УДК 541.57

**Гипервалентность - строение диоксида азота**

Рассмотрена возможность применения варианта метода молекулярных орбиталей - теории гипервалентных связей (ГВС) для строения молекулы диоксида азота.

Ключевые слова: многоцентровая связь, гипервалентные связи, несвязывающие орбитали, порядок связи.

**Елисеев С.Ю.**

Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка

 Беларусь, Минск, e-mail: syeliseyev@yandex.ru

**Hypervalence - the structure of nitrogen dioxide**

**Yeliseyev S.Yu.**

Maxim Tank Belarusian State Pedagogical University

Belarus, Minsk, e-mail: syeliseyev@yandex.ru

The article considers the possibility of using a variant of the method of molecular orbitals - the theory of hypervalent bonds (GWS) for the structure of a nitrogen dioxide molecule.

Key words: multicenter coupling, hypervalent coupling, non-binding orbitals, coupling order.

Теория химической связи – основа в изучении курса неорганической химии, органической химии, как в школе, так и в высших учебных заведениях. В настоящее время и в средней школе, и в высшей школе (на нехимических факультетах) рассматривают такие типы химической связи: ковалентную, ионную, металлическую, водородную [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 (CV).

Ковалентная связь в этом методе характеризуется направленностью, насыщаемостью, полярностью, поляризуемостью, которые определяют химические и физические свойства соединений. Она также характеризуется длиной, прочностью и валентными углами, определяющими устойчивость и строение, образующейся молекулы.

Основная идея МВС заключается в предположении, что два атома, при взаимодействии друг с другом, объединяют свои неспаренные электроны, или неподеленную электронную пару одного атома и свободную орбиталь другого, но атомные орбитали сохраняют при образовании молекулы известную индивидуальность. То есть обобществленная электронная плотность распределяется между двумя атомами. Это можно сформулировать иначе – образуется двуцентровая двухэлектронная связь - (2с-2е). (Иногда рассматривают обобществление *р*-электронов между определенным числом атомов, например, в молекуле бензола.) При этом система из связанных друг с другом атомов понижает свою потенциальную энергию, по сравнению с двумя (несколькими) разрозненными атомами.

Значительное число соединений образовано атомами, которые при образовании молекул удовлетворяют свою потребность в максимально возможном достижении 8 электронной валентной оболочки, подобной электронной конфигурации ближайшего [благородного газ](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%BB%D0%B0%D0%B3%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B4%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%B3%D0%B0%D0%B7)а, за счет попарного обобществления своих валентных электронов. 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). Чаще всего это относится к *р*-элементам 15-18 групп Периодической системы (SF6, PF5, ClF5, ClF5,ClF7, XeF2, XeF4, XeF6, XeF8, SO2, SO3, NO2 и др.)

Электронная плотность может распределяться между двумя атомами симметрично и несимметрично относительно ядер двух взаимодействующих атомов (в случае взаимодействия разнородных атомов). Т.е. может образовываться неполярная и полярная ковалентная связь. Смещение электронной плотности обобществленных электронных пар к тому или иному атому определяется электроотрицательностью атомов (χ).

К сожалению, наглядный и достаточно простой способ описания химической связи не всегда верно и полно описывает физические и химические свойства некоторых соединений (кислорода, ионов молекулярного водорода…).

Другим способом описания ковалентной связи является ***м****етод* **М**олекулярных **О**рбиталей(ММО). И в этом методе сохраняется основной принцип ковалентности – обобществление электронов [2]. 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 методе ВС («Теория резонанса»). Достаточно вспомнить пример делокализации в нитрат ионе или не гибридизированных электронов *р*-орбиталей атомов углерода в молекуле бензола - (6с-6е) [3].

ММО, возникнув практически одновременно с МВС, не противоречит ему. 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.

Нахождение молекулярных орбиталей – областей с высокой электронной плотностью – является целью ММО. Если перекрывание атомных орбиталей (АО) происходит по оси, проходящей через атомные ядра, то образующаяся молекулярная орбиталь будет называться σ–орбиталью и возникает σ–связь. (Перекрываться способны орбитали, обладающие соответствующей симметрией АО, *s-s*, *s-p*, *s-d*, *p-p*, *p-d*, *d-d*). Возможно образование π–орбиталей и соответственно - π–связей, (перекрывание АО - *р-р* и *d-d* в плоскости, проходящей через центры атомных ядер) и δ–орбиталей с образованием δ–связей (взаимодействие *d-d* АО в плоскости перпендикулярной оси соединяющей ядра взаимодействующих атомов всех четырех лепестков обоих *d*-орбиталей) [4, с.5].

- Перекрываться могут близкие по энергии орбитали.

- Молекулярная орбиталь образуется только при взаимном перекрывании соответствующих орбиталей подходящей симметрии.

Если при образовании молекулярной орбитали взаимодействие волновых функций происходит в одинаковой фазе, то электроны, занимающие эту орбиталь, связывают ядра атомов и такая молекулярная орбиталь называется связывающей МО (σсв. или πсв.). Заселение связывающей МО электронами приводит к понижению энергии молекулы и повышению ее устойчивости.

В тех областях пространства, где волновые функции атомов находятся в противофазе, образуются разрыхляющие (несвязывающие) молекулярные орбитали (σсв. или πсв.). Эти орбитали не понижают энергию взаимодействующих атомов и нахождение на них электронов не способствуют возрастанию стабильности сближающихся атомов [4, с.8, 5, с.80].

Число образующихся молекулярных орбиталей равно числу взаимодействующих атомных орбиталей. Взаимодействие двух АО приводит к образованию двух молекулярных орбиталей, одна из которых *связывающая*, вторая – *разрыхляющая*.

Заполнение образующихся молекулярных орбиталей происходит аналогично заполнению атомных орбиталей в соответствии с принципом наименьшей энергии системы, принципом Паули и правилом Хунда.

Изложением данных принципов чаще всего и ограничиваются. Но если сделать небольшой шаг вперед и несколько углубить изложение теории, можно сделать огромный шаг в понимании строения, а соответственно свойств, огромного числа соединений. Для этого надо ввести понятие *гипервалентных* связей (ГВС). Надо отметить, что подход к формированию многоцентровых молекулярных орбиталей, учитывающих делокализацию электронной плотности между атомами в методе МО, отличается от делокадлизации в методе валентных связей (ВС) [4, с. 51, 5, с. 218].

В методе ГВС различают следующие взаимодействия, приводящие к образованию непереходных элементов:

- ковалентные двухцентровые двухэлектронные химические связи (СV) (**2c-2e**), возникающие при взаимодействии занятой неспаренными электронами валентных *s*- или *р*-орбиталей центрального атома (А) с занятой неспаренными электронами валентных *s*- или *р*-орбиталей другого атома (Х), при этом образуется заполненная электронами σ-связывающая и свободная от электронов σ⁎-разрыхляющая МО. Такие химические связи А-Х характеризуются единичной кратностью, достаточно высокой энергией связи и являются устойчивыми;

- гипервалентная орбитально-избыточная (OS) двухэлектронная трехцентровая связь (**3c-2e**) образуется за счет неспаренного электрона валентной орбитали центрального атома, взаимодействующего одновременно с двумя валентными орбиталями двух других атомов, одна из которых занята неспаренным электроном, а другая свободна от электронов [4, c.52-57, 5, с. 102-105]. При этом образуются трехцентровые *связывающая* и *разрыхляющая* МО, а также *несвязывающая* МО, локализованная на концевых атомах. Поскольку электронами занята только связывающая орбиталь, наблюдается общий выигрыш в энергетическом состоянии системы из нескольких атомов;

- гипервалентные (HV) трехцентровые четырехэлектронные связи (*орбитально-дефицитные*) (3c-4e), в каждой из которых занятая парой электронов *p*- или *s*-орбиталь центрального атома (А) взаимодействует с двумя валентными орбиталями атомов (Х), заполненных по одному электрону. При этом образуются трехцентровые σ- или π-*связывающая* и σ⁎- или π⁎-*разрыхляющая* МО, а также *несвязывающая* МО, локализованная на концевых атомах. Электронами заняты связывающая орбиталь, и несвязывающая МО, но и в этом случае наблюдается общий выигрыш в энергетическом состоянии системы из нескольких атомов;

В зависимости от того *р*- или *s*-орбиталь центрального атома участвует в образовании гипервалентной связи, различают гипервалентные-1 (HV-1 – ClF3, XeF2, XF4 и т.п.) и гипервалентные-2 (HV-2 – IF7, SF6, PF5 и т.п.) связи соответственно. Трехцентровые МО связей HV-1 линейных фрагментов Х-А-Х направлены вдоль соответствующих осей координат почти под прямым углом.

В HV-2 участие n*s*-орбиталей центрального атома А в высшей степени окисления обеспечивает наиболее симметричную геометрию молекулы. За счет большего экранирования внутренними слоями валентных *s*-электронов центрального атома по сравнению с *р*-электронами, связи HV-2 являются относительно более прочными, чем HV-1 [6, с.125-134].

Приведенные сведения могут помочь рассмотреть строение трехатомной молекулы NO2, вызывающей определенную сложность в понимании ее строения. Рассмотрим строение молекулы NO2, учитывая, что в ее образовании принимают участие 2*s*, 2*p*x, 2*p*y, 2*p*z-орбитали атома азота и 2*p*x, 2*p*y, 2*p*z-орбитали двух атомов кислорода (принимая во внимание, что разница между энергиями 2*s*, 2*p* у азота меньше (1196 кДж/моль), чем у кислорода (1592 кДж/моль) [4, с.24-25].

Если рассмотреть энергетическую диаграмму образования молекулы NО2 по методу МО ЛКАО, то необходимо учесть, что наблюдаются значительные различия в энергии между 1s, 2*s* и 2*p*-орбиталями у атома кислорода, у атома азота они значительно меньше [5, с.114]. Каждый атом кислорода имеет восемь электронов. Электроны 1*s* и 2*s* не принимают участия в образовании молекулярных орбиталей и не дают никакого вклада в связь (орбитали 1*s* не изображены на схеме рис. 1). У атома азота также не показаны электроны 1*s* уровня. Распределение остальных валентных электронов двух атомов кислорода и атома азота видим на диаграмме (рис.1): σсв.1 и σсв.2 (2c-2e) содержат четыре электрона. На гипервалентной трехцентровой π-связи (3c-3e) (πсв., πнесв., и πразр.-связи находится три электрона). Каждый из атомов обобществляет *р*-электрон, участвующий в образовании трехцентровой π-связи. Поскольку несвязывающая орбиталь заполнена не полностью, наблюдается выигрыш энергии. Молекула достаточно устойчива.

|  |  |
| --- | --- |
| Е АО МО АО N NО2 О О  \_ σразр.2  ϕ⁎7  \_ σразр.1 ϕ⁎6  \_ πразр. ϕ⁎5  \_ \_ \_  \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ *р*-орбитали  \_ πнесв. ϕ4  2рОа, 2рОb несвязывающие орбитали \_ πсв.  ϕ3   \_ ­  σсв.2 ϕ2  ­ \_ σсв.1 ϕ1 \_ ­\_ 2*s*N  несвязывающие \_ 2*sО*a орбитали, 2*s*a \_ \_ 2*s*b \_ 2*sО*b локализованные   на N и О, О соответственно.  | Рис. 1. Энергетическая диаграмма образования молекулы NО2. Между атомом азота и атомами кислорода образуются две σ-связи и одна трехцентровая трехэлектронная связь - гипервалентная (HV-1). От атома азота в образовании связей в молекуле NО2 принимают участие три валентных электрона, от атомов кислорода - 4.   |

На двух связывающих орбиталях ϕ1,ϕ2-двуцентровых находится четыре электрона, они дают вклад в порядок связи по 1 каждая. ϕ3-Связывающая трехцентровая πсв.-орбиталь. На ϕ4 – несвязывающей орбитали тройной связи находится неспаренный электрон. Вклад трехцентровой связи в порядок связи, с учетом двух электронов на πсв. (ϕ3) 2/3 = 0,66. Общий порядок связи в молекуле NO2 близок к 1,5.

Несвязывающие орбитали не оказывают значительного влияния на энергию образования молекулы, и соответственно не вносят принципиального вклада во взаимодействие атомов и локализованы, чаще всего, на более электроотрицательных атомах [4, с.57].

Электронная конфигурация NO2 – (2*s*N)2(2*s*a)2(2*s*b)2 (σсв.1)2(σсв.2)2(πсв.)2(πнесв.)1. Наличие электрона на ϕ⁎4 (πнесв.) определяет парамагнитные свойства NО2.

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

В качестве индикатора необходимости применения ГВС может служить простой подсчет количества электронов в окружении атома. Наличие в окружении атома более восьми электронов (нарушение правила октета) является четким признаком участия данного атома в многоцентровых связях.

**Список литературы**

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов – 4-е изд. – М.: Высш. шк., Изд. центр "Академия". 2001 – 743 с.
2. Угай Я.А. Валентность, химическая связь и степень окисления – важнейшие понятия химии. / Я.А. Угай // Соросовский образовательный журнал, 1997, №3, С.53-57.
3. Елисеев C.Ю. Многоцентровые ковалентные связи / Елисеев C.Ю. // Бiялогiя i Хiмiя. Мн., 2018, № 8, С. 55-59.
4. Волков А.И. Метод молекулярных орбиталей / Волков А.И. – М., ООО «Новое знание». 2006. -132 с.
5. Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь / Г. Пиментел, Р. Спратли. - М., Мир. 1973. – 332 с.

6. Корольков Д. В., Скоробогатов Г. А. Основы теоретической химии / Д. В. Корольков, Г. А. Скоробогатов - М., 2004. Учебное пособие для вузов. — М.: Академия, 2004 — 348 с.