УДК 541.57

Многоцентровые связи. Гипервалентность

Доцент БГПУ имени Максима Танка Елисеев С.Ю.

Магистрант БГПУ имени Максима Танка Гайыпов Д.А.

Теория химической связи – краеугольный камень в изучении курса химии, как в школе, так и в высшем учебном заведении. 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, 2]. Это связано с различным характером распределения электронной плотности в системах взаимодействующих атомов. Но все они в значительной мере используют основные понятия ковалентной связи. Поэтому нам необходимо более подробно рассмотреть некоторые аспекты ковалентной связи, позволяющие описывать свойства, как новых, так и хорошо известных веществ.

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

Основная идея при изложении концепции ковалентной связи заключается в том, что атомы (пара атомов) объединяют свои электроны стремясь приобрести такое же число электронов на внешней электронной оболочке, как и у атомов инертных газов. Они могут объединять неспаренные электроны (обменный механизм), или - неподеленную электронную пару со свободной орбиталью другого атома (донорно-акцепторный механизм). То есть, обобществленная электронная плотность распределяется между двумя атомами.

Все это достаточно доходчиво описывается ***м****етодом* ***В****алентных* ***С****вязей* (МВС). По МВС – химическая связь между двумя атомами локализована в месте перекрывания атомных орбиталей – образуется ***двуцентровая двухэлектронная связь* - (2с-2е)**. Но, атомные орбитали при образовании молекулы, сохраняют известную индивидуальность. При этом система из связанных друг с другом атомов понижает свою потенциальную энергию, по сравнению с изолированными атомами.

Огромное число соединений образовано атомами, которые при образовании молекул удовлетворяют свою потребность в достижении 8 электронной валентной оболочки, подобной электронной конфигурации [благородных газов](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), 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. Чаще всего это относится к р-элементам 15-18 групп Периодической системы.

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. Способность атома смещать к себе электронную плотность обобществленных электронных пар, называют электроотрицательностью (χ).

Другим способом описания ковалентной связи является ***м****етод* ***М****олекулярных* ***О****рбиталей* (ММО). И в этом методе сохраняется основной принцип ковалентности – обобществление электронов [3]. Но этот метод 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) [4].

Метод МО, возникнув почти одновременно с МВС, не противоречит ему. ММО продемонстрировал большие возможности определения структуры молекул. При этом он более сложный и менее наглядный.

Нахождение молекулярных орбиталей – областей с высокой электронной плотностью – является целью метода МО. Если перекрывание АО происходит по оси проходящей через атомные ядра, то образующаяся молекулярная орбиталь будет называться **σ**–орбиталью и возникает **σ**–связь. (Перекрываться могут орбитали обладающие соответствующей симметрией, *s-s*, *s-p*, *s-d*, *p-p*, *p-d*, *d-d* АО). Возможно образование **π**–орбиталей и соответственно - **π**–связей, (взаимодействие *р-р* и *d-d* АО при перекрывании атомных орбиталей в плоскости, проходящей через центры атомных ядер) и **δ**–орбиталей с образованием **δ**–связей (взаимодействие *d-d* АО в двух плоскостях – по обе стороны от линии соединения атомных ядер) [5, с.5].

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

- Перекрываться могут близкие по энергии орбитали.

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 (ϕсв.). 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 (ϕразр. или ϕ⁎). Эти орбитали не понижают энергию взаимодействующих атомов и нахождение на них электронов не способствуют возрастанию стабильности сближающихся атомов [5, с.8, 6, с.80].

Число образующихся молекулярных орбиталей равно числу атомных. Взаимодействие двух атомных орбиталей (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.

В гомоатомной двухатомной молекуле электронная плотность размещается симметрично относительно ядер двух атомов. В подобном случае ковалентная связь называется неполярной или гомеополярной. В гетероатомной молекуле общая электронная плотность может быть смещена к одному из атомов. В таких случаях ковалентная связь называется полярной или гетерополярной.

Если рассмотреть энергетическую диаграмму образования молекулы О2 по методу МО ЛКАО, то необходимо учесть, что наблюдаются большие различия в энергии между 1*s*, 2*s* и 2*p*-орбиталями. Каждый атом кислорода имеет восемь электронов. Четыре электрона остаются на σсв.(1*s*) и σ⁎(1*s*) и не дают никакого вклада в связь (эти орбитали не изображены на схеме рис. 1). Распределение остальных двенадцати валентных электронов двух атомов кислорода видим на диаграмме (рис.1): σсв. и σразр.(2*s*) содержат четыре электрона, и также не дают никакого вклада в связь. На σсв. и 2-х πсв. (2*p*)-орбиталях находятся шесть р-электронов, а еще 2 электрона в 2-х πразр.-орбиталях [6, с. 114].

|  |  |
| --- | --- |
| ионная связь, порядок связи, метод молекулярных орбиталей  | Рис. 1. Энергетическая диаграмма образования молекулы О2. [6, c. 114] |
|  | Рис. 2. Октетная модель Льюиса для молекулы кислорода. Каждый атом получил восьми электронную оболочку. Порядок связи = 2. |
| http://www.hemi.nsu.ru/image87.gif | Рис. 3. Модель молекулы озона.  |

В молекуле O2 два электрона с параллельными спинами оказались на двух вырожденных (с одинаковой энергией) π\*-разрыхляющих молекулярных орбиталях. Именно наличие неспаренных электронов и обусловливает парамагнитные свойства жидкого кислорода. Что не удавалось объяснить, используя метод ВС при образовании молекулы кислорода. Кратность связи = 2.

Молекула озона имеет угловое строение, диамагнитна, что подразумевает отсутствие неспаренных электронов [7, т.1 с.607].

Каждый концевой атом кислорода в молекуле озона (рис. 3) получил восьми электронную оболочку. Концевые атомы кислорода для образования связи с центральным атомом используют два электрона. Таким образом центральный атом кислорода оказывается окружен 10 электронами. А вот порядок связи вызывает вопросы, что выражается в нескольких резонансных формулах в МВС или образованием многоцентровых связей в ММО.

Поскольку речь идет о непереходных элементах, валентные *s*- и *p*-орбитали, образующие химические связи в соединениях этих элементов, в значительной степени локализованы в пространстве между соседними атомами и, молекулярные орбитали на их основе, носят преимущественно двух и трехцентровой характер [5, с.58]. Это позволяет рассматривать электронное строение подобных соединений непереходных элементов как совокупность двух и трехцентровых взаимодействий валентных n*p*- и n*s-*орбиталей центрального атома с лигандами, (для элементов 3 и последующих периодов - без участия свободных n*d*-орбиталей). Подобное описание электронного строения соединений непереходных элементов получил название метода *гипервалентных* связей (ГВС) [5, с. 51, 6, 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 неспаренным электроном валентной *s*- и *р*-орбитали центрального атома (А) с занятой неспаренным электроном валентной *s*- или *р*-орбиталью 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;

- 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 занятых занята неспаренным электроном, а другая свободная от электронов [5, c.52]. При этом образуются трехцентровые σ-связывающая и σ⁎-разрыхляющая МО, а также несвязывающая МО, локализованная на концевых атомах;

- гипервалентные (HV) трехцентровые четырехэлектронные связи (*орбитально-дефицитные*) (**3c-4e**), в каждой их которых занятая парой электронов *p*- или *s*-орбиталь центрального атома (А) взаимодействует с двумя валентными орбиталями атомов (Х), занятых 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.

В зависимости от того ***р***- или ***s***-орбиталь центрального атома участвует в образовании гипервалентной связи, различают гипервалентные-1 (HV-1 – ClF3, ClF5, SF4 и т.п.) и гипервалентные-2 (HV-2 – ClF7, 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-1 являются относительно более прочными, чем HV-2 [5, с.57, 6, с. 102-105].

Пытаясь построить систему молекулярных орбиталей молекулы озона, примем во внимание большие различия в энергии между 1*s*, 2*s* и 2*p*-орбиталями в атомах кислорода и не будем рассматривать молекулярные орбитали, образованные 1s и 2s-орбиталями.

Два концевых атома кислорода (лиганды) с центральным атомом образуют двухцентровые двухэлектронные связи ϕ1, ϕ2-связывающие и ϕ6 и ϕ7-разрыхляющие. Неподеленная электронная пара 2*p*z центрального атома взаимодействует с неспаренными электронами *р*-орбиталей концевых атомов кислорода. Их взаимодействие (рис. 4) приводит к возникновению трех молекулярных π-орбиталей: связывающей (ϕ3), разрыхляющей (ϕ5) и несвязывающей (ϕ4). Локализация электронной плотности происходит на концевых атомах кислорода. В результате на концевых атомах кислорода оказывается эффективный отрицательный заряд (-1).

Центральный атом кислорода задействовал две свои валентные *р*-орбитали для образования двух двухцентровых связей с лигандами, и одну *р*-орбиталь – для образования трехцентровой связи с двумя *р*-орбиталями лигандов. Концевые атомы кислорода в свою очередь задействовали для образования связей по две *р*-орбитали с двумя неспаренными электронами. По одной *р*-орбитали каждого из лигандов с неподеленной электронной парой не участвуют в образовании МО, поскольку у центрального атома больше нет валентных орбиталей. Они локализованы на лигандах, выполняя роль своего рода несвязывающих орбиталей (на схеме рис. 4 – не указаны).

Поскольку у каждого атома кислорода одна из *р*-орбиталей принимает участие в образовании трехцентровой связи, общее количество орбиталей будет равно семи. Порядок связи между атомами кислорода в молекуле озона можно принять приблизительно равным 1,5. Локализация электронной плотности на концевых атомах кислорода снимает вопрос о избыточности электронного окружения центрального атома.

Представляется, что подобные рассуждения можно проводить и для объяснения строения молекулы SO2.

|  |  |
| --- | --- |
| Е АО МО АО О О3 ОО  \_ δразр.2  ϕ⁎7  \_ δразр.1 ϕ⁎6  \_ πразр. ϕ⁎5  \_ \_ \_  \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ ϕ4   \_ πсв.  ϕ3   \_ δсв.2 ϕ2 \_ ­ δсв.1  ϕ1 | Рис. 4. Энергетическая диаграмма образования молекулы О3.  |

Литература

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов – 4-е изд. – М.: Высш. шк., Изд. центр "Академия". 2001 – 743 с.
2. Мычко Д.И. Новое определение водородной связи / Д.И. Мычко // Бiялогiя i Хiмiя. Мн., 2011, № 11, с.41.
3. Угай Я.А. Валентность, химическая связь и степень окисления – важнейшие понятия химии. / Я.А. Угай // Соросовский образовательный журнал, 1997, №3, С.53-57.
4. Елисеев C.Ю. Многоцентровые ковалентные связи / Елисеев C.Ю. // Бiялогiя i Хiмiя. Мн., 2018, № 8, С. 55-59.
5. Волков А.И. Метод молекулярных орбиталей / Волков А.И. – М., ООО «Новое знание». 2006. -132 с.
6. Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь / Г. Пиментел, Р. Спратли. - М., Мир. 1973. – 331 С.
7. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия / Шрайвер Д., Эткинс П. - М., Мир. 2004. В 2 томах.