

Molekulák térszerkezete, másodrendű kölcsönhatások

(6. fejezet)

A molekulák térszerkezete a molekulákat alkotó atomok térbeli elrendeződését jelenti.

Mielőtt részletesebben elkezdenénk kivesézni, előtte érdemes lenne megismerkedni pár olyan fogalommal, amely elég jó alapot adhat a szerkezet kialakulásának megértésében. Ezeket a fogalmakat leegyszerűsítve és átfogalmazva írtam le úgy, sokszor a valóságtól némileg elrugaskodtam (hogy emelt szinten is könnyebben alkalmazható és érthető legyen). Amit dőlt betűvel és kisebb betűmérettel íródott az csupán érdekesség (ha elolvasod, nagyon jó vagy, de nem kell megtanulni, a szóbeli vizsgán meg kérlek ne is említsd, mert nem tananyag)

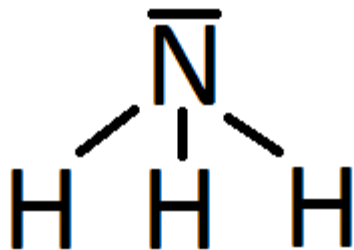
Oktett-szabály

Az oktett-szabály emelt szintű kémia érettségien nem tananyag (vagyis csak a lényege), azonban átnézése elkerülhetetlen annak érdekében, hogy közelebb kerüljünk a molekulák térszerkezetének megértésében.

Az oktett-szabály szerint a molekulákban az atomok úgy szeretnek kötést kialakítani, hogy körülöttük 8 elektron legyen, a hidrogén kivétel, ő kettőt szeretne. Ennek az az oka, hogy így érik el az atomok elektronszerkezetileg a nemesgázok szerkezetét, ami stabilitást biztosít számukra. Ez egy elég jó szabály, azonban hamar megdől, konkrétan a foszfortól már nem érvényes (P, S, Cl, etc.). A foszfor, és a nagyobb rendszámú nemfémes elemek több elektront is el tudnak viselni maguk körül. Ennek az az oka, hogy a foszfor vegyértékelektron szerkezete $3s^2 3p^3$, vagyis a harmadik héjon végződik. Az atom című fejezetben már beszéltünk róla, hogy a harmadik elektronhéjon már képes d alhéj is megnyílni, ezáltal a foszfor és az utána következő elemek mindegyikének lesz olyan alhéja, amit nem használ (foszfor esetében ez a 3d alhéj), de szükség esetén, ha kell, ha egy nála „erőszakosabb” atommal találkozik, akkor képes megnyitni.

Ennek értelmében az oktett-szabály a következő atomokra érvényesül, vagyis ezek az atomok a molekulákban mindig úgy próbálnak majd kötést kialakítani, hogy körülöttük a számukra nirvanát jelentő 8 elektron legyen: C, N, O, F, Si és H, de az ő esetében ez 2 elektron jelent, mert a He elektronszerkezetét szeretné megkaparintani.

Nézzünk egy példát hogyan is lehet ezt elképzelni, hogyan kell ezt leszámolni:



Az ammónia molekulájában mindegyik hidrogénnek van egy-egy kötő elektronpárja, így a hidrogének hozzáfértek a számukra szükséges 2-2 elektronhoz. A N atom esetében 3 kötő (ugyanis a kötő elektronpárt mind a két atomhoz hozzászámoljuk) és egy nem kötő elektronpár figyelhető meg. A nem kötő elektronpárt csak ahhoz az atomhoz számoljuk, akin van. Így a N atom $3 \cdot 2 + 2 = 8$ elektronnal rendelkezik,

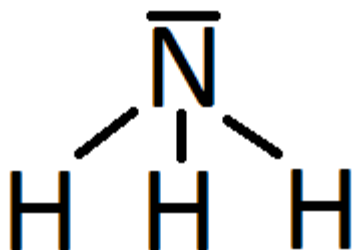
vagyis számára is biztosítva van az oktett-szabály.

„Vegyértékelektron-szabály”

A vegyértékelektron-szabály (én adtam neki ezt a nevet) szerint a molekulákban az atomok körül közvetlenül annyi elektron kell, hogy legyen, mint ahány vegyértékelektronja van az adott atomnak. Ez a szabály a legtöbb esetben teljesen jól használható, természetesen kivételek mindig vannak, de ettől jelen jegyzetben eltekintünk.

Ez a szabály azért fontos, mert ezáltal fogjuk tudni megállapítani, hogy a molekulákban az egyes atomokon van-e és ha igen, akkor mennyi nem kötő elektronpár van. Ennek ismeret elengedhetetlen a molekulászerkezet megszerkesztésében, ugyanis a központi atomon lévő nem kötő elektronpár(ok) alapvetően befolyásolják a molekulák térszerkezetét.

Nézzük ismét az ammónia esetét:



A hidrogénatomok egy vegyértékelektronnal rendelkeznek ($1s^1$), emiatt ők a kötés kialakításakor is ennyit szeretnének közvetlenül maguk körül tudni. Ez itt teljesül is, hiszen a kötésben lévő kötő elektronpárokat el kell felezni képzeletben és az egyiket az egyik atomnak, a másikat a másik atomnak adni. Mivel mindegyik hidrogénnek egy kovalens kötése van, ami $2/2=1$ elektront jelent közvetlenül maga körül, így

vegyérték-szabály terén rendben vannak. A N atom esetében 3 kötő elektron pár van, ami $6/2=3$ elektront jelent és egy csak hozzá tartozó nem kötő, ami plusz kettő, így a N atomnak összesen 5 elektronja van. A N vegyértékelektron szerkezete $2s^2 2p^3$, azaz öt elektront tartalmaz, ebből

következik, hogy a nitrogén atom is rendben van a vegyérték elektronok számának terén az ammónia molekulában, tehát mindenki boldog.

Felmerülhet a kérdés, hogy azokkal az atomokkal mi a helyzet, akikre nem érvényes az oktett-szabály. A vegyértékelektron-szabály ezeknél az atomoknál is játszik, ebből kifolyólag például a foszfor képes 5, a kén 6 a klór pedig 7 kötés kialakítására.

Mitől függ, hogy két atom között hány szoros kovalens kötés alakulhat ki?

Vannak olyan atomok, amelyeknek vegyértékelektron szerkezete gátolja, hogy relatíve sok kötést alakítsanak ki. Ilyenek az első és második periódus elemei. Ezeknek az elemeknek csak s illetve s és p alhéjuk van, míg a harmadik periódustól kezdve minden elemnek van d alhéja is. Emiatt az első két periódus elemeinek nem adott az a lehetőség, hogy egy esetlegesen üres d alhéjat használjanak kötés kialakítása céljából (hibridpályákat kialakítva). Ezek az atomok ebből következően viszonylag erélyesek a kötések kialakítása terén, ugyanis arra törekednek, hogy az oktett- és a vegyértékelektron-szabály is lehetőleg érvényesüljön rájuk és ezt csak kevés kötés kialakításával képesek megoldani. Ezek az atomok általában annyi kötést fognak kialakítani, ahány párosítatlan elektronjuk van (párosítani akarják a párosítatlan elektronjaikat, hogy elérjék a nemesgáz szerkezetet) A fenti megfontolás alapján a következő atomok a legtöbb esetben csak a következő számú kovalens kötés kialakítására képesek ugyanis :

- H és F csak egy darab kötés (egy darab egyszeres)
- O 2 db kötés (egy darab kétszeres vagy két darab egyszeres)
- N és 3 db kötés (egy darab háromszoros, vagy 3 db egyszeres vagy 1 db kétszeres és egy darab egyszeres)
- C és Si 4 db kötés (egyszeres-kétszeres-háromszoros kötések úgy, hogy négy legyen nekik összesen)

Szén esetében a 2s atompályán lévő egyik elektron képes a 2p üresen maradt atompályájára átugrani kialakítva ezzel hibrid pályákat. Ily módon a szénnél is érthető, hogy miért 4 kötést szeretne, mert a hibridizációja lévén 4 párosítatlan elektronja lesz.

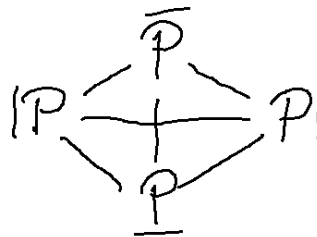
Akkor most maximálisan hányas kötés alakulhat ki két atom között? Annyi amennyit a legkevesebb kötést kialakító atom el tud viselni. Például oxigén és hidrogén között soha nem

lesz kétszeres kötés, mert a hidrogén csakis egy darab egyszeres kötésre képes, így oxigén és hidrogén mindig úgy fog egymással vegyülni, hogy két darab egyszeres kötést alakít ki az oxigén atom a hidrogénnel (lásd víz).

Másik példában, szén és nitrogén között kialakulhat egyszeres, kétszeres és háromszoros kötés is, lévén a nitrogénnek 3 kötés kell, a szénnek 4.

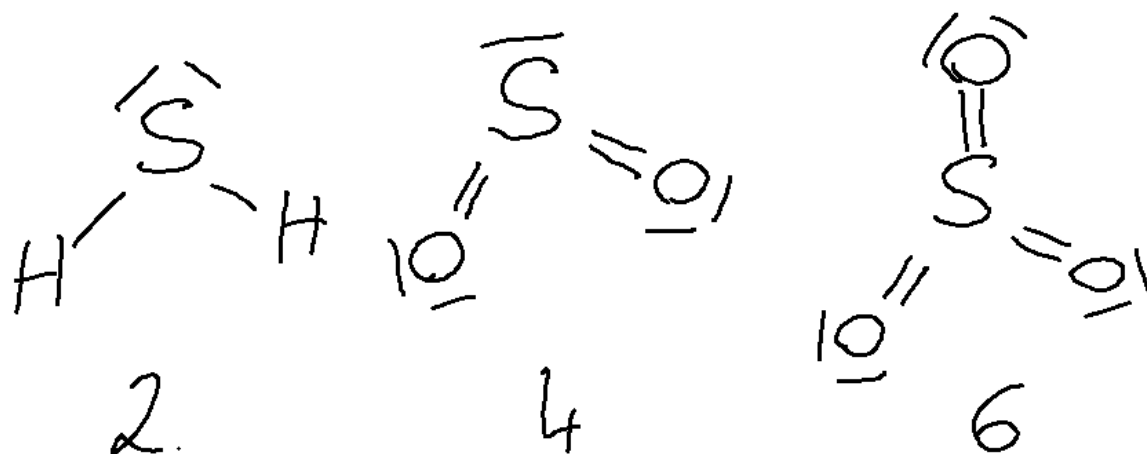
Érdemes megemlíteni, **hogy többszörös kovalens kötés általában akkor fog létrejönni két atom között, ha a kötésben résztvevő atomok közül legalább az egyik atomtörzse eléggé kicsi, ugyanakkor eléggé nagy töltésű** (pl: az atomnak nagy az EN értéke és viszonylag kicsi a mérete, O, N...). Ugyanis ekkor, elég nagy lesz az atom magtöltése ahhoz, hogy megtartsa a pi kötések (ne feledjük a pi kötések energetikailag kedvezőtlenebb helyzetben vannak).

Például a **kisebb méretű nitrogén atomok között háromszoros kovalens kötés is ki tud alakulni így halmaza N₂ molekulákból épül fel. Az alatta lévő foszfor azonban önmagával már nem tud még kétszeres kötést sem kialakítani, ezért molekulájában a foszfor atomok úgy tudják a stabilis nemesgáz szerkezetet elnyerni, ha három másik foszforral létesítenek szigma kötést, vagyis a fehérfoszfor P₄ molekulákból épül fel:**



Kovalens vegyérték

A kovalens vegyérték azt jelenti, hogy egy molekulában az adott atomnak hány darab kovalens kötése van (kisebb méretű atomok, pl.: N, O, H, F stb.. esetén a párosítatlan elektronok száma is befolyásolja, lásd előzőleg). Nézzük a kén-hidrogén, kén-dioxid és kénsav esetében a kén atom hány kovalens vegyértékkel rendelkezik:



Molekulák polaritása és térszerkezete

A molekula olyan semleges töltéssel rendelkező részecske, amely kettő vagy több atomból épül fel és az atomokat kovalens kötés tartja össze. Központi atomnak (jele: A) azt az atomot hívjuk, amelyik a legtöbb kovalens vegyértékkel rendelkezik a molekulában, vagyis akinek a legtöbb kötése van, a többi hozzá kapcsolódó atom neve ligandum (jele: X).

A molekulák térszerkezetét a **vegyértékelektron-pár taszítási elmélettel** lehet leírni. Az elmélet szerint a molekulában az atomok mindig úgy próbálnak elhelyezkedni, hogy a kötő és az esetleges nem kötő elektronpárok a térben minél távolabb kerüljenek egymástól, ugyanis ezek elektromosan taszítják egymást.

A fenti gondolatból adódóan a molekulák térszerkezetét alapvetően befolyásolja:

- **központi atomon lévő nem kötő elektronpárok száma**
- **ligandumok száma**
- **központi atom mérete**
- **központi atom és ligandum között hányas kötés van**

A **központi atomon lévő nem kötő elektronpárok száma** azért befolyásolja erősen a térszerkezetet, mert a **nem kötő elektronpár nagyobb térigényű, mint a kötő, így az torzítani fogja a szerkezetet, mert tőle a kötő elektronpárok nagyon távol szeretnének kerülni („lenyomja a kötéseket”).** A **ligandumok száma** mondhatni triviális (egyértelmű), más

ligandumszám más térbeli alak felöltését eredményezi. A központi atom mérete a kötésszöget fogja befolyásolni, minél nagyobb, annál kisebb a kötésszög. A kétszeres kötés felfogható úgy, mint egy nagyobb térigényű egyszeres kötés, emiatt, a picivel nagyobb térigény miatt a molekula szerkezetét ez is torzítani fogja.

A molekulákat polaritás szerint két csoportra oszthatjuk:

- apoláris molekulák
- poláris molekulák

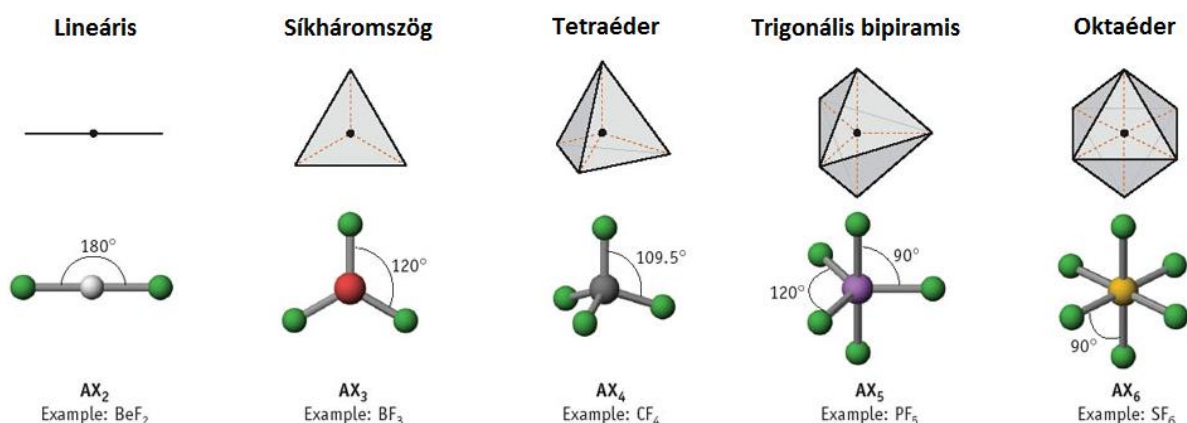
Apolárisak azok a molekulák, melyek töltéeloszlása szimmetrikus, azaz nem dipólusosak. Vigyázat a kötés és a molekula polaritását nem szabad keverni. A kovalens kötés polaritását csak két atom között értelmezzük, míg a **molekula polaritását az egész molekulára nézzük.** Legtöbb esetben az apoláris molekulák kötése polárisak (pl.: metán), azonban a kötés polaritások a szimmetrikus térszerkezet miatt kioltják egymást így a molekula végső soron apoláris lesz. Az apoláris molekulák szerkezete szimmetrikus. **Szimmetrikus molekulaszervezet a következő feltételek mellett alakulhat ki:**

- elemmolekulák (azaz azok a molekulák, amelyek azonos atomokból épülnek fel)
- 1-2 különböző atomból felépülő kivételes kétatomos molekula. Kivételes, mert ha két atomos és különböző atomból épül fel, akkor polárisnak kéne lennie, de bizonyos okok miatt (lásd szeretlen) a CO és NO apoláris (többi szeretlenből tanult ilyen jellegű molekula az poláris!!!)
- Többatomos molekulák esetén:
 - a központi atomon ne legyen nem kötő elektronpár, mert az torzít a nagyobb helyigénye miatt és
 - a ligandumok anyagi minősége megegyezzen (ugyanazok legyenek)

Most már érthető, hogy miért volt fontos átbeszélni az oktett- és vegyértékszabályt, ugyanis általuk meg fogjuk tudni állapítani, hogy az adott központi atom, az adott molekulában tartalmaz-e nem kötő elektronpárt.

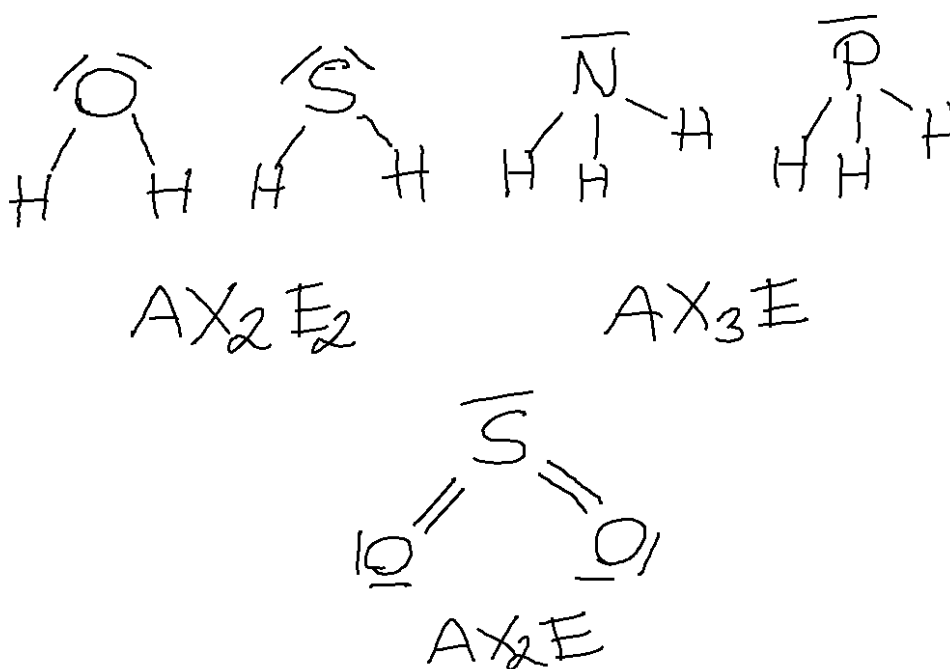
Apoláris molekulák a ligandumok számától függően a következő térbeli szerkezetet vehetik fel:

- 2 ligandum AX_2 : lineáris, kötésszög 180° pl.: szén-dioxid
- 3 ligandum AX_3 síkháromszög, kötésszög: 120° pl.: bór-triklorid és kén-trioxid
- 4 ligandum AX_4 tetraéder, kötésszög: $109,5^\circ$ pl.: metán, szén-tetraklorid
- 5 ligandum AX_5 trigonális bipiramis pl.: foszfor-pentaklorid (90° és 120°)
- 6 ligandum AX_6 oktaéder pl.: kén-hexafluorid (90°)



A poláris molekulák csoportját azok a molekulák képezik, amelyek töltéeloszlása nem szimmetrikus, azaz a molekulában vannak elektronban gazdagabb részek (ez a molekula parciálisan negatív része) és elektron szegényebb részek (ez a molekula parciálisan pozitív része). Ezeknek a molekuláknak a töltéeloszlása azért nem szimmetrikus, mert a szerkezetük sem az. Ebből adódóan az ilyen molekulák dipólusosak, szerkezetük a szimmetrikushoz képest torzult. Torzulást például a központi atomon lévő nem kötő elektronpár vagy a különböző anyagi minőségű ligandumok tudnak okozni. Néhány esete:

- AX_2E és AX_2E_2 ahol E a központi atomon lévő nem kötő elektronpárt jelenti. Az ilyen molekulák V alakot öltenek fel különböző kötésszöggel. Ilyen például a víz, kén-hidrogén, kén-dioxid.
- AX_3E háromszög alapú piramis, jó példa erre az ammónia molekulája



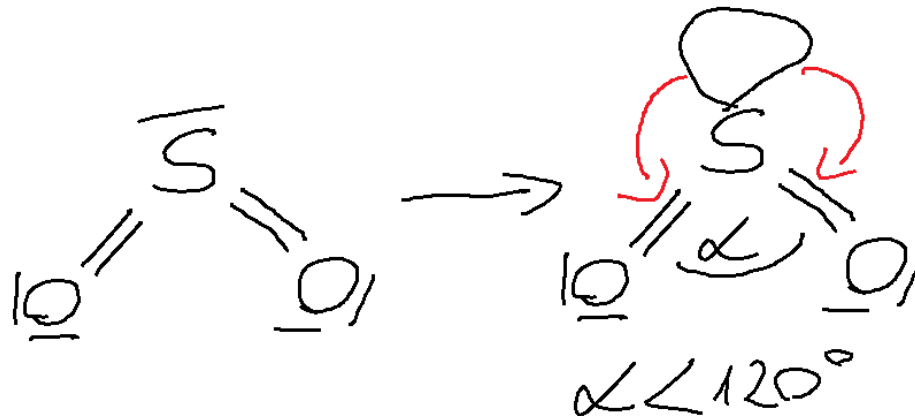
A nem szimmetrikus szerkezetek esetében is megadható konkrét kötésszög (nyilván nem szögmérővel mérik, hanem létezik erre olyan algoritmus, amivel ezt számítani lehet). **Itt azonban, azonos alakhoz az egyes molekulák esetén más és más kötésszög társul** (pl.: a víz és kén-hidrogén AX_2E_2 általános képlettel írható le, azaz mind a kettő olyan V alakú molekula, melyekben a központi atomhoz egyszeres kovalens kötéssel két ligandum kapcsolódik és emellett a központi atomon két nem kötő elektronpár is megtalálható), **ugyanis a kötésszög erőteljesen függ a központi atom méretétől.**

A nem szimmetrikus szerkezetek esetén ránézésre konkrét kötésszöget nem tudunk megadni, csupán annyit, hogy az adott alak esetén biztosan minél kisebb lesz a kötésszög értéke:

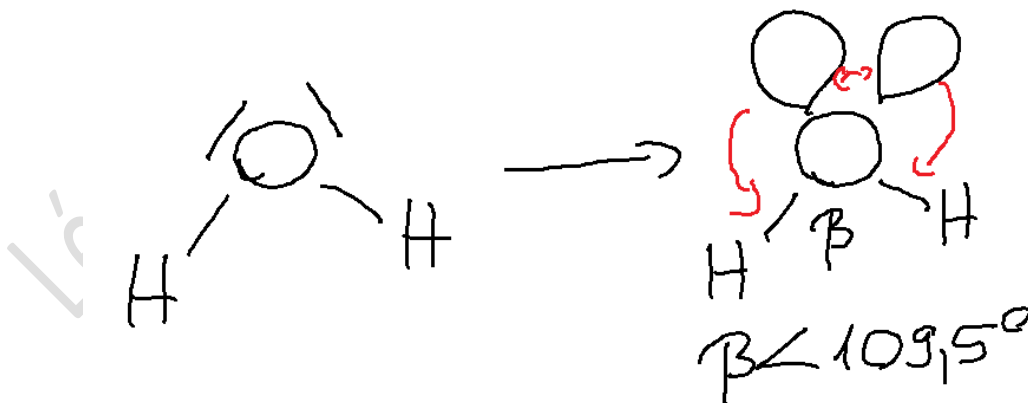
- AX_2E 120° -nál kisebb
- AX_2E_2 és AX_3E $109,5^\circ$ -nál kisebb

Az előbb leírt szögtartományok bemagolhatóak is, de érdemes őket megérteni. Nézzük meg a kén-dioxid (AX_2E) példáján. A kén-dioxid esetén a központi atomhoz két ligandum és egy nem kötő elektronpár kapcsolódik. Mivel a nem kötő elektronpár térigénye nagy és nincs két atomtörzs közé bezárva, ezért felfogható úgy mintha, egy ligandum lenne (nem az, mintha). Ily módon a kén-dioxid olyan, mintha 3 ligandumja lenne, vagyis olyan, mintha a nem kötő

elektronpárral a ligandumok síkháromszög alakzatot vennének fel. Ha síkháromszög lenne, akkor a kötésszög 120° lenne. Azonban a nem kötő elektronpár nem ligandum és tőle a kötések (kötő elektronpárok) némileg távolabb akarnak elhelyezkedni, vagyis a két oxigén közötti optimális 120° -os kötésszög kisebb lesz (kb.: 119° , olyan, mintha csuklana picit össze a molekula).



Ugyanez a helyzet a víznél is. A központi oxigénen 2 ligandum és két nem kötő elektronpár van, vagyis olyan mintha 4 ligandumja lenne az oxigénnek. Ha négy ligandumja lenne, tetraéder lenne $109,5^\circ$ -os kötésszöggel. Azonban nem négy ligandumja van, és a két nem kötő elektronpárról a kötő elektronpárok próbálnak távolabb elhelyezkedni, azaz az optimális $109,5^\circ$ -nál kisebb lesz a kötésszög (kb.: $104,5^\circ$).

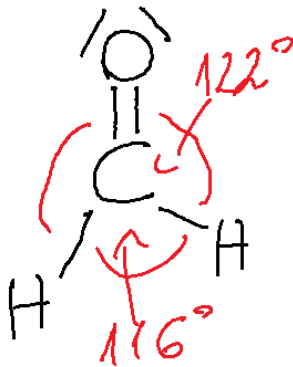


Ha a vizsgán nem szimmetrikus molekulák esetén konkrét kötésszöget kérdeznek, akkor használjuk a függvénytáblát.

Hogyan befolyásolja a központi atom mérete a kötésszöget?

Erre jó példa a víz és kén-hidrogén esete. A két molekula szerkezete AX_2E_2 -nek megfelelően V alakot vesz fel, azonban nem ugyanolyan V alakot, a víz nagyobb kötésszöggel rendelkezik (nyitottabb), mint a kén-hidrogén. Ennek az az oka, hogy a vízben lévő oxigén atom mérete kisebb, mint a kén-hidrogénben lévő kén mérete. A központi atom mérete tehát tényleg befolyásolja a molekula szerkezetét, minél nagyobb, annál kisebb a kötésszög.

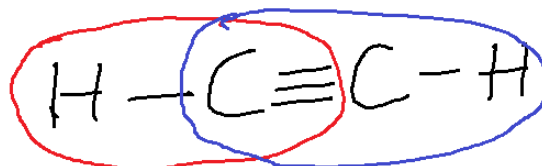
Mi a helyzet a formaldehiddel? (azaz többszörös kötés jelenléte az egyszerűk mellett hogyan befolyásol)



A formaldehid molekulájában lévő központi atom a szén nem tartalmaz nem kötő elektronpárt, azonban a molekula mégsem szimmetrikus síkháromszög alakot vesz fel, hanem egy picit torzított síkháromszöget. Ennek az az oka, hogy a szén-oxigén kettős kötés picit nagyobb térigényű, mint a szén-hidrogén egyszeres kötés (és ne feledjük, hogy a kétszeres kötéstől az egyszeres kötések a nagyobb térigény miatt picit távolabb helyezkednek el). Emiatt a H-C-H kötés kötésszöge kisebb, mint 120° , csupán 116° . A molekula poláris. Ez a példa jól mutatja, hogy a kettős kötés hogyan befolyásolja a molekula szerkezetét.

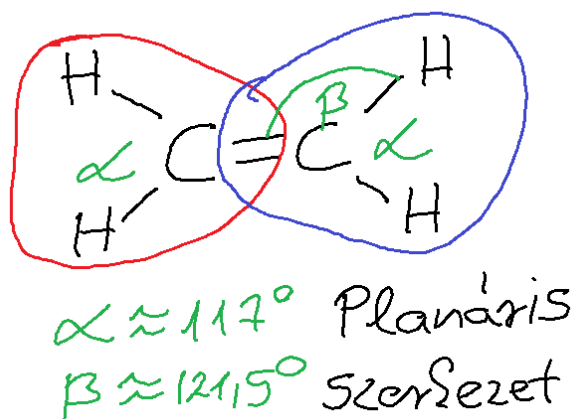
Több központi atomot tartalmazó molekulák

Ha a molekula több központi atomot tartalmaz, akkor minden egyes központi atom körül meg tudjuk vizsgálni a térbeli elrendeződést. Például az acetilén molekula mind a két szénatomja körül lineáris elrendeződés figyelhető meg, így a molekula is lineáris alakú lesz:



lineáris

Az etén molekulája esetében a szénatomok körül picit torzított síkháromszög (a kétszeres kötés torzít) elrendeződés figyelhető meg. Mivel a kétszeres kötés miatt a szén-szénkötés körüli rotáció gátolt (lásd szerves kémia), ezért az atomok mindegyike egy síkban lesz, azaz a molekula planáris szerkezetű:



Másodrendű kémiai kötések

A **másodrendű kémiai kötések** nem az atomok, hanem a **molekulák között fellépő kölcsönhatások**. Ezek lényegesen gyengébbek, mint az elsőrendű kötések.

Másodrendű kötések csoportosítása:

- **diszperziós kölcsönhatás**
- **dipólus–dipólus kölcsönhatás**
- **hidrogénkötés**

Diszperziós kölcsönhatás

A tapasztalat azt mutatja, hogy létezik egy olyan, elektronfelhők között ható erő is, ami független az elektromos töltéstől, azaz dipólusok jelenléte sem szükséges hozzá. Ezt a kölcsönhatást **diszperzió**nak nevezzük. **Apoláris molekulák halmazát** – az előző két kölcsönhatás távollétében – **kizárólag ez az erő tartja össze**. A diszperziós kölcsönhatás – nagyon leegyszerűsítve – abból adódik, hogy a molekulák „jobban érzik magukat” egy másik molekula elektronfelhőjének közelében, mint vákuumban.

Ez a **leggyengébb másodrendű kötés, kicsi hatótávolságú, és erőssége a részt vevő atomok méretének növekedésével nő**. Ennek bizonyítására jó példa a halogének forráspontjának a megvizsgálása. A kölcsönhatás **erőssége a molekulák térbeli alakjától is függ**. A benzol és a neopentán két hasonló moláris tömegű (78 és 72 g/mol) apoláris molekula, azonban forráspontjuk között körülbelül 70 °C különbség van. Ez azért van, mert a benzol lapos molekula, vagyis az indukált dipólusságból eredő elektrosztatikus vonzás nagyobb felületen érvényesül a molekulái között, mint a majdnem gömb alakú neopentán molekulái között.

Érdeemes tudni, hogy **diszperziós kölcsönhatás atomok között is létrejöhethet**. Gondoljunk a **nemesgázokra**. Ők elektronszerkezeti szempontból annyira stabilak, hogy atomos állapotban is léteznek, emiatt ők olyanok, mintha egyatomos molekulák lennének. Közöttük is diszperziós kölcsönhatás van.

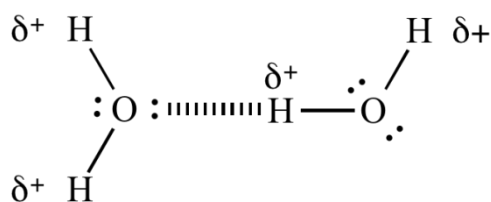
Dipólus-dipólus kölcsönhatás

Ez a kölcsönhatás az előzővel ellentétben **poláris molekulák között jön létre**, még hozzá olyan poláris molekulák között melyek nem képesek a hidrogénkötés kialakítására. Ezekben a molekulákban **külső behatás nélkül is található pozitív és negatív rész**. A kölcsönhatás pedig az **e részek közötti elektrosztatikus vonzerő**. A dipólus-dipólus kölcsönhatás **erősebb, mint a diszperziós**, mert a parciális töltések nagyobbak.

Hidrogénkötés

A hidrogénkötés **a legerősebb másodrendű kötés**. Ez csak bizonyos molekulák között alakulhat ki. Feltételei a következők:

- legyen a molekulában kis méretű, de nagy E_N értékű atom, ilyen a F, O, N
- Legyen a F, N, O atomokon nemkötő elektronpár
- legyen olyan hidrogén, amely kapcsolódik a F, N, O atomok valamelyikéhez



A kötés úgy alakul ki, hogy a **nagy elektronegativitású atomon lévő hidrogénatom magához vonzza a másik atom nemkötő elektronpárját**. Ennek az a magyarázata, hogy a

hidrogénatom parciálisan eléggé pozitív, mert a mérete kicsi (vagyis az egységnyi pozitív töltés, ami a protonjából ered, jóval kisebb felületen oszlik el, mint például egy alkáli fémnél), nem rendelkezik nemkötő elektronpárral, és a nagy elektronegativitású atom még azt az egyetlen elektronját is megpróbálja tőle elcsalni, amit beadott a kovalens kötésbe. Az ilyen hidrogén képes más nemkötő elektronpárokra hatni. A hidrogénkötés kötési energiája egy-két nagyságrenddel nagyobb a többi másodrendű kötéséhez képest. Ennek számos következménye van. Az ilyen másodrendű kötéssel rendelkező molekulák:

- **forrás- és olvadáspontja a moláris tömegéhez képest nagy,**
- **viszkozitása és felületi feszültsége nagyobb (természetesen csak folyadékok esetében vizsgáljuk ezeket),**
- **hőkapacitása nagyobb**