой, и сила расталкивания уменьшается в ряду:



Несвязывающие пары "сжимают" связывающие пары:



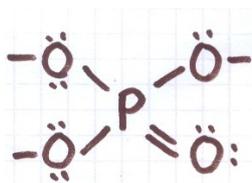
В результате угол Э-О-Э становится меньше 109° .

Умозрительный эксперимент.

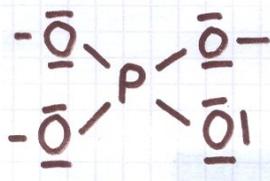
Некое вещество содержит PO_4 -фрагмент.

Предположим, мы нашли экспериментальные данные о структуре этого вещества. Проанализируем, как эти данные могут быть интерпретированы с позиций двух моделей: ВС и VSEPR.

а) Если три связи фосфор–кислород имеют одинаковую длину, а четвертая заметно короче, структура PO_4 -группировки корректно отображается простейшей моделью по методу ВС:



Если все четыре связи фосфор–кислород имеют примерно одинаковую длину, структура PO_4 -группировки корректно отображается простейшей моделью по методу VSEPR:



б) Если угол связи Э–О–Р близок к 109° , связь О–Р строго одинарна.

Если угол связи Э–О–Р больше 109° , порядок связи О–Р может быть больше единицы (он без сомнений больше единицы, если атом Э не обладает акцепторными свойствами).

Угол связи Э–О–Р, меньший 109° , объясняем с позиций расталкивания электронных пар.

в) Если экспериментальные данные не укладываются в эту простейшую схему, следует проанализировать, каким образом окружение PO_4 -группировки может влиять на ее структуру, а также то, как в самой PO_4 -группировке могут накладываться друг на друга разные тенденции.

Переходим к онлайн-эксперименту.

Будем решать следующую задачу:

Проанализировать, в какой степени каждая из моделей — ВС и VSEPR — пригодна для описания структуры вещества, находящегося в кристаллическом состоянии.

Объекты исследования — соединения, содержащие в своем составе группировку PO_4 .

Источники информации — кристаллографические базы данных.

Схема исследования:

1. В кристаллографических базах данных найдите пять веществ, содержащих группировку PO_4 .

Учтите, что наличие водородной связи или ионного взаимодействия усложнит анализ.

Поэтому извлекайте вещества явно ковалентного строения, да такие, чтобы в цепочке Э–О–Р атом Э не был акцептором электронной пары атома кислорода (идеальный вариант — С, несколько хуже — Н).

2. Извлеките и сохраните на своем диске CIF-файлы этих веществ.
3. Определите геометрические параметры группировок PO_4 в каждом из этих веществ:
 - a. длины связей Р–О,
 - b. углы О–Р–О,
 - c. углы Э–О–Р.
4. Проанализируйте численные значения величин, полученных в п. 3. Обратите внимание на следующие аспекты:
 - a. различаются ли длины связей Р–О в пределах одной структуры,
 - b. если различаются, то можно ли связи Р–О разделить на две группы: "условно одинарные" и "условно двойные",
 - c. имеется ли сходство в длинах связей Р–О для разных веществ,
 - d. в каких пределах лежит длина связи Р–О,
 - e. можно ли с той или иной степенью точности все наблюдаемые длины связей Р–О разделить на группы и соотнести их с одинарными, двойными связями,
 - f. есть ли среди ваших структур такая, которая однозначно (или почти однозначно) соответствует модели ВС,
 - g. есть ли среди ваших структур такая, которая однозначно (или почти однозначно) соответствует модели VSEPR,
 - h. в какой степени модели ВС и VSEPR были бы способны предсказать строение PO_4 -группировок в данном комплекте веществ,
 - i. как с точки зрения метода гибридизации атомных орбиталей можно было бы охарактеризовать состояние атомов кислорода в цепочке Э–О–Р.

В ходе анализа учтите, что, согласно методу ВС, в ионах PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- есть связи O–P, у которых порядок связи больше единицы и меньше двух (*кстати, какие именно и почему?*).

5. Письменный отчет сдайте преподавателю.

Формат письменного отчета

№	Название базы данных	Брутто-формула вещества	2D-структура PO_4 -группировки и ее ближайшего окружения	Геометрические параметры фрагмента структуры	Выводы (в произвольной форме, на основе п.4)
1					
2					
3					
4					
5					