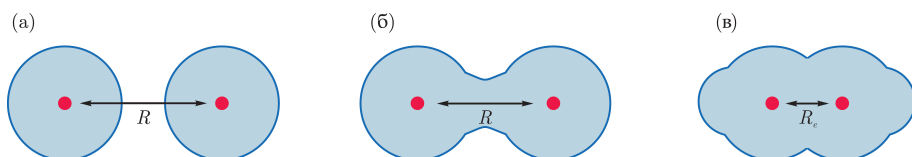


1 | Структура молекула

1.1. ОД АТОМА ДО МОЛЕКУЛА - ХЕМИЈСКА ВЕЗА (КЛАСИЧНИ ОПИС)

Када се два или више атома удруже у компактни систем у којем су повезани привлачним интеракцијама каже се да формирају **молекул**. Привлачне интеракције се у овом смислу називају **хемијским везама**. Најједноставнији молекули су **двоатомски молекули**, сачињени дакле од само два атома. Најједноставнији пример међу њима је молекул водоника - H_2 . Код молекула водоника, два атома водоника се удружују и формирају систем који се састоји од два електрона и два протона. Овакви молекули се називају **хомонуклеарни** двоатомски молекули.

Слика 1.1. Формирање молекула водоника. Црвени кругови представљају језгра индивидуалних атома водоника док је плавом бојом означена област у којој је са великом вероватноћом могуће пронаћи електроне.

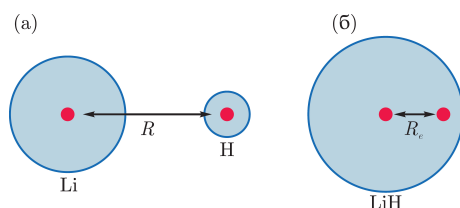


На слици 1.1 је илустровано шта се дешава приликом формирања молекула водоника од два атома водоника. Када су превише удаљени један од другог, односно када је растојање R превише велико, атоми водоника не успостављају привлачну силу (1.1a). Када се нађу на мањем (погодном) растојању почињу да се привлаче и да формирају хемијску везу (1.1b). Интеракција, односно хемијска веза, је најјача када се они налазе на тзв. **равнотежном растојању** - R_e . При равнотежном растојању распоред електрона око језгара је такав да уравнотежава одбојне протон-протон и електрон-електрон интеракције са привлачним протон-електрон интеракцијама. Ово омогућава коначна вероватноћа налажења електрона између два језгра што је на слици 1.1 илустровано плавом бојом. Како су језгра све ближе равнотежном растојању тако се вероватноћа налажења електрона између језгара повећава. Такав распоред електрона омогућава формирање

хемијски веза између индивидуалних атома а у конкретном случају се ради о **ковалентној** хемијској вези о којој ће бити више речи у наредним поглављима. Повећана вероватноћа присуства електрона у области између језгара доприноси стабилности молекула јер омогућава да језгра остану на окупу па се каже да се се они налазе у **везивној** области док повећана вероватноћа налажења електрона са „спољашње” стране језгара означава као **антивезивна** област (у поглављу ЦЦЦ ће бити речи о везивним и антивезивним орбиталама).

Ситуација је нешто компликованија у случају **хетеронуклеарних** молекула, односно молекула који су сачињени од два различита атома.

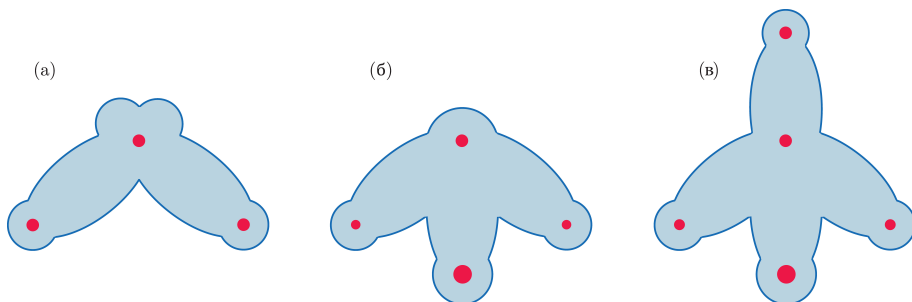
Слика 1.2. Формирање молекула литијум хидрида. Црвени кругови представљају језгра индивидуалних атома литијума и водоника док је плавом бојом означена област у којој је са великом вероватноћом могуће пронаћи електроне.



На слици 1.2 је дат пример хидрида литијума. У овом случају вероватноћа проналажења електрона је претежно центрирана око језгра литијума. Објашњење се налази у томе да је језгро литијума ($Z = 3$) има три пута веће наелектрисање од језгра водоника па стога и лакше привуче електроне ка себи. Што се тиче везивне и антивезивне области у којој се могу наћи електрони ситуација је иста као и код молекула водоника. Последица већег наелектрисања атома литијума је та да долази до поларизације у молекулу, односно до раздвајања наелектрисања па је тако водоник у овом случају претежно позитивно наелектрисан јер је његов електрон привукло језгро атома литијума који остаје претежно негативно наелектрисан. Придев „претежно” односно „парцијално” је употребљен с обзиром да пренос електрона никада није комплетан код оваквих једињења. У овом случају се ради о **јонској** хемијској вези о којој ће такође бити речи у наредним поглављима.

Принцип хемијског везивања у вишеатомским молекулима је исти, само се ради о системима у којима се сада налази више језгара и електрона. Увећан број честица за последицу има компликованију просторну организацију језгара и електрона око њих. На начин (број и јачину) формирања хемијских веза пресудно утиче о којим се хемијским елементима ради. Тако на пример атоми кисеоника, азота и угљеника могу да формирају две, три и четири везе са атомима водоника, редом. Молекули који настају том приликом су молекули воде, амонијака и метана, редом (1.3).

Слика 1.3. Молекули воде (а), амонијака (б) и метана (с). Црвени кругови представљају језгра индивидуалних атома литијума и водоника док је плавом бојом означена област у којој је са великом вероватноћом могуће пронаћи електроне.



Ако се пажљивије погледају структуре молекула воде и амонијака примећује се да код атома кисеоника и азота са стране са које нема формиранних хемијских веза постоје региони у којима постоји повећана вероватноћа да се пронађу електрони. Ови региони се приписују валентним електронима који не учествују у хемијском везивању. Више о оваквим електронима и њиховом просторном распореду у наредним поглављима. Сва три једињења у овом случају формирају ковалентне везе.

На уму увек треба имати да је овакав приступ у опису хемијског везивања само приближан и служи да на једноставан начин опише две крајности - ковалентну и јонску везу. Треба напоменути да су разматрани случајеви изолованих молекула у простору јер само окружење и термодинамички услови у којима се они могу наћи може имати велики утицај на њихову структуру.

1.1.1. ЈОНСКА И КОВАЛЕНТНА ВЕЗА

Хемијском везом се подразумева привлачни тип интеракције који окупира атоме у компактне целине које се називају молекули. Два базична типа хемијског везивања су ковалентна и јонска веза. Одмах треба напоменути да су ковалентна и јонска веза две крајности. Хемијско везивање у молекулима је осим код хомонуклеарних молекула увек негде између ове две крајности.

Ковалентна веза се остварује између атома који имају сличне (исте) електронегативности. У том смислу, електрони који потичу од тих атома равноправно учествују у формирању хемијске везе. У неким случајевима електрони се могу делити између више атома који имају сличне електронегативности па се у том случају такви електрони називају **делокализованим електронима**. Оваква врста хемијског везивања се најчешће среће код неметала, међутим постоје и случајеви када се може јавити између атома метала и неметала. Дакле, код већине органских молекула ово је

доминантан тип хемијског везивања. У зависности од броја електрона који се деле између атома поред једноструких могуће је остварити двоструке и троструке ковалентне везе. Код вишеатомских молекула, електрони који су заслужни за формирање ковалентне везе могу потицати и од истог атома, све док су електронегативности атома између којих се формира упоредиве. Типични примери једињења која формирају искључиво ковалентне везе су хомонуклеарни двоатомски молекули и органска једињења. Једињења која су формирана од претежно ковалентних веза могу имати најразличитија физичкохемијска својства.

С друге стране, **јонска веза** настаје између атома са великом разликом у електронегативности.¹ У том случају атом који има већу електронегативност „себично” присваја електроне другог атома и тако се формирају тзв. јонска једињења. У таквим једињењима, атоми који имају већу електронегативност би били окружени са вишком електрона у односу на број протона у језгу и тако образовали негативно наелектрисане јоне који се називају ањјони. Обратно, атоми са мањом електронегативношћу би услед дефицита електрона у односу на број протона у језгру формирали позитивно наелектрисане јоне који се називају катјони. Најједноставнији примери би биле соли које су састављене од атомских или молекулских јона као на пример: LiCl , CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. За разлику од ковалентних, једињења код којих доминира јонски карактер хемијских веза имају јасније изражене физичкохемијска особине. На пример, већина јонских једињења може постојати у кристалној форми са високим тачкама топљења. Међутим ако се нека од ових једињења нађу у поларном растварачу (на пример води), могу се изузетно лако растворити.

1.1.2. ЛУИСОВЕ СТРУКТУРЕ МОЛЕКУЛА

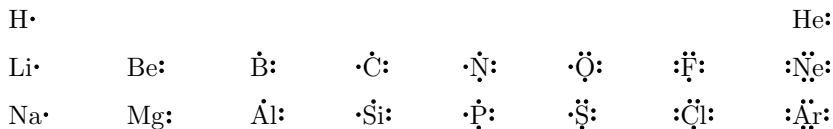
Луисове (енгл. Gilbert Newton Lewis, ForMemRS, 1875 – 1946) структуре или Луисове формуле (тачкасти дијаграми) представљају дијаграме којима се сликовито и са хемијског аспекта интуитивно могу тумачити (ковалентне) хемијске везе као и њихов распоред у молекулима. Поред тога, Луисове структуре су корисне у опису координационих комплекса прелазних метала и слободних електронских парова у молекулима. Главни концепт је да се преброје валентни електрони у атомима који чине молекул и илуструју тачкама. Потом је потребно на разуман начин расподелити просторно атоме једне око других у циљу формирања хемијских веза. Том приликом је потребно да се уз хемијску интуицију следи и неколико правила која ће бити наведена у наставку текста.

ПРЕБРОЈАВАЊЕ ЕЛЕКТРОНА И КОНСТРУКЦИЈА ЛУИСОВЕ СТРУКТУРЕ

Луисове структуре у обзир узимају само валентне електроне, тј. они

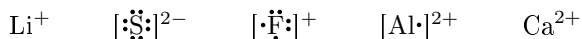
¹Оба начина везивања се могу дискутовати и са аспекта афинитета према електрону.

се илуструју тачкама око симбола елемената приликом скицирања **Луисовог симбола** хемијског елемента. За прве три периоде Луисови симболи изгледају овако:



где две „упарене” тачке представљају два спарена електрона у истом просторном делу орбитале, док једна тачка представља неспарени електрон. Дакле, Луисови симболи представљају визуелну варијанту електронске конфигурације валентне љуске атома, па ће тако у случају атома кисеоника Луисов симбол представљати $2s^2 2p^4$ тј. $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ електронску конфигурацију валентне љуске.² Наравно, распоред електрона за елементе у другој ($n = 2$) и трећој ($n = 3$) периоди има исти облик с обзиром на исту структуру валентне љуске.

За јоне атома принцип је исти, односно потребно је додати или одузети електрон(е) у складу са наелектрисањем јона:



Уз овако дефинисане Луисове симболе, могуће је утврдити и неколико оријентационих правила која могу помоћи приликом конструисања **Луисових структура**:

- 1) Пребројати укупан број валентних електрона у молекулу и просторно распоредити атоме. За једноструку хемијску везу су потребна два електрона (две тачке) и она се означава линијом између два Луисова симбола. Двоструке и троструке везе се означавају са две и три линије које захтевају четири односно шест валентних електрона. Двоструке везе уобичајено могу да праве атоми C, N, O и S док су троструке везе уобичајене за C, N, и O атоме.
- 2) Атоми теже да достигну електронску конфигурацију најближег (по редном броју) елемента племенитог гаса у периодном систему елемената, односно „желе” да комплетирају своје електронске **октете** у валентној љусци. За случај атома водоника ради се о тзв. **дублету**. Ово се постиже дељењем електрона између Луисових симбола.
- 3) Електрони који не учествују у формирању хемијских веза остају описани тачкама и у оквиру Луисовог симбола остају нацртани тако да се налазе најдаље могуће од хемијских веза које су настале од осталих (дељених) електрона. Ово су тзв. усамљени електронски парови (енгл. lone pair).

²Како ће заиста изгледати електронска конфигурација валентне љуске атома угљеника који се спреман да формира хемијске везе?

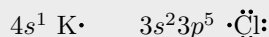
- 4) Уколико у молекулу нема довољно електрона да се комплетирају октети (дублети) свих атома, предност се даје електронегативнијим атомима.
- 5) Централни атом у Луисовој структури је онај атом који има најмању енергију јонизације, с обзиром да ће такав атом „најлакше” поделити своје електроне са осталим атомима. Остали атоми се постављају симетрично око централног атома.

Луисове структуре за јонска једињења су врло једноставне и заправо се свODE на Луисове симболе за катјоне и анјоне, док у случају ковалентних једињења захтевају пажљивији третман.³ У наставку ће у облику задатака бити приказани најинтересантни примери Луисових структура.

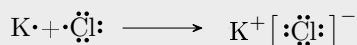
Задатак 1.1. Нацртати Луисове структуре за следећа јонска једињења. Прокоментарисати структуру и начин расподеле електрона међу атомима.

1) Калијум хлорид - KCl

Најпре је потребно нацртати Луисове симболе за елементе који улазе у састав овог једињења:



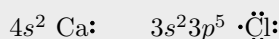
А потом и како та два Луисова симбола формирају молекул:



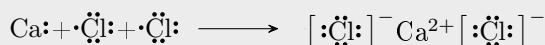
Како се ради о јонском једињењу, електрон са атома калијума је прешао у непосредну близину атома хлора, услед његове велике електронегативности. То је и калијуму и хлору омогућило да се приближе електронској конфигурацији аргона $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, тј. достигну октет аргона.

2) Калцијум хлорид - CaCl₂

Луисови симболи за Ca и Cl:



И како сада у саставу овог јонског једињења има два атома Cl, тачно онолико колико Ca има валентних електрона на располагању, Луисова структура може изгледати овако:

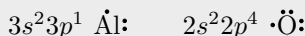


³ Луисове структуре ковалентних једињења су оне структуре које се најчешће срећу у уџбеницима хемије у основним и средњим школама.

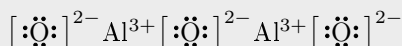
Просторни распоред атома у Луисовој структури је одређен на основу хемијске интуиције да ће засигурно стабилнија структура бити она у којој су истоимена наелектрисања максимално удаљена. Лева страна једначине ће у будуће бити изостављена у једноставнијим случајевима.

3) Алуминијум(III) оксид - Al_2O_3

Луисови симболи за Al и O:



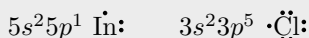
По три валентна валентна електрона два атома Al компензују недостатак два валентна електрона три атома O, чинећи да у овом јонском једињењу оба атома достижу електронску конфигурацију Ne:



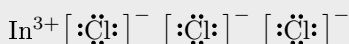
Како је реч о јонском кристалу, није згодно никако другачије нацртати Луисову структуру у овом случају.

4) Индијум(III) хлорид - InCl_3

Луисови симболи за In и Cl:



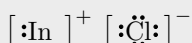
Слична ситуација као код CaCl_2 :



с тим што би сада три атома Cl требала бити једнако распоређена у простору око In како би се компензовало позитивно наелектрисање In.

5) Индијум(I) хлорид - InCl

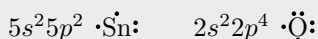
Пример аналоган претходном с тим што би сада Луисова структура морала да изгледа овако:



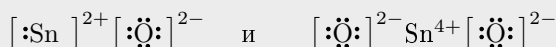
јер сада In остаје са два s електрона. Ово је пример варијабилне валентности хемијског елемента. У овом случају In има електронску конфигурацију као Cd, односно попуњену s и d подљуску. Овде је In уступио један електрон Cl како би он могао да комплетира свој октет а In је преостао комплетиран дублет.

6) Калај оксид - SnO и калај диоксид SnO₂

Луисови симболи за Sn и O:



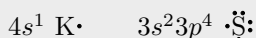
Луисове структуре за ова два оксида:



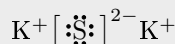
Ово је још један пример елемента са варијабилном валентношћу. Исте Луисове структуре ће имати олово оксид и олово диоксид. Зашто је лакше да се калај оксид оксидује до калај диоксида него олово оксид до олово диоксида?

7) Калијум сулфид K₂S

Луисови симболи за K и S:



Луисове структуре:



Задатак 1.2. Нацртати Луисове структуре за следећа ковалентна једињења. Прокоментарисати структуру и начин расподеле електрона међу атомима.

1) Молекул водоника - H₂

Луисов симбол за водоник:



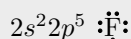
Док ће молекул водоника описан Луисовом структуром изгледати овако:



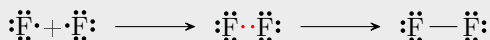
Црвене тачке приказују електроне који се деле између два атома водоника и формирају хемијску везу. Ово је најједноставнији пример у пракси али је принцип који се следи код сваког следећег примера исти. Поново се истиче да су у овом случају оба атома водоника дељењем електрона комплетирали свој дублет и тиме се приближили електронској конфигурацији H.

2) Молекул флуора - F₂

Луисов симбол за F:



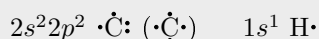
Молекул флуора ће бити описан следећом Луисовом структуром:



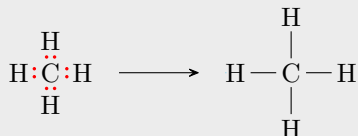
Дакле, принцип је исти и као код молекула водоника с тим што у овом случају оба атома флуора имају комплетиран октет. Из Луисове структуре се може видети зашто је молекул флуора јако реактиван. Наиме, услед електростатичког одбијања слободни електронски парови чине хемијску везу између два атома флуора слабом, односно она се може лако раскинути и индивидуални атоми флуора могу хемијски реаговати са другим врстама.

3) Метан - CH₄

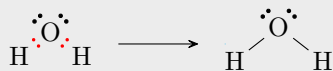
Луисови симболи за C и H:



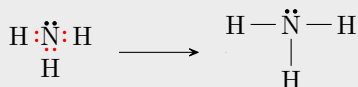
За метан Луисова структура изгледа овако:



У овом случају се види да свих осам валентних електрона учествују у формирању четири хемијске везе.

4) Вода - H₂O

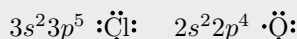
У овом случају остају два слободна електронска пара са једне стране молекула који се одбијају међусобно али и са друга два електронска пара који формирају хемијске везе. Отуд и овакав оријентациони облик молекула воде.

5) Амонијак - NH₃

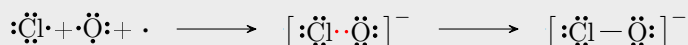
Молекулу амонијака остаје један слободан електронски пар дајући оријентационо овакав облик молекула.

6) Хипохлорит - ClO^-

Луисови симболи за Cl и O:

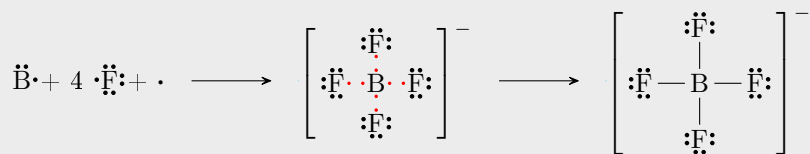


и с обзиром да се у овом случају ради о анјону приликом конструисања Луисове структуре неопходно је додати још један електрон (тачку):



7) Тетрафлуороборат - BF_4^-

И у овом случају се ради о анјону па је потребно додати још један електрон у систем:



Атом бора је у средини структуре у складу са оријентационим правилом атома који имају најмању енергију јонизације.

8) Нитронијум катјон - NO_2^+

Код катјона треба одузети један електрон из система, односно уклопити тачку из Луисове структуре:



Атом азота је централни атом у овом случају иако има нешто већу енергију јонизације од кисеоника. Међутим, са оваквим распоредом атома октети свих атома су комплетирани и сада се види зашто су правила наведена на почетку овог поглавља само оријентациона.

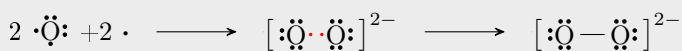
9) Молекул кисеоника - O_2 и анјон O_2^{2-}

Молекул кисеоника има релативно једноставну Луисову структуру:



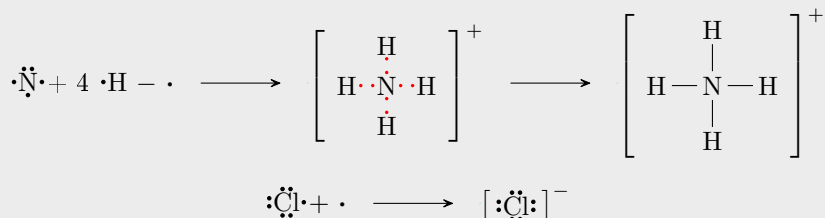
И сада је неопходна двострука веза како би оба атома О комплетирали октет.

Молекул O_2^{2-} је двоструко негативно наелектрисан, што значи и два додатна електрона у њему:

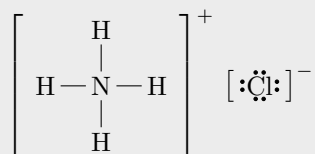


10) Амонијум хлорид - NH_4Cl

Како се сада ради о соли коју сачињавају катјон и ањон, а који су везани јонском везом, Луисова структура ће моћи посебно да направи и за катјон (NH_4^+) и за ањон (Cl^-):

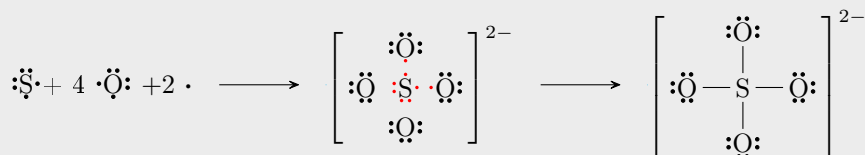


Односно за читав молекул Луисова структура се компактно може записати на следећи начин:

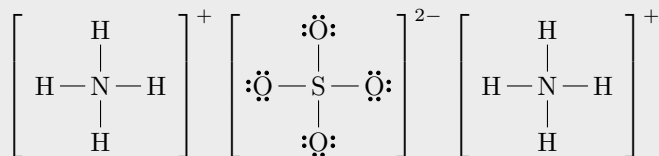


11) Амонијум сулфат - $(NH_4)_2SO_4$

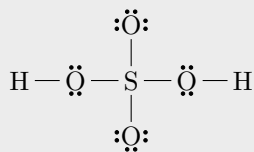
Иста ситуација као у претходном примеру с тим што у овом случају ањон (SO_4^{2-}) има нешто компликованију Луисову структуру:



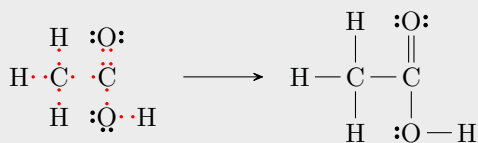
Односно за читав молекул Луисова структура изгледа овако:



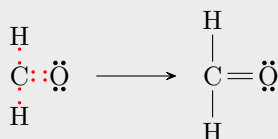
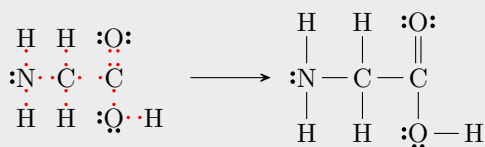
Знајући Луисову структуру са сулфатни ањон лако се може нацртати и Луисова структура за сумпорну киселину (H_2SO_4):

12) Сирћетна киселина - CH_3COOH

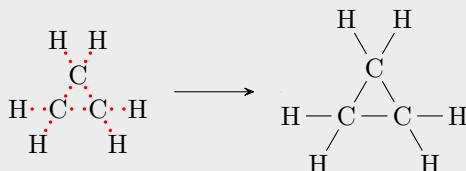
У случају органских молекула централни атом је углавном атом угљеника. Када није наелектрисан (скоро) увек тежи да направи четири хемијске везе са атомима који га окружују. Ово треба имати на уму када се конструишу Луисове структуре за органске молекуле:



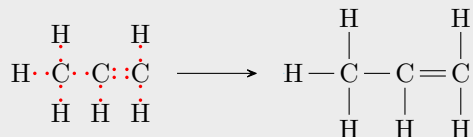
Слично би било и са другим једноставним органским киселинама, нпр. мравља киселина:

13) Формалдехид - H_2CO 14) Глицин - $(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)\text{COOH}$ 15) Угљоводоник са бруто формулом: C_3H_6

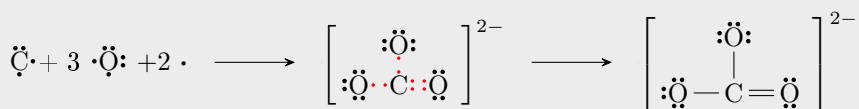
Оваква бруто формула може да две могуће Луисове структуре с обзиром да C_nH_{2n} може одговарати засићеном цикличном алкану или алкену, односно у овом случају циклопропану:



и пропену:



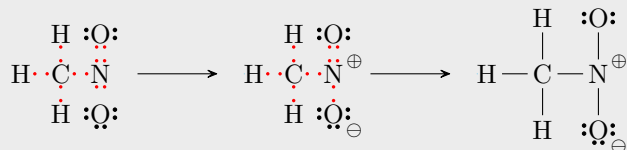
16) Карбонатни анјон - CO_3^{2-}



17) Угљен моноксид - CO



18) Нитрометан - CH_3NO_2

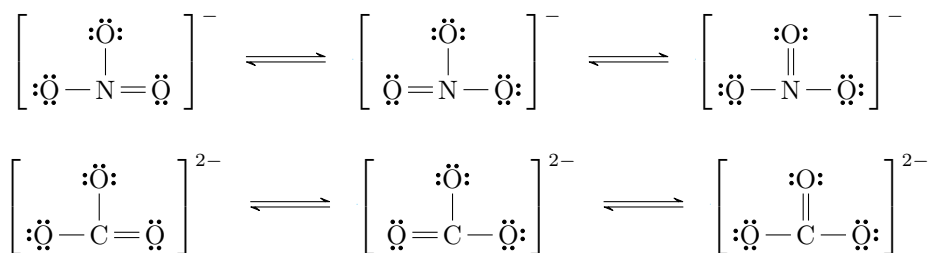


Примећује се да је један од атома кисеоника у оквиру овог молекула формално негативно наелектрисан с обзиром да није учествовао са својим електронима приликом грађења везе са азотом већ је атом азота „поделио” свој електрон са кисеоником јер их је већ имао довољно и том приликом остао позитивно наелектрисан. Више о формалним наелектрисуњима у наредним поглављима.

Остаје утисак да је готово увек могуће направити више различитих Луисових структура за исту бруто формулу неког једињења и то није нетачно. Међутим, нека од могућих структура мора бити најстабилнија те се морају увести додатна оријентациона правила која могу да помогну да се утврди која је структура најстабилнија.

РЕЗОНАНЦИЈА

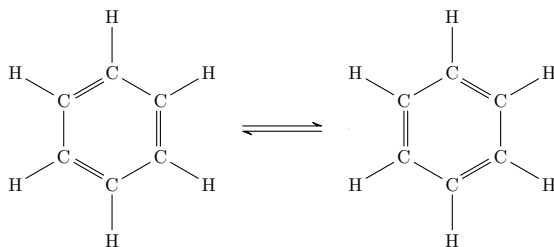
За неке од молекула из претходног примера је било очигледно да је могуће направити више еквивалентних Луисових структура које одговарају истој енергији молекула. Два једноставна примера би били нитратни и карбонатни анјони:



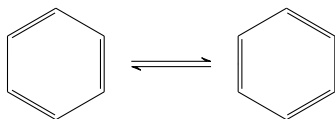
Свака од три структуре за оба анјона је довољно добра да опише молекул и све три би требало да међусобно имају једнаку енергију. Поставља се питање које структуре исправно описују анјоне. Одговор је све три истовремено и то је експериментално потврђено мерењем дужине веза у овим и сличним молекулима. Конкретно у случају нитратној јона све три везе између азота износе 1,24 Å док код карбонатног анјона оне износе 1,36 Å. Оваква истовремена, односно симултана манифестација структуре молекула са више Луисових структура се назива **резонанција**. Другим речима, молекул не мења структуру у току времена већ је он приказан комбинацијом свих могућих Луисових структура са истом енергијом чија се комбинација још назива и **резонантним хибридом** индивидуалних Луисових структура.

Како у случају молекула код којих се јавља феномен резонанције ни једна од Луисових структура засебно добро не описује молекул то значи да су електрони који се деле између атома у овим случајевима **делокализовани**. То значи да се ови електрони не деле нужно само између два атома који су у непосредној близини, већ да се истовремено могу делити између више атома у молекулу. У већ поменутих примерима за нитратни и карбонатни анјон дужине веза су негде између дужина једноструке и двоструке везе азота и угљеника са кисеоником, редом. Ово је доказ да се електрони деле између више од два атома у исто време, односно да је електронска густина делокализована на све атоме у наведеним примерима.

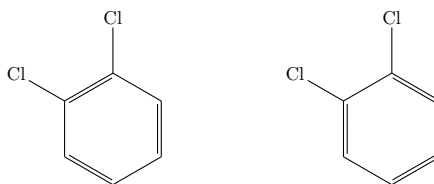
Још један пример молекула у коме је изражен феномен резонанције је бензен:



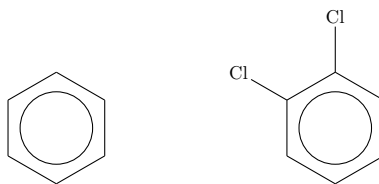
односно компактније записано:



Као и у претходним случајевима експериментално је потврђено да свих шест веза у молекулу бензена имају исту дужину 1,39 Å. Горе нацртане структуре су познатије као Кекулеове (нем. Friedrich August Kekulé, 1829 - 1896) структуре молекула бензена. Кекуле је преложио да молекул бензена осцилује између две еквивалентне изомерне структуре на такав начин да двострука и једнострука веза између атома угљеника стално замењују положај. Ако би молекул бензена био представљен једном од две горе нацртане Кекулеове структуре, то би значило да постоји две различите врсте дисупституисаних деривата бензена у орто положају, нпр. 1,2-дихлорбензен:



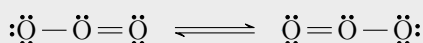
Такође, бензен би био много реактивнији да је сачињен од алтернирајућих једноструких и двоструких веза. Због тога се врло често еквивалентност веза у бензеновом прстену илуструје као круг у центру структуре:



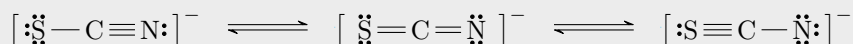
Резонанција стабилизује молекул тако што делокализацијом електрона снижава укупну енергију и ова стабилизација је квантомеханичке природе те се стога не може објаснити класичним приступом. У суштини, молекули се могу замислити као линеарна комбинација (суперпозиција/смеша) свих могућих Луисових структура сачињених од Луисових симбола атома који улазе у састав молекула. Са оваквим погледом на ствари, молекул је најсигурније описати оном Луисовом структуром која је најстабилнија (има најнижу енергију), тј. са највећом тежином заступљена у поменутој линеарној комбинацији. Када се јавља резонанција у молекулу, односно када постоје структуре са истим распоредом атома а различитим распоредом електрона и које су подједнако (не)стабилне, онда се молекул мора приказати као резонантни хибрид.

Задатак 1.3. Нацртати Луисове структуре резонантних форми за следеће молекуле:

1) Озон - O_3

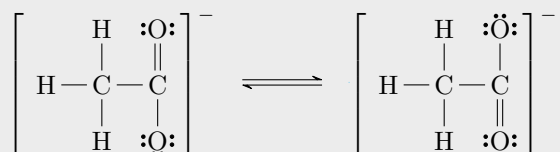


2) Анјон тиоцијаната - CNS^-

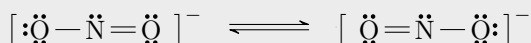


У овом случају је неопходно идентификовати да ли су све три резонантне структуре исте енергије. Хемијска интуиција говори да би структуре са једном једноструком и једном троструком везом не би требале да имају исту енергију као структура са две двоструке везе. У наредном поглављу ће бити дато квантитативно тумачење овог проблема.

3) Ацетатни анјон - CH_3COO^-



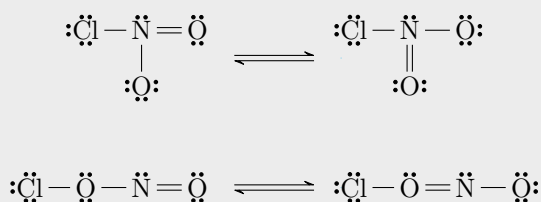
4) Нитритни анјон - NO_2^-



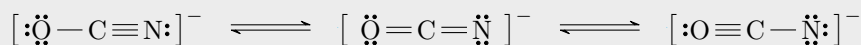
Практично иста ситуација као код молекула озона, с тим што се у овом случају ради о анјону.

5) Нитрил хлорид - ClNO_2

Овде постоје две разумне варијанте Луисове структуре и обе могу имати резонантне форме:



6) Фулминатни анјон - CNO^-



Иста ситуација као код анјона тиоцијаната, с обзиром на сличну структуру валентне љуске атома сумпора и кисеоника.

Резонанција се дакле јавља у случајевима када се могу конструисати две или више Луисових структура у којима постоји бар једна двострука веза. Дакле, резонанција се не може јавити у молекулима у којима су атоми везани само једноструким везама. Резонантни хибрид чине оне структуре у којима је распоред атома исти а електрона различит.

ФОРМАЛНО НАЕЛЕКТРИСАЊЕ

Како би се донекле избегле недоумице око тога која од Луисових структура описује ситуацију у којој молекул има најмању енергију уводи се појам **формалног наелектрисања**. Када се у суперскипту код формуле јона назначи да је он наелектрисан, то наелектрисање се односи на читав јон. Међутим, то укупно наелектрисање је могуће на вештачки (физички неодговарајући) начин расподелити на атоме унутар јона. Ово се може урадити и са неутралним молекулима, с тим што је у том случају укупно наелектрисање свих атома једнако нули. Формално наелектрисање је хипотетичка врста парцијалног наелектрисања атома у молекулима које се добија под претпоставком да су електрони у свим хемијским везама равномерно подељени међу атомима, независно од релативне електронегативности атома. Формално наелектрисање (FC) се може израчунати помоћу следеће формуле:

$$FC = V - L - \frac{1}{2}B \quad (1.1)$$

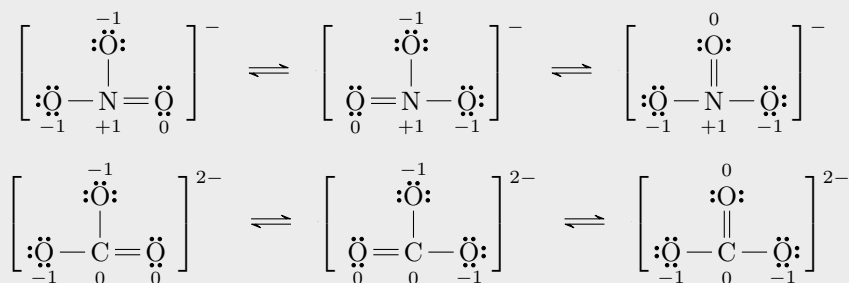
где су V , L и B број валентних електрона у слободном атому, број невезивних (слободних) валентних електрона и број дељених (везивних) валентних електрона који учествују у хемијским везама, редом. Формално наелектрисање, дакле представља колико се електронско окружење око атома разликује када се он преведе из слободног стања у молекул под претпоставком да су све везе чисто ковалентног карактера. Луисова структура у којој је распоред атома такав да минимизује формална наелектрисања се очекује да је најстабилнија. На пример, ако се разматра молекул угљен диоксида (CO_2), његове атоме је могуће распоредити на два начина OO и OCO . Симетрични распоред атома кисеоника око угљеника би требало да је енергетски повољнији, а то сугеришу и формална наелектрисања у ова два случаја:



Дакле, централни атом у овом случају учествује са свим својим електронима у формирању хемијских веза, па тако у случају угљеника који је у центру структуре $FC(\text{C}) = 4 - 0 - \frac{1}{2}8 = 0$, док ће за кисеоник то бити $FC(\text{O}) = 6 - 0 - \frac{1}{2}8 = +2$. Овај прост пример показује да је структура са атомом угљеника у средини стабилнија јер минимизује⁴ формална наелектрисања на свим атомима.

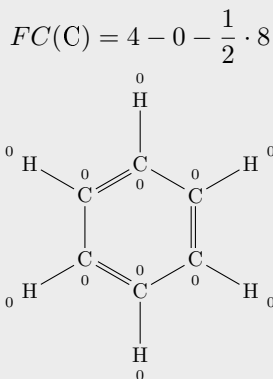
⁴Минимизује можда није права реч с обзиром да би то значило да би требало да се

Задатак 1.4. Израчунати формална наелектрисања за све три резонантне структуре нитратног и карбонатног анијона.



Задатак 1.5. Израчунати формална наелектрисања за једну од резонантних структура молекула бензена.

За ову структуру су сва формална наелектрисања једнака нули с обзиром да сви угљеникови атоми учествују са сва своја четири валентна електрона у формирању четири хемијске везе. Такође, нема слободних електронских парова па је:

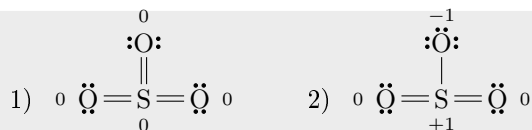


Задатак 1.6. Која је од две понуђене структуре сумпор триоксида (SO_3) стабилнија:

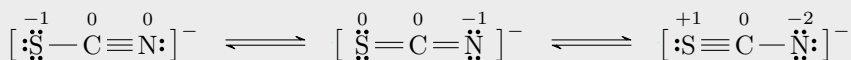


Израчунавањем формалних наелектрисања се закључује да је прва структура стабилнија:

тежи ка томе да наелектрисања буду што негативнија, али она заправо треба да буду што ближа нули.

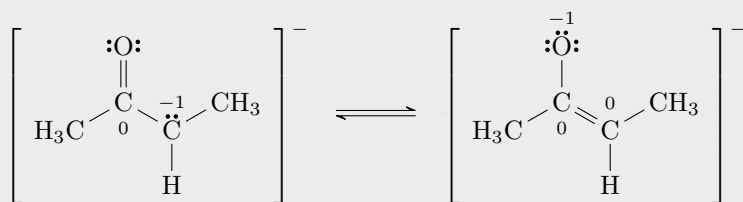


Задатак 1.7. Израчунати формална наелектрисања за резонантне структуре анјона тиоцијаната (CNS^-).



Луисова структура овог једињења је већ разматрана у задатку ??
Формална наелектрисања указују да би структура са две двоструке везе требала бити најстабилнија.

Задатак 1.8. Израчунати формална наелектрисања за резонантне форме енолатног анјона.



Формална наелектрисања на свим осталим атомима су једнака нули.

ОДСТУПАЊА ОД ПРАВИЛА (ОКТЕТА)

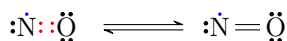
Луисове формуле су погодне за опис молекула који се срећу при нормалним условима, односно при не тако екстремним температурама и притисцима. Када се молекули нађу ван ових услова могуће је сусрести нетипичне структуре а које се могу описати Луисовим структурама које одступају од поменутих правила, а пре свега од правила октета. Неки атоми су склонији да „прекрше” ова правила, али само ако је број електрона у систему погодан да се тако нешто деси.

Три типичне ситуације у којима долази до одступања од правила октета су :

- Молекули са непарним бројем електрона - радикали/бирадикали

Радикали су врсте са једним а бирадикали са два неспарена електрона. Неспарени електрони код бирадикала могу бити на истом или на различитим атомима. У овом случају није задовољено октетно правило и ове молекулске врсте су готово увек врло реактивне јер увек

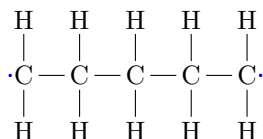
теже да са својим неспареним електронима формирају хемијске везе. Један од примера је азот (II) оксид:



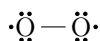
Приликом раскидања веза код органских молекула често настају радикали, на пример приликом сагоревања етана:



Бирадикална структура бутана коме недостаје по један водоник на терминалним угљениковим атомима:

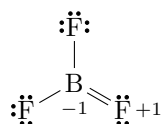


„Специјални случај” бирадикала би био молекул кисеоника. Експерименти показују да се ради о бирадикалу и да би у овом случају Луисова структура требала изгледати овако:

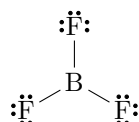


- Структуре са некомплетираним октетима

Неки молекули су стабилни иако немају довољно електрона да комплетирају октет. Следећи правила у случају молекула бор трифлуорида (BF_3) Луисова структура би требала да изгледа овако:



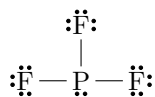
Међутим, велика енергија јонизације атома флуора и експерименти указују да су све три везе исте дужине па је боље написати следећу Луисову структуру:



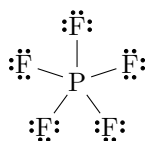
у којој сви атоми имају формална наелектрисања једнака нули.

- Проширене валентне љуске

За елементе треће и четврте периоде p блока такође долази до нарушавања оријентационих правила због релативно великог ковалентног радијуса атома. На пример фосфор може формирати фосфор трихлорид (PF_3) који нема Луисову структуру која нарушава оријентациона правила:

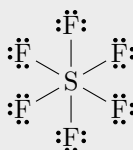


али када реагује са хлором у вишку даје фосфор пентахлорид (PF_5) који се не слаже са правилима:



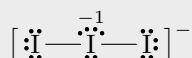
За овакве атоме се каже да имају **варијабилну валентност** и да када формирају више веза него што правило октета дозвољава имају тзв. **проширене октете**. У овом случају октет фосфора је проширен на 10 електрона. Дакле у случају оваквих молекула слободни електронски парови се приписују атомима који се везују за централни атом. Проширене валентне љуске омогућавају појединим атомима да формирају различит број ковалентних веза.

Задатак 1.9. Нацртати Луисову структуру за сумпор хексафлуорид (SF_6).



У овом случају октет сумпора је проширен до 12 електрона, док је правило октета за атоме флуора и даље задовољено.

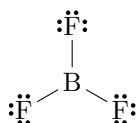
Задатак 1.10. Нацртати Луисову структуру за јон тријодида (I_3^-).



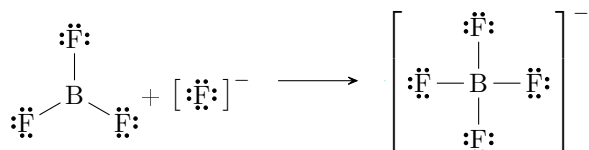
На централном атому јода су постављени слободни електронски парови што резултује формалним наелектрисањем од -1 .

ЛУИСОВЕ КИСЕЛИНЕ И БАЗЕ

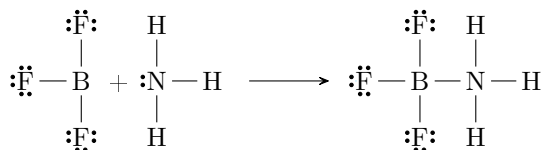
Луисови киселинско-базни комплекси представљају једињења сачињена од **Луисове киселине** и **Луисове базе**, односно од једињења чији (углавном) централни атом тежи да комплетира свој октет тако што ће примити или донирати електронски пар, редом. Дакле, Луисове киселине су она једињења која могу примити електронски пар и тако комплетирају октет на централном атому док су Луисове базе она једињења која могу донирати електронски пар Луисовој киселини. Примери атома који формирају једињења са оваквим особинама су бор и алуминијум којима недостаје по пет електрона како би комплетирали своје октете. За ово је потребно више енергије него у случају осталих елемената *p* блока па стога ова два атома учествују у грађењу једињења са интересантним карактеристикама. На пример халогенид бора формира структуру са некомплетним октетом на атому бора:



што овај молекул чини Луисовом киселином, односно погодним акцептором електрона/слободних електронских парова. Једно од најједноставнијих једињења које може да попуни октет атома бора је F^- анјон. Додавањем F^- на структуру Луисове киселине BF_3 се добија Луисов киселинско-базни комплекс BF_4^- :

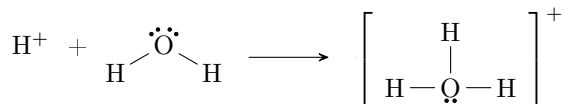


У овом контексту анјон F^- се може сматрати Луисовом базом, јер је способан да донира електронски пар. Још један пример киселинско-базног комплекса је када BF_3 Луисова киселина реагује са NH_3 Луисовом базом и формира:

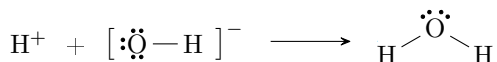


Веза која је формирана између атома бора и азота се назива **координациона ковалентна веза** јер оба електрона која се деле потичу од истог атома. Термини Луисова киселина и база корелишу са киселинама и базама које су дефинисали Лаури и Бронстед (енгл. Thomas Martin Lowry, 1874 - 1936; дан. Johannes Nicolaus Brønsted, 1879 - 1947), односно киселине као једињења која су донори протона а базе као акцептори протона. Међутим оваква дефиниција поприлично ограничава групу молекула који се могу

назвати киселинама на оне које садрже атом водоника. Имајући ово у виду, протон (који може потицати од дисоцијације неке јаке киселине, нпр. H_2SO_4) и молекул воде чине киселинско-базни комплекс:

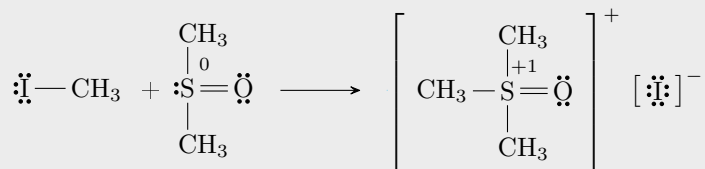


где протон игра улогу Луисове киселине а вода улогу Луисове базе. Хидро-нијум јон је у овом случају киселинско-базни комплекс. Истом аналогијом, хидроксилни анјон се може сматрати Луисовом базом и са протоном формирати киселинско-базни комплекс који заправо представља молекул воде:



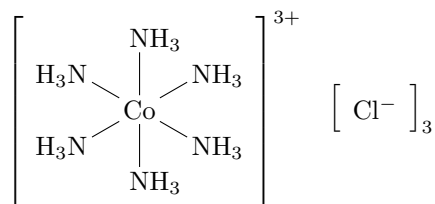
Задатак 1.11. Конструисати Луисов киселинско-базни комплекс који настаје у реакцији метил јодида (CH_3I) са диметилсулфоксидом ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$).

У овој реакцији настаје киселинско-базни комплекс који је једна од компоненти јодне соли:

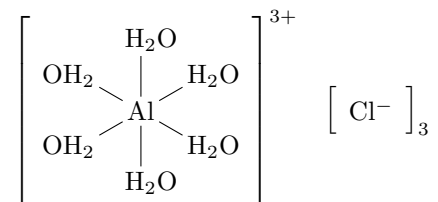


Сумпор у молекулу диметилсулфоксида има проширени октет (10 електрона) и формално наелектрисање једнако нули, али се понаша као Луисова база која реагује са метил катјоном формирајући киселинско-базни комплекс који је позитивно наелектрисан због позитивног формалног наелектрисања које се сада јавља на сумпору услед дељења свог слободног електронског пара.

Електронска структура координационих комплексних једињења се приближно може објаснити везивањем молекула уз помоћ слободних електронских парова (Луисових база) за централни атом који је обично метални катјон (Луисова киселина). Примери неких координационих комплексних једињења би били хексааминкобалт(III) хлорид:



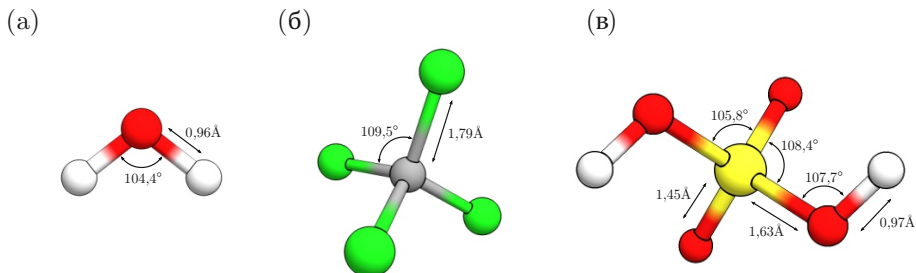
или хексаакваалуминијум(III) хлорид:



1.1.3. ОБЛИК МОЛЕКУЛА - ВСЕРП МОДЕЛ

До сада није било јасних смерница како предвидети облик и просторну организацију језгара и електрона у молекулима. Луисовим структурама се донекле може предвидети просторна организација језгара, везујућих и усамљених електронских парова. Међутим потребне су јасније смернице како би се дошло до физички исправне интерпретације облика молекула. У овом поглављу ће бити представљено како се Луисове структуре могу употребити да би се дошло до исправног облика молекула. Осим структурних формула молекули се често сликовито приказују уз помоћ „лоптица“ и „штапића“ (енгл. *ball and stick*), где „лоптице“ представљају положаје језгара а „штапићи“ хемијске везе које се формирају између језгара у равнотежним положајима. Неколико таквих молекула је приказано на слици ??.

Слика 1.4. Тродимензионалне молекулске структуре молекула воде - H_2O (а), угљентетрахлорида - CCl_4 (б) и сумпорне киселине H_2SO_4 (в). На структурама су назначене дужине веза и углови између неких веза.



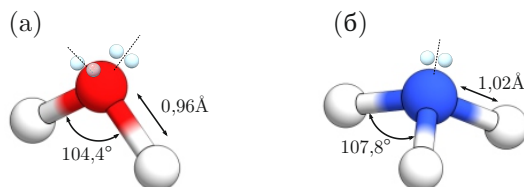
Поред геометријских параметара (дужина веза и углова између веза) приказаних на слици могуће је дефинисати и диједарске углове, односно углове између две равни дефинисане са по три језгра.

Када се молекули прикажу као на слици ?? обично се то односи на ону структуру која је најстабилнија за дати молекул. Најстабилнија значи да има најнижу потенцијалну енергију, односно погодан просторни распоред језгара и електрона (хемијских веза). *Просторни распоред* језгара и електрона је оно на чему ће бити дат акценат у овом поглављу.

На слици ?? су код молекула воде изостављени слободни електронски парови. Наиме, слободни електронски парови се обично не приказују код

оваких структура. На слици ?? су дати примери структура у којима су скицирани и положаји слободних електронских парова.

Слика 1.5. Тростандардна молекуларна структура молекула воде - H_2O (а) и амонијака - NH_3 (б) са назначеним положајима слободних електронских парова. На структурама су назначене дужине веза и углови између веза.



Како би се облик молекула могао успешно предвидети на Луисов модел треба додати још једно фундаментално правило а то је да се области у којима је повећана вероватноћа да се електрони пронађу (хемијске везе, слободни електронски парови) међусобно одбијају што је то више могуће. Због тога се овај модел на енглеском језику зове *Valence-Shell Electron-Pair Repulsion* (VSEPR). Распоред електрона а последично и распоред хемијских веза одређује релативни просторни распоред језгара, а то је оно што је подразумевамо под молекуларном геометријом. Корисно је увести и **стерни број** који представља збир броја атома/језгара везаних за централни/о атом/језгро и броја слободних електронских парова. До стерног броја за молекуле се лако може доћи из Луисове структуре. Уобичајено је да се молекуларне геометрије означавају као AX_nE_m где n представља број атома везаних за централни атом а m број слободних електронских парова.

Из досадашњих разматрања могуће је наслутити да постоји ограничен број геометрија које молекули могу заузети и оне су сумиране у табели ?? . Уочити да се приликом дефинисања назива геометријског облика у обзир не узимају слободни електронски парови већ само равнотежни положаји језгара у молекулу.

Korelacija sa point groups

Само за просте случајеве важи па на пример етен не може да објасни.

1.1.4. ОКСИДАЦИОНИ БРОЈЕВИ

Табела 1.1. Могући геометријски облици молекула према ВСЕРП моделу. Назначена је и AX_nE_m нотација као и назив одређеног геометријског облика који молекул може заузимати.

Стерни број	0	Број слободних електронских парова		
		1	2	3
2	 AX_2E_0 /линеарни Примери: CO_2 , $MgCl_2$			
3	 AX_3E_0 /тригонално-планарни Примери: CH_2O , SO_3	 AX_2E_1 /троугаони(савијени) Примери: O_3 , SO_2		
4	 AX_4E_0 /тетраедарски Примери: CH_4 , SO_4^{2-}	 AX_3E_1 /тригонално-пирамидални Примери: NH_3 , PCl_3	 AX_2E_2 /троугаони(савијени) Примери: H_2O , OF_2	
5	 AX_5E_0 /тригонално-бипирамидални Примери: PF_5 , $Fe(CO)_5$	 AX_4E_1 /тестераст Примери: SF_4 , IOF_3	 AX_3E_2 /Т-облика Примери: ClF_3 , $BrCl_3$	 AX_2E_3 /линеарни Примери: I_3^- , XeF_2
6	 AX_6E_0 /октаедарски Примери: SF_6 , $Mo(CO)_6$	 AX_5E_1 /квадратно-пирамидални Примери: ClF_5 , $XeOF_4$	 AX_4E_2 /квадратно-планарни Примери: XeF_4 , $PtCl_2^{2-}$	
7	 AX_7E_0 /пентагонално-бипирамидални Примери: IF_7 , ZrF_7^{2-}	 AX_6E_1 /пентагонално-пирамидални Примери: $XeOF_5^-$, IOF_5^{2-}	 AX_5E_2 /пентагонално-планарни Примери:	
8	 AX_6E_0 /квадратно-антипризматични Примери: IF_8^- , XeF_8^{2-}			