

TEORIE MOLEKULOVÝCH ORBITALŮ (MOLEKULY AH<sub>2</sub>, AH<sub>3</sub> AH<sub>4</sub>),

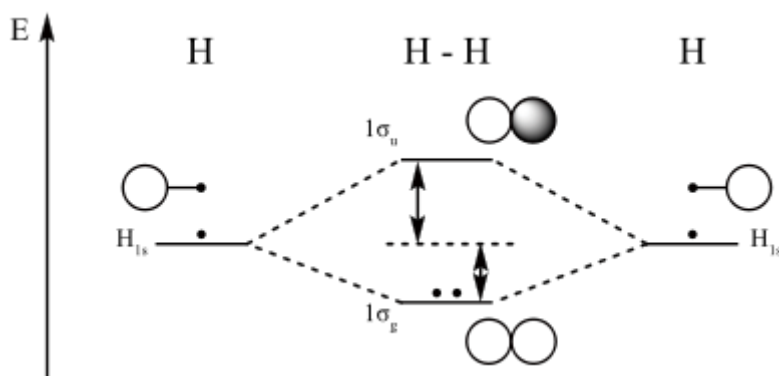
ÚVOD DO SYMETRIE (Řešení)

**Úkol č. 9.1 (Opakování – molekula H<sub>2</sub>)**

Načrtněte interakční diagram MO pro molekulu H<sub>2</sub> (bodová grupa  $D_{\infty h}$ ). Jaké MO vzniknou a jaký bude jejich počet? Doplňte příslušný počet elektronů, vypočtete řád vazby, doplňte symetrické nálepky vzniklých MO a naznačte prvky symetrie ( $E$ ,  $C_n$ ,  $\sigma$ , ...)

*Řešení:* Molekula vodíku má lineární geometrii a má tyto prvky symetrie:

Identitu  $E$ ,  $\infty$ -četnou nevlastní osu symetrie  $S_{\infty}$ ,  $\infty$ -četnou rotační osu symetrie  $C_{\infty}$  (atomy leží v této ose),  $\infty$  horizontálních rovin symetrie  $\infty\sigma_h$ , střed symetrie  $i$  a dvojčetnou osu symetrie  $C_2$  (kolmá na rovinu molekuly a prochází středem vazby H–H). Všechny biatomické molekuly tohoto typu mají stejnou symetrii: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ... ale také například CO<sub>2</sub>. Lineární molekuly, kterým chybí střed symetrie patří k bodové grupě  $C_{\infty v}$  (HF, CO, HCN,...).

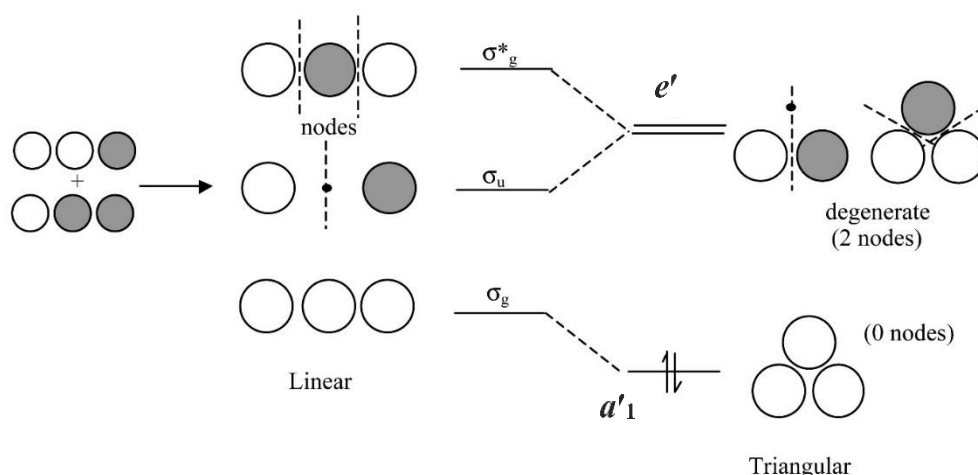


Ze dvou atomových orbitalů (AO) typu  $s$  vzniknou dva molekulové orbitály (MO), kdy v energii níže ležící je vazebný  $\sigma$  a je-li obsazen elektrony, molekulu stabilizuje. V energii výše ležící je  $\sigma^*$  orbital protivazebný a je-li obsazen elektrony, molekula je destabilizována. Symetrické nálepky  $g$  (gerade) a  $u$  (ungerade) umístíme dle toho, zda při operaci zrcadlení přes střed symetrie mění vlnová funkce (orbital) znaménko. Řád vazby pak spočítáme jako  $\frac{1}{2}$  (počet vazebných  $e^-$  – počet protivazebných  $e^-$ ). Pro naši molekulu je řád vazby roven jedné.

**Úkol č. 9.2 (Molekula H<sub>3</sub><sup>+</sup>)**

Uvažujme molekulu H<sub>3</sub><sup>+</sup>. Načrtněte dvě možné struktury (se symetrií  $D_{\infty h}$  a  $D_{3h}$ ) této molekuly, přičemž pro každou z nich nakreslete interakční diagram MO. Doplňte počet elektronů a oba diagramy porovnejte. Nápoděda: Diagram MO sestavte z fragmentových, kdy jeden fragment je tvořen H<sub>2</sub> a druhý H.

*Řešení:* První struktura může mít lineární geometrii ( $D_{\infty h}$ ), naproti tomu druhá může vytvořit cyklus se symetrií  $D_{3h}$ . V případě první molekuly jsou prvky symetrie totožné s molekulou H<sub>2</sub>, cyklická molekula má tyto některé prvky symetrie: Identita  $E$ , trojčetnou rotační osu symetrie  $C_3$  (kolmá na rovinu molekuly), tři vertikální roviny symetrie  $3\sigma_v$  a jednu rovinu horizontální  $\sigma_h$  (která leží v rovině molekuly). Pro úplnost jsou uvedeny v tabulkách charakterů.



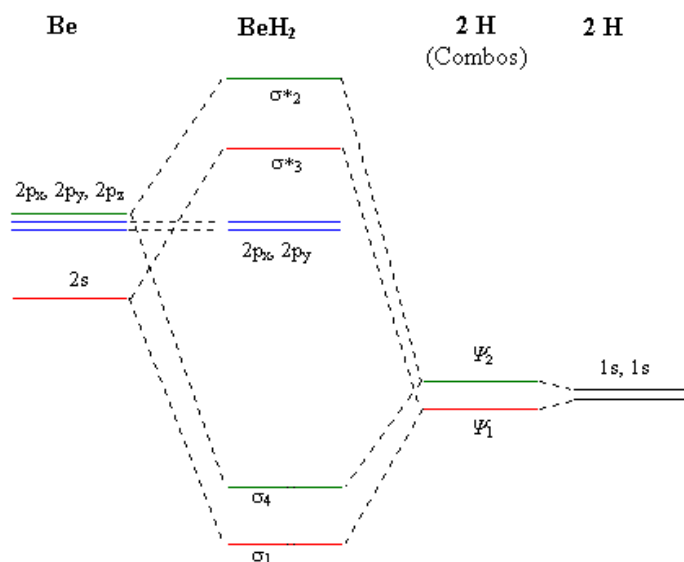
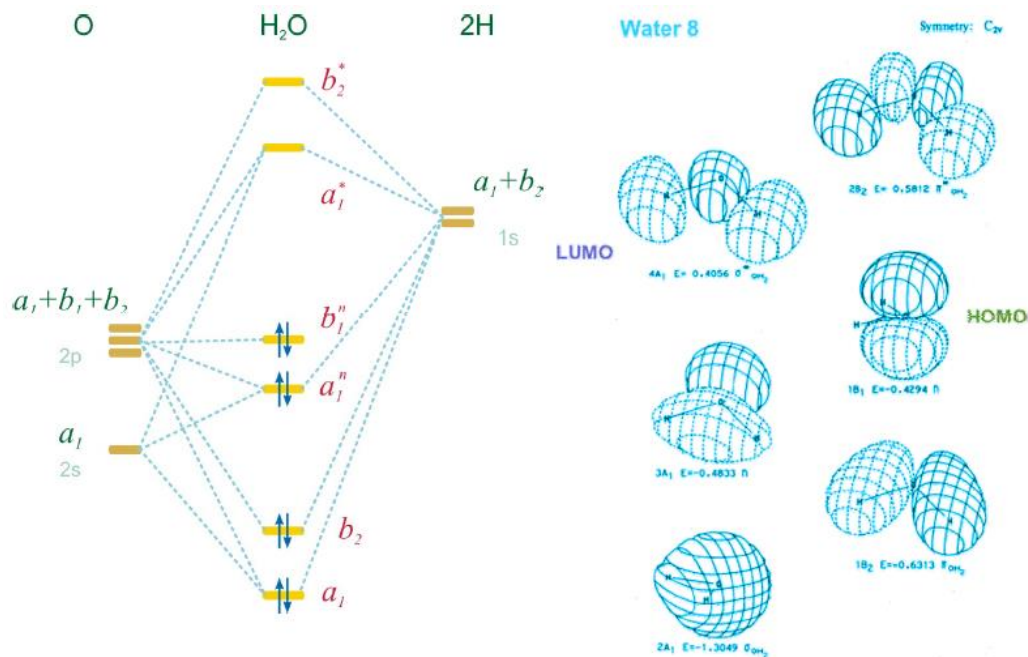
Zatímco u lineární molekuly se setkáváme se známými symetrickými nálepkami molekulových orbitalů, u cyklické molekuly je tomu trochu jinak. Písmena A, B (resp.  $a$ ,  $b$ ) představují takové orbitaly, které nejsou degenerované (jsou jednorozměrné), přičemž  $a$  je symetrická vůči rotaci o  $2\pi/n$  kolem hlavní osy  $C_n$ ,  $b$  je antisymetrická ( $e$  představuje dvourozměrnou reprezentaci, tj. dvojnou degeneraci,  $t$  trojnou ...). Indexy 1, 2 píšeme tehdy, je-li přítomna dvojčetná osa  $C_2$  kolmá na hlavní osu symetrie, kdy 1 znamená symetrii (2 antisymetrii) vůči operaci  $\hat{C}_2$ . Je-li přítomna horizontální rovina symetrie  $\sigma_h$ , přidáváme ještě ' (resp. ") , což znamená symetrii (resp. antisymetrii) vůči operaci  $\hat{\sigma}_h$ . Doplníme 2 elektrony (molekule chybí 1 elektron), přičemž začínáme od nejnižší ležícího v energii. Nižší ležící je právě ten, který má nejméně (resp. žádné) uzlových rovin.

### Úkol č. 9.3 (Molekuly typu $AH_2$ s rozdílnou symetrií)

O vodě se říká, že má dva ne vazebné elektronové páry, ale jak tomu je doopravdy? Nakreslete diagram MO vody  $H_2O$  ( $C_{2v}$ ) a hydridu berylnatého  $BeH_2$  ( $D_{\infty h}$ ) z fragmentových orbitalů, které jsou tvořeny fragmenty  $H_2$  a fragmentovými AO daného prvku. Doplněte počet elektronů, symetrické nálepky a obě molekuly porovnejte (energie MO, složení a případně reaktivita). Uveďte další příklady molekul odpovídající těmto bodovým grupám.

**Řešení:** V symetrii  $C_{2v}$  není přítomna žádná degenerace. Dvě dvouelektronové vazby nejsou ekvivalentní, stejně tak ne vazebné elektronové páry nejsou ekvivalentní. HOMO odpovídá čistě ne vazebnému elektronovému páru a je to právě tento, který vstupuje do interakcí s LUMO jiných molekul (jednoduše řečeno). Druhý elektronový pár není čistě ne vazebný, nicméně je zodpovědný za nelineární geometrii (vliv interakce MO uvnitř molekuly, nikoli „tlak“ volných elektronových párů, jak je často prezentováno).

Další molekuly se symetrií jako voda:  $CH_2$ ,  $H_2CO$ ,  $Z-C_2H_2Cl_2, \dots$

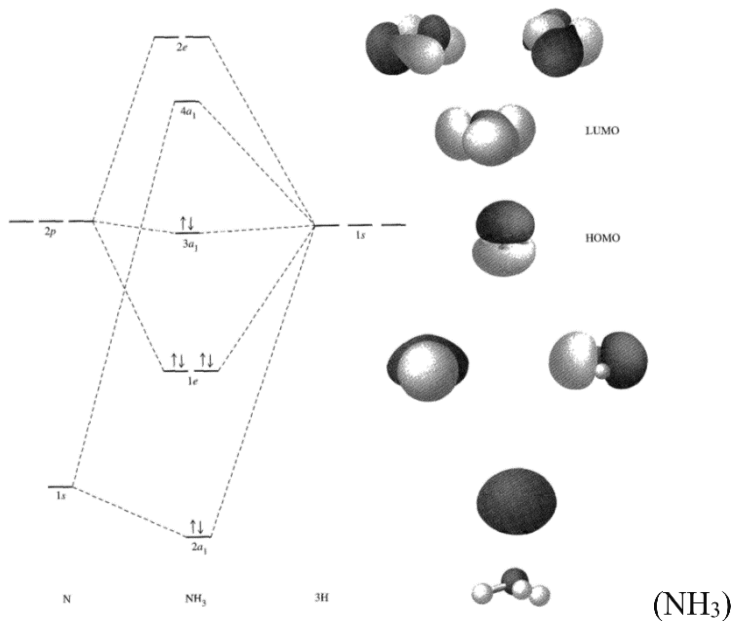
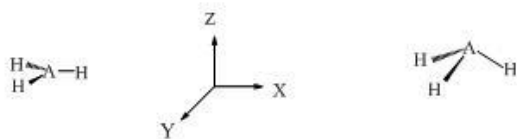
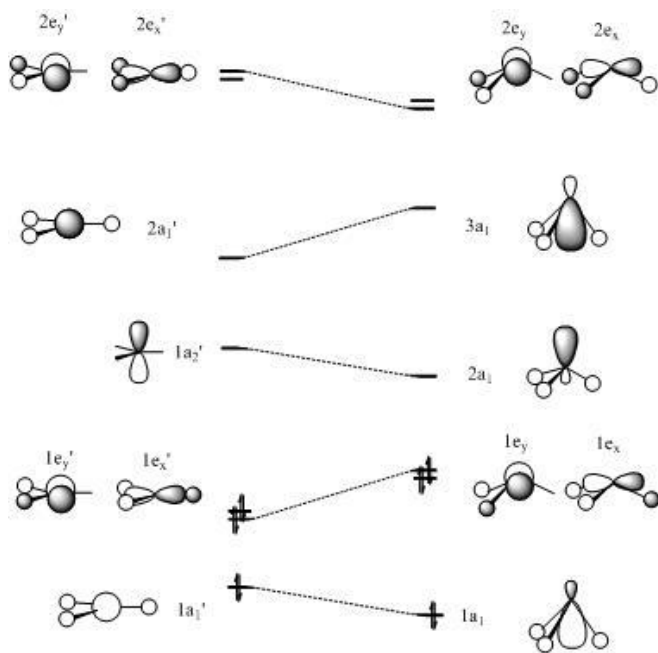


**Úkol č. 9.4 (Molekuly typu AH<sub>3</sub> s rozdílnou symetrií)**

Amoniak NH<sub>3</sub> je typickým příkladem molekuly se symetrií C<sub>3v</sub>. Naproti tomu hydrid boritý je krásným příkladem molekuly se symetrií D<sub>3h</sub>. Nakreslete diagramy MO pro obě molekuly, doplňte počty elektronů, symetrické nálepky a obě molekuly porovnejte (energie MO, složení a případně reaktivita). Nápověda: Využití fragmentových orbitalů H<sub>3</sub> a fragmentových AO daného p-prvku. Uveďte další příklady molekul odpovídající těmto bodovým grupám.

*Řešení:* Obdobná interpretace jako u vody. Je přítomna dvojnásobná degenerace.

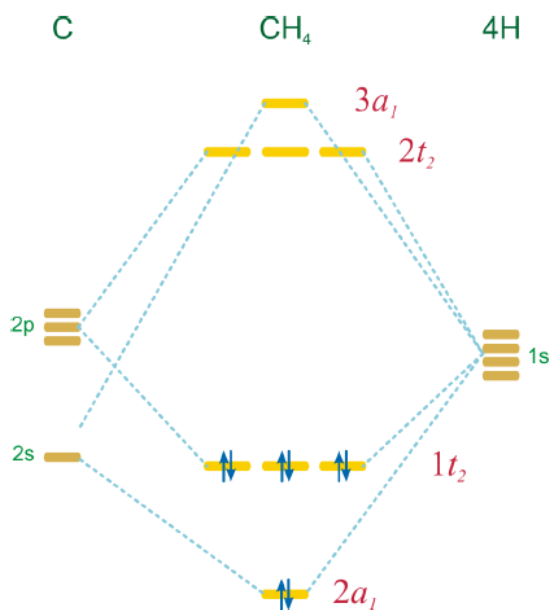
Další příklady: CH<sub>3</sub> (ovšem může být i planární), POCl<sub>3</sub>,...



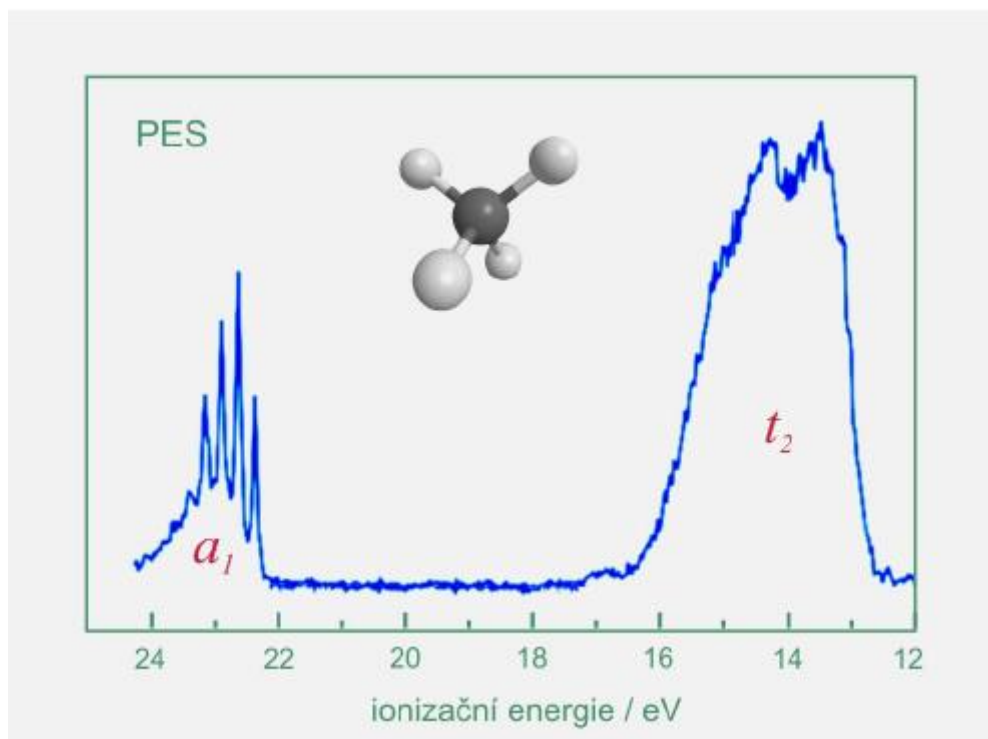
### Úkol č. 9.5 (AH<sub>4</sub> v symetrii T<sub>d</sub>)

Na střední škole jste se učili, že v molekule methanu CH<sub>4</sub> (bodová grupa T<sub>d</sub>) při hybridizaci dochází k energiovému sjednocení orbitalů a vznikají tzv. sp<sup>3</sup> hybridní orbitály. Nakreslete diagram MO pro tuto molekulu, doplňte počet elektronů a symetrické nálepky a rozhodněte, do jaké míry toto tvrzení koreluje s interpretací na základě diagramu MO.

Řešení:



V bodové grupě  $T_d$  je nejvýše možná trojná degenerace. Čtyři dvouelektronové vazby nejsou ekvivalentní (nejsou  $sp^3$  hybridní orbitály), což je v souladu s experimentem PES.



Tabulky charakterů

$C_{2v}$ ( $2mm$ )	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

$C_{3v}$ ( $3m$ )	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$			
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$	
$A_2$	1	1	-1	$R_z$		
$E$	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, 2xy)(xz, yz)$	

$D_{3h}$ ( $\bar{6}$ ) $m2$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$A'_1$	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$	
$A'_2$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2 - y^2, 2xy)$
$A''_1$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A''_2$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	$(xy, yz)$

$T_d$ ( $\bar{4}3m$ )	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	
$A_2$	1	1	1	-1	-1		
$E$	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2))$	
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$	$(xy, xz, yz)$