

## ГИПЕРВАЛЕНТНОСТЬ HV-1 - СТРОЕНИЕ ОКСИДА СЕРЫ (VI)

Елисеев С.Ю.

syeliseyev@yandex.ru

УО «Белорусский государственный  
педагогический университет имени Максима Танка»,  
Минск (Республика Беларусь)

## HYPERVALENCE HV-1 – THE STRUCTURE OF SULFUR OXIDE(VI)

S. Yu. Yeliseyev

syeliseyev@yandex.ru

Belarusian State Pedagogical University  
named after Maxim Tank  
Minsk (Republik of Belarus)

**Аннотация.** Рассмотрена возможность применения варианта метода молекулярных орбиталей – теории гипервалентных связей (ГВС) для строения оксида серы (VI), нарушающего правило октета.

**Abstract.** The possibility of using a variant of the method of molecular orbitals - the theory of hypervalent bonds (GWS) for the structure of sulfur oxide (VI) violating the octet rule is considered.

**Ключевые слова:** серный ангидрид, многоцентровая связь, метод молекулярных орбиталей, гипервалентные связи, связывающие, разрыхляющие, несвязывающие орбитали, правило октета, порядок связи.

**Keywords:** sulfuric anhydride, multicenter bond, molecular orbital method, hypervalent bonds, binding, loosening, non-binding orbitals, octet rule, bond order.

Исследование вещества предполагает выяснение не только его состава, но и характер взаимодействия атомов друг с другом. В настоящее время рассматривают такие типы химического взаимодействия: ковалентное, ионное, металлическое [1, с.42]. Это связано с различным характером распределения электронной плотности в системах взаимодействующих атомов. Но все они в значительной мере используют основные понятия ковалентной связи.

Ковалентная связь может быть описана различными методами. При этом атомы объединяют свои неспаренные электроны или неподеленные электронные пары и свободные орбитали. Система из связанных друг с другом атомов понижает свою потенциальную энергию, по сравнению с двумя (несколькими) разрозненными атомами. Наиболее нагляден - метод валентных связей (МВС).

Огромное число соединений образовано атомами, которые при образовании молекул удовлетворяют свою потребность в максимально возможном достижении 8 электронной валентной оболочки – правило октета, подобной электронной конфигурации ближайшего благородного газа [2, 1т., с.108-109]. Однако существует достаточно большое количество соединений, когда вокруг одного из атомов соединения может находиться больше, чем 8 электронов (т.е. происходит нарушение так называемого правила октета). Часто это относится к *p*-элементам 15-18 групп Периодической системы, что вызывает затруднения в описании структуры подобных соединений.

МВС, наглядный и достаточно простой способ описания химической связи, но не всегда верно и полно описывает физические и химические свойства некоторых соединений – например, кислорода, ионов молекулярного водорода, фторидов ксенона и др.

Другим способом описания ковалентной связи является метод молекулярных орбиталей (ММО). И в этом методе сохраняется основной принцип ковалентности – обобществление электронов [2, 1т. с. 153]. Достоинство этого метода в том, что он более приспособлен к рассмотрению делокализации электронов между несколькими атомами. Необходимо отметить, что многоцентровая делокализация электронов рассматривается и в МВС («Теория резонанса») [2, 1т. с. 130, 3].

МВС и ММО, возникнув практически одновременно, не противоречат друг другу. Однако, ММО продемонстрировал большие возможности определения структуры молекул. Но, при этом он более сложный и менее наглядный. Тем не менее, его основы входят в курс химии любого ВУЗа.

Необходимо сделать дальнейший шаг вперед и несколько углубить изложение теории ММО (точнее, его модификации ЛКАО – линейной комбинации атомных орбиталей), что сделает возможным более четкого понимания строения, а соответственно и свойств, огромного числа соединений. Для этого необходимо ввести понятие *гипервалентных связей* (ГВС).

При рассмотрении строения молекулы методом ГВС используются все положения ММО, частью которого он является. Метод ГВС можно рассматривать [3, 4 с. 51, 5 с. 133], когда разность электроотрицательности центрального атома А и атомов В (лигандов) значительна.

Чаще всего рассматривают трехцентровые связи:

- гипервалентные (HV) трехцентровые четырехэлектронные связи (*орбитальнодефицитные электроноизбыточные соединения*) ( $3с-4е$ ), в каждой

из которых электронная пара, находящаяся на  $p$ - или  $s$ -орбитали центрального атома (А), взаимодействует с двумя валентными орбиталями двух атомов ( $L_1, L_2$ ), имеющими по неспаренному электрону. При этом образуются трехцентровые  $\sigma$ - или  $\pi$ -связывающая и  $\sigma^*$ - или  $\pi^*$ -разрыхляющая МО, а также  $\sigma$ - или  $\pi$ -несвязывающая МО, локализованная на концевых атомах-(лигандах) (это обязательно атомы с большей электроотрицательностью). Электроны заняты связывающей орбиталью, и несвязывающая МО. Разрыхляющая МО свободна. И в этом случае наблюдается общий выигрыш в энергетическом состоянии системы из трех атомов [4, с.54, 5 с. 103, с.129];

В зависимости от того  $p$ - или  $s$ -орбиталь центрального атома участвует в образовании гипервалентной связи, различают гипервалентные-1 - HV-1 ( $\text{XF}_4$ ,  $\text{XF}_6$  и т.п.) и гипервалентные-2 - HV-2 ( $\text{IF}_7$ ,  $\text{SF}_6$  и т.п.) связи соответственно. В HV-2 участие  $ns$ -орбиталей центрального атома А в высшей степени окисления обеспечивает наиболее симметричную геометрию молекулы [5, с.132].

Приведенные сведения могут помочь рассмотреть строение четырехатомной молекулы  $\text{SO}_3$ , вызывающей определенную сложность в понимании ее строения [2, т.1 с.613]. Одна из проблем - локализация вокруг атома серы более 8 электронов (шесть электронов атома серы и по два электрона трех атомов кислорода - 12 электронов), т.е. нарушение правила октета.

Известно, что молекула  $\text{SO}_3$  имеет симметричную плоскую треугольную структуру с малой длиной связи S-O атома серы с каждым из атомов кислорода (1,43А) [6, т.2, с.399]. Правда, в твердом состоянии имеет различные модификации.

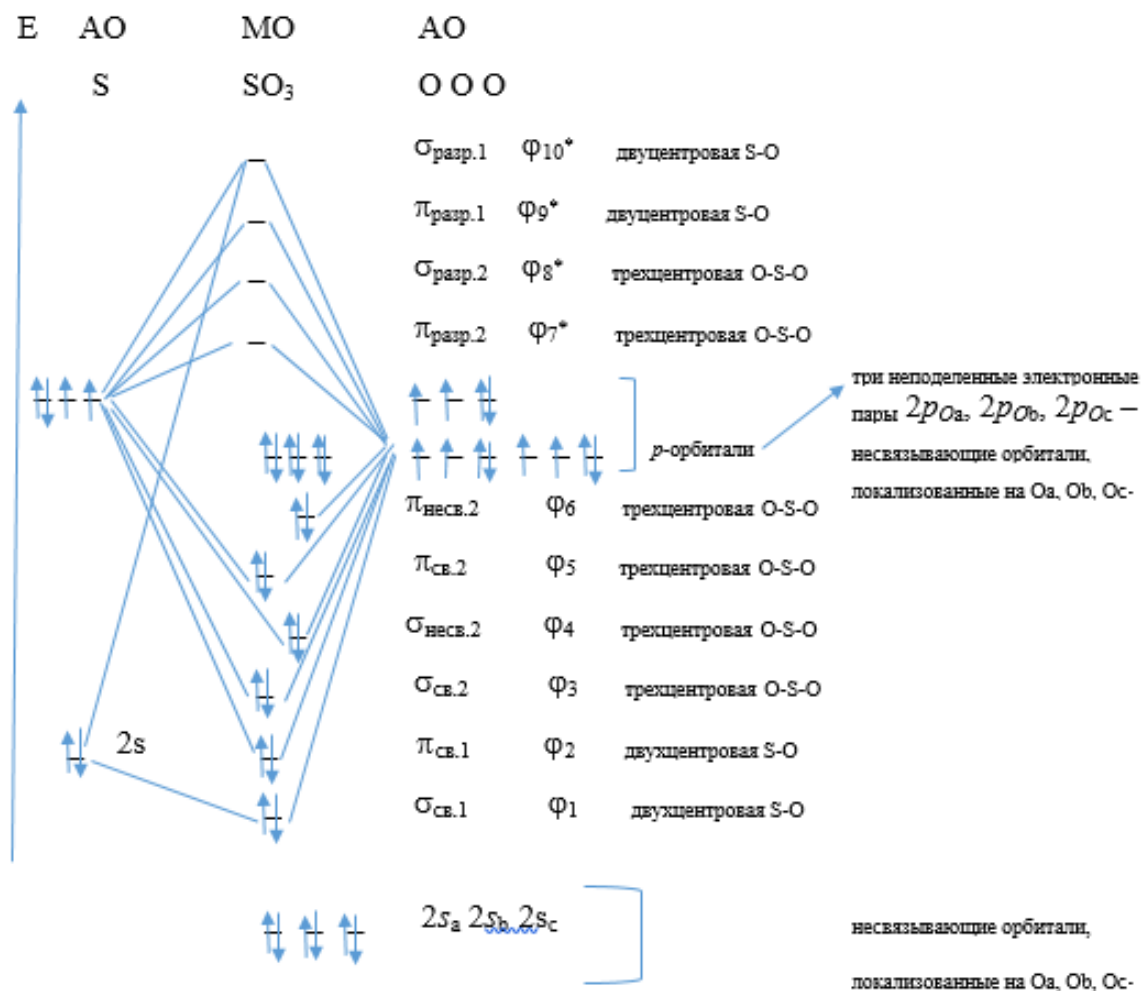
Рассмотрим строение молекулы  $\text{SO}_3$  (рис.1), учитывая, что в ее образовании принимают участие  $3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z$ -орбитали атома серы и  $2p_x, 2p_y$ -орбитали трех атомов кислорода, а также, примем во внимание, что разница между энергиями электронов  $3s, 3p$  подуровней у атома серы меньше, чем у атома кислорода [5, с.149].

Между атомом серы и тремя атомами кислорода образуются связи различного вида. У атома серы на валентном уровне четыре орбитали (орбитали  $3d$ -подуровня участия во взаимодействии не принимают), и он может принять участие в образовании четырех молекулярных орбиталей [4, с.57, 5, С.126].

Между атомом серы и тремя атомами кислорода образуются четыре связи. Две связи, между одним из атомов кислорода и серы – двухцентровые  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи ( $2s-2e$ ) и две трехцентровые четырехэлектронные  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи ( $3s-4e$ )

между атомом серы и двумя атомами кислорода. Образование первыми ковалентных (2с-2е) связей обеспечит молекуле больший выигрыш энергии, чем при образовании гипервалентных [5, с.126].

Рисунок 1. – Энергетическая диаграмма образования молекулы SO<sub>3</sub>



σ- и π-Связи (2с-2е) между атомом кислорода и атомом серы образуются за счет s- и p-орбиталей атома серы. Связи σ- и π-трехцентровые (3с-4е) между двумя атомами кислорода и атомом серы образуются за счет p-орбиталей атома серы - гипервалентные HV-1. От атома серы в образовании связей в молекуле SO<sub>3</sub> принимают участие шесть валентных электронов (2s<sup>2</sup>, 2p<sup>4</sup>), от атомов кислорода – 6 (неспаренные электроны с p-орбиталей). Неподеленные электронные пары p-орбиталей атомов кислорода остаются локализованными около атомов кислорода. Порядок связи между атомами в молекуле SO<sub>3</sub> приближается к двум. Это объясняется тем, что электроны находящиеся на трехцентровых π<sub>несв.</sub>-орбиталях (φ<sub>4</sub>, φ<sub>6</sub>) – локализованы на концевых атомах кислорода данной

трехцентровой связи. Неподделенные электронные пары *p*-орбиталей атомов кислорода остаются локализованными у атомов кислорода.  $2s^2$  электроны атомов кислорода участия в образовании связей с атомом серы практически не принимают.

Автор уже предпринимал попытку построить энергетическую диаграмму молекулы  $SO_3$  [7], но ее нельзя признать удачной, поскольку четыре орбитали внешнего электронного уровня атома серы участвовали в построении пяти молекулярных орбиталей, что противоречит правилам ММО.

В данной схеме число образовавшихся молекулярных орбиталей равно числу орбиталей внешнего электронного уровня центрального атома.

Рассмотрение вопроса строения  $SO_3$  показывает, что наличие в окружении атома более восьми электронов может служить четким признаком участия данного атома в многоцентровых связях. Образование многоцентровых связей типа HV-1 позволяет логично объяснить строение молекулы серного ангидрида.

Использование модификации ММО ЛКАО - метода гипервалентных связей (ГВС) может значительно улучшить понимание студентами электронного строения большого числа молекул, более наглядно и доступно применять общие принципы ММО в объяснении свойств множества как хорошо знакомых, так и вновь открываемых веществ.

#### Библиографические ссылки

1. Ахметов, Н.С. *Общая и неорганическая химия* / Н.С. Ахметов – 4-е изд. – М.: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с.
2. Шрайвер, Д., Эткинс П. *Неорганическая химия* / Д. Шрайвер, П. Эткинс – М.: Мир. – 2004, в 2 т.
3. Елисеев, С.Ю. *Многоцентровые ковалентные связи* / С.Ю. Елисеев // *Біологія і Хімія*. – 2018, № 8. – С. 55–59.
4. Волков, А.И. *Метод молекулярных орбиталей* / А.И. Волков – М., ООО «Новое знание», 2006. – 132 с.
5. Корольков, Д. В. *Основы теоретической химии* / Д. В. Корольков, Г. А. Скоробогатов. – М., 2004. Учебное пособие для вузов. – М.: Академия, 2004. – 348 с.
6. Коттон Ф. *Современная неорганическая химия* / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969.
7. Елисеев, С.Ю. *Гипервалентность – энергетическая диаграмма молекулы серного ангидрида* / С.Ю. Елисеев // *Материалы Республиканского научно-методологического семинара «Актуальные проблемы современного естествознания»*. – Мн., 2022. – С. 55–59.