

# АЛГОРИТМ ПРЕДСКАЗАНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ ЧАСТИЦ: ПРИМЕНИМОСТЬ ДЛЯ ПОЛИИОДИД – ИОНОВ

Аликберова Л. Ю., Рукк Н. С.

(Россия, Москва)

*Определение типа гибридизации и геометрической формы полииодоидат–ионов по алгоритму, основанному на методе валентных связей, служит полезной учебной задачей для хорошо успевающих студентов, однако требует обязательного учета физико-химических данных рассматриваемых соединений.*

Внимание к изучению полииодидов (точнее, в соответствии с современной химической номенклатурой – полииодоидатов) не ослабевает в последние 15–20 лет. Это обусловлено в первую очередь тем, что присутствие полииодоидат–ионов обнаруживается в органических материалах, допированных иодом и обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью. Электрическая проводимость таких материалов включает эстафетный механизм передачи заряда в полииодоидатных цепочечных структурах.

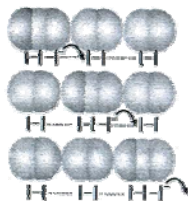


Рис.1

Три последовательные стадии для одной из возможных моделей переноса заряда вдоль полииодоидатной цепи (эффект «перемещения» иодид–иона связан с чередованием коротких и длинных связей). Умение определять геометрическую форму ионов, составляющих такие структуры, представляется весьма важным элементом подготовки будущих химиков.

Известный алгоритм предсказания геометрической формы частиц  $AB_x$  (молекул, сложных ионов) по типу гибридизации атомных орбиталей (АО) условного иона (центрального атома в

определенной степени окисления) широко применяется в вузовском курсе общей и неорганической химии. Этот алгоритм включает этапы:

- Определение центрального атома и его степени окисления.
- Составление электронной формулы условного иона (центрального атома).
- Изображение схемы квантовых ячеек условного иона (центрального атома).
- Определение числа сигма – связей.
- Установление типа гибридизации АО и геометрической формы частицы.

Однако этот алгоритм встречается с рядом трудностей в случае несимметричного распределения степеней окисления центрального и периферических атомов в случае таких объектов как оксид–сульфид углерода, фосфористая и фосфорноватистая кислоты, гипофосфит– и фосфит–ионы и других. Для достижения однозначных результатов приходится дополнительно привлекать экспериментально полученные сведения о физических свойствах химических объектов.

Полиiodoидат–ионы, фигурирующие в курсе неорганической химии, могут включать как нечетное число атомов иода (однозарядные  $I_3^-$ ,  $I_5^-$ ,  $I_7^-$ ,  $I_9^-$ ) так и четное ( $I_4^{2-}$ ,  $I_8^{2-}$ ,  $I_{16}^{4-}$  и другие) [1].

Для диiodoидат(I)–иона  $[I(I)_2]^-$  применение алгоритма предсказания геометрической формы дает  $sp^3d$ –гибридизацию АО центрального атома иода с тремя неподеленными парами электронов в экваториальном положении и аксиальным расположением связывающих электронных пар (линейная форма иона). Именно такое строение иона подтверждается экспериментальными данными (рис. 1).

В случае бис(диiodo)идат(–I)–иона  $[I(I_2)_2]^-$  имеет место образование V-образной частицы (например для  $Me_4NI_5$ ) как на рисунке 2.

Сетчатая структура  $Et_4NI_7$  включает ионы  $I_3^-$  и молекулы  $I_2$ . Особое место занимает структура аниона в  $Me_4NI_9$ , это дискретные частицы с конфигурацией «закрученного T», которые

могут рассматриваться как система частиц  $\Gamma$  и  $4I_2$  или  $I_3^-$  и  $3I_2$  (рис. 4).

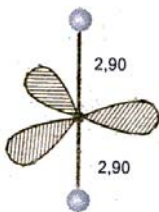


Рис. 2

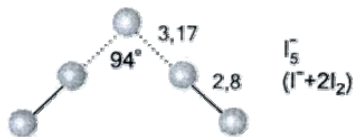


Рис. 3

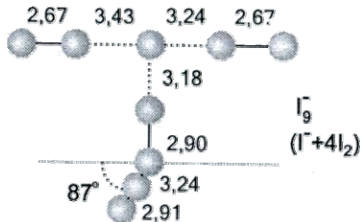
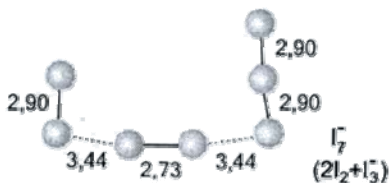


Рис. 4

Рис. 5

Известно, что ион  $I_4^{2-}$  линейный, а структура Z-образного centrosимметричного аниона в  $Cs_2I_8$  – это система двух ионов  $I_3^-$  и молекулы  $I_2$  (рис. 5). Ион аналогичного состава  $I_8^{2-}$  в октаоиде метилтетразаадамантиана также Z-образный, но более растянутый. Еще более сложное строение характерно для ионов  $I_{16}^{4-}$  и особенно  $I_{18}^{4-}$  (последний образует двойную спираль с мостиковыми фрагментами  $I_2$ ) [2].

Выполнение индивидуальных заданий для самостоятельной работы (выдаются хорошо успевающим студентам) на применение алгоритма определения типа гибридизации требует разбиения рассматриваемых частиц на фрагменты при обязательном учете спектральных сведений (длина связи). Индивидуальные задания для самостоятельной работы студентов таковы:

- Определить тип гибридизации и геометрическую форму изолированного полииодоидат-иона.

- Установить, как изменяется геометрическая форма полиiodных катионов или анионов при изменении их заряда на противоположный.

Эти задания представляются полезными в методическом отношении, хотя ни одна из существующих моделей связи пока не предсказывает с достаточной точностью межатомные расстояния и валентные углы, наблюдаемые в кристаллических полигалогенидах.

**Список литературы:**

1. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the elements. Pergamon Press, 1998.
2. Horn C.J., Blake A.J. и др. Chem.Commun., 2003. С. 1488–1489.

**MOLECULAR GEOMETRY PREDICTION  
ALGORITHM: SUPPLYING FOR POLYIODIDES**

**Alikberova L. Yu., Rookk N. S.**

(Russia, Moscow)

*Determinations of hybridization and geometry for polyiodides by valent-bond method algorithm is the useful exercise for students, but they has take in account the physical and chemical properties.*