

Wadeova pravidla – určování tvaru klastrů v několika jednoduchých krocích

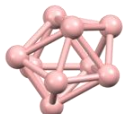
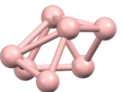
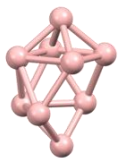
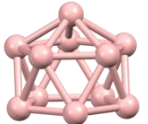
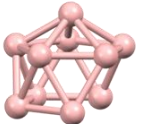
V letošní anorganické sekci Chemické olympiády se potkáte se situacemi, kdy po vás budeme chtít, abyste určili tvar klastru na základě jeho sumárního vzorce¹. Může to znít jako náročný úkol, ale pokud se budete držet několika pouček, známých jako Wadeova pravidla, měli byste to zvládnout. Daná pravidla jsou shrnutá níže, společně s ukázkou jejich aplikace na několika příkladech.

Wadeova pravidla:

1. Určete celkový počet valenčních elektronů daného klastru.
2. Určete, kolik elektronů je vázáno v *exo* vazbách, a nejsou tudíž dostupné pro *endo* vazebnou strukturu. *Exo* vazby jsou klasické dvoustředové dvouelektronové vazby, a každý vrchol klastru nese maximálně jednu *exo* vazbu (např. B-H vazbu, C-H vazbu). Občas se můžete potkat také s *exo* elektronovými páry (např. u klastrů fosforu). Obecně se dá říci, že každý vrchol klastru má dva elektrony nějakým způsobem uvázané v *exo* vazbě a nedostupné pro další výpočty (buď jsou uvázané v reálné vazbě, nebo v elektronovém páru).
3. Spočítejte počet *endo*/skeletálních elektronů dostupných pro klastrové vázání tak, že odečtete *exo* elektrony od celkového počtu valenčních e^- . Vydělte toto číslo dvěma, abyste získali počet *endo* elektronových párů.
4. Určete, od kterého deltaedru je klastr odvozen. Klastř s n elektronovými skeletálními páry bude mít strukturu odvozenou od deltaedru s $n-1$ vrcholy.
5. Porovnejte počet reálných vrcholů klastru s počtem vrcholů jeho vzorového deltaedru. Pokud je tento počet stejný, jde o *closo* klastř. Pokud má klastř o vrchol méně než deltaedr, jde o *nido* klastř. Pokud má klastř o dva vrcholy méně než deltaedr, jde o *arachno* klastř.
6. Z tabulky, kterou naleznete přiloženou k relevantním úlohám, můžete odvodit, jaký tvar bude daný klastř mít (počet vrcholů vs *closo*/*nido*/*arachno* dělení).
Obecné pravidlo při zkoumání *nido* a *arachno* struktur je následující. *Nido* klastry vytvoříte tak, že z rodičovského deltaedru odeberete vrchol s nejvíce spoji k ostatním vrcholům, nebo případně vrchol nejvíce symetricky propojený s ostatními vrcholy (např. v *nido* trigonální bipyramidě chybí vrchol nikoliv ze základny, ale ze „špičky“). Toto konkrétní pravidlo je méně spolehlivé než předchozí kroky Wadeových pravidel, proto se jím nebudeme zabývat dále. *Arachno* klastry z *nido* klastrů vytvoříte tím, že kromě nejvíce propojeného vrcholu odeberete vrchol, který by s prvním odebraným vrcholem sousedil.

Tabulka:

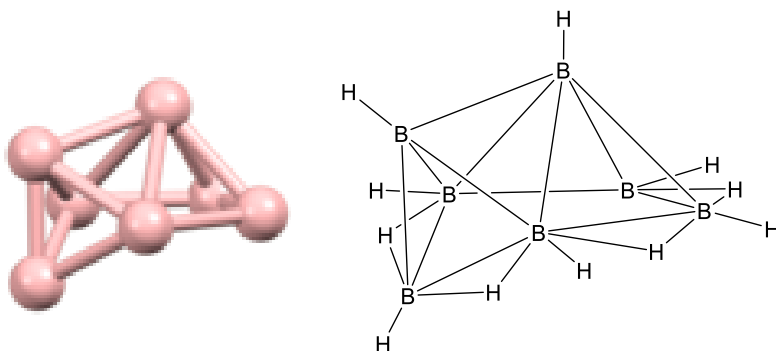
¹ Povšimněte si, že určit tvar klastru a nakreslit tvar klastru jsou dvě různá zadání. Při určování stačí klastř popsat slovně, např. jako *closo*-oktaedr s terminálními *exo* vodíky na každém vrcholu.

	<i>closo</i>	<i>nido</i>	<i>arachno</i>	Názvy ideálních delatedrů
4				<i>Tetraedr</i>
5				<i>Trigonální bipyramida</i>
6				<i>Oktaedr</i>
7				<i>Pentagonální bipyramida</i>
8				<i>Dodekaedr</i>
9				<i>Tříkrát očepičkovaný trojboký hranol (tricapped trigonal prism)</i>
10				<i>Dvakrát očepičkované čtvercové antiprisma (bicapped square antiprism)</i>
11				<i>Oktadekaedr</i>
12				<i>Ikosaedr</i>

Praktické ukázky

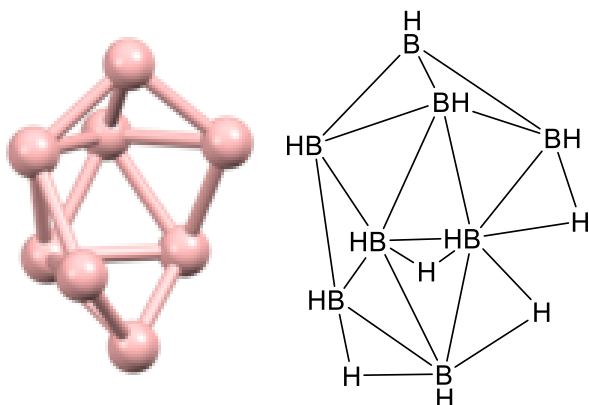
a) Určete tvar klastru $[B_7H_{11}]$.

1. Tento klástr má $7 \times 3 + 11 \times 1 = 32$ valenčních elektronů.
2. Tento klástr má také sedm vrcholů (atomů boru). Na každém z nich je jedna kovalentní exo B-H vazba, ve kterých je tedy celkem uschováno $7 \times 2 = 14$ elektronů.
3. $32 - 14 = 18$ elektronů pro skeletální vazby. Tím pádem je dostupných $18/2 = 9$ el. párů.
4. 9 elektronových párů znamená, že tento klástr byl odvozen od deltaedru s $9 - 1 = 8$ vrcholy.
5. Počet reálných vrcholů klastru je 7, počet vrcholů jeho rodičovského deltaedru je 8. Jde tedy o *nido* klástr.
6. Tvar z tabulky je uveden bez vodíků. Obecně u boranových klastrů bychom každý vrchol nakreslili jakožto BH vrchol, a přebývající vodíky kreslíme jakožto spojující vodíky sdílené mezi dvěma atomy boru. Tyto spojující vodíky jsou většinou vázané na atomy poblíž vakantních míst ve struktuře (prostoru kde je více místa). Na jejich pozici nám ale tolik záležet nebude. Tvar (z tabulky i tak, jak bychom ho nakreslili do vzorové odpovědi):



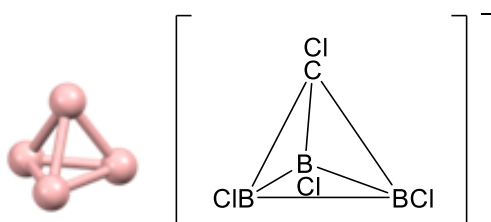
b) Určete tvar klastru $[B_8H_{12}]^{2-}$

1. Tento klástr má $8 \times 3 + 12 \times 1 + 2 = 38$ valenčních elektronů.
2. Tento klástr má také osm vrcholů (atomů boru). Na každém z nich je jedna kovalentní exo B-H vazba, ve kterých je tedy celkem uschováno $8 \times 2 = 16$ elektronů.
3. $38 - 16 = 22$ elektronů pro skeletální vazby. Tím pádem je dostupných $22/2 = 11$ el. párů.
4. 11 elektronových párů znamená, že tento klástr byl odvozen od deltaedru s $11 - 1 = 10$ vrcholy.
5. Počet reálných vrcholů klastru je 8, počet vrcholů jeho rodičovského deltaedru je 10. Jde tedy o *arachno* klástr.
6. Tvar z tabulky a formálně nakreslený klástr:



c) Určete tvar klastru $[\text{CB}_3\text{Cl}_4]^-$.

1. Tento klástr má $3 \times 3 + 4$ (uhlík) + 4×1 (chlor, stejně jako vodík, poskytne jeden elektron do *exo* vazby) + 1 (náboj) = 18 valenčních elektronů.
2. Tento klástr má také čtyři vrcholy (tři atomy boru a jeden uhlík). Na každém z nich je jedna kovalentní *exo* B-Cl vazba nebo C-Cl vazba, ve kterých je tedy celkem uschováno $4 \times 2 = 8$ elektronů.
3. $18 - 8 = 10$ elektronů pro skeletální vazby. Tím pádem je dostupných $10/2 = 5$ el. párů.
4. 5 elektronových párů znamená, že tento klástr byl odvozen od deltaedru s $5 - 1 = 4$ vrcholy.
5. Počet reálných vrcholů klastru je 4, počet vrcholů jeho rodičovského deltaedru jsou 4. Jde tedy o *closo* klástr.
6. Tvar z tabulky a korektně zakreslený tvar:



d) Určete jaký je sumární vzorec boranového klastru, který je *closo* struktura se sedmi vrcholy.

Řešení: Postupujeme tentokrát zpětným směrem, od struktury k počtu elektronů. Víme, že *closo* klástr se 7 vrcholy bude mít sedm atomů boru (na každém vrcholu jeden). Také víme, že takový klástr má $7 + 1 = 8$ elektronových párů / 16 elektronů dostupných pro skeletální vazby. Předpokládáme, že každý vrchol má na sobě jeden *exo* vodík, tím pádem jenom z těchto vrcholů bychom předpokládali 7×3 (bor) + 7×1 (vodík) - 7×2 (*exo* vazby) = 14 elektronů. Tím pádem, abychom dosáhli 16 elektronů, očekávali bychom náboj -2. Tím pádem celkový sumární vzorec je $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$.

Poznámka: Namísto negativního náboje můžeme také navrhnout, že elektrony navíc pochází z endo vodíků, které jsou součástí struktury. Tím pádem můžeme říct, že $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ a $[\text{B}_7\text{H}_9]$ jsou také closo sedmivrcholové klastry. Všechny tyto vzorce odpovídají našemu zadání.