УДК 541.57

Елисеев С.Ю.

УО «Белорусский государственный

педагогический университет имени Максима Танка»,

Минск (Республика Беларусь)

S. Yu. Yeliseyev

Belarusian State Pedagogical University

named after Maxim Tank

Minsk (Republik of Belarus)

E-mail: syeliseyev@yandex.ru

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

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

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

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

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.

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 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 [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 *р*-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 водород, фторидов ксенона и др.

Другим способом описания ковалентной связи является методмолекулярных 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*) (3c-4e), в каждой из которых электронная пара, находящаяся на *p*- или *s*-орбитали центрального атома (А), взаимодействует с двумя валентными орбиталями двух атомов (L1, L2), имеющими по неспаренному электрону. При этом образуются трехцентровые σ- или π-*связывающая* и σ⁎- или π⁎-*разрыхляющая* МО, а также **σ**- или **π**-***несвязывающая*** МО, локализованная на концевых атомах-(лигандах) (это обязательно атомы с большей электроотрицательностью). Электронами заняты связывающая орбиталь, и несвязывающая МО. Разрыхляющая МО свободна. И в этом случае наблюдается общий выигрыш в энергетическом состоянии системы из трех атомов [4, c.54, 5 с. 103, с.129];

В зависимости от того *р*- или *s*-орбиталь центрального атома участвует в образовании гипервалентной связи, различают гипервалентные-1 - HV-1 (XF4,XF6 и т.п.) и гипервалентные-2 - HV-2 (IF7, SF6 и т.п.) связи соответственно. В HV-2 участие n*s*-орбиталей центрального атома А в высшей степени окисления обеспечивает наиболее симметричную геометрию молекулы [5, с.132].

Приведенные сведения могут помочь рассмотреть строение четырехатомной молекулы SO3, 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 SO3 имеет симметричную плоскую треугольную структуру с малой длиной связи S-O атома серы с каждым из атомов кислорода (1,43A) [6, т.2, с.399]. Правда, в твердом состоянии имеет различные модификации.

Рассмотрим строение молекулы SO3 (рис.1), учитывая, что в ее образовании принимают участие 3*s*, 3*p*x, 3*p*y, 3*p*z-орбитали атома серы и 2*p*x, 2*p*y-орбитали трех атомов кислорода, а также, примем во внимание, что разница между энергиями электронов 3*s*, 3*p* 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 3*d-*подуровня участия во взаимодействии не принимают), и он может принять участие в образовании четырех молекулярных орбиталей [4, с.57, 5, C.126].

Между атомом серы и тремя атомами кислорода образуются четыре связи. Две связи, между одним из атомов кислорода и серы – двухцентровые σ- и π-связи (2с-2е) и две трехцентровые четырехэлектронные σ- и π-связи (3с-4е) 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].

σ- и π-Связи (2с-2е) между атомом кислорода и атомом серы образуются за счет *s*- и *р*-орбиталей атома серы. Связи σ- и π-трехцентровые (3с-4е) между двумя атомами кислорода и атомом серы образуются за счет *р*-орбиталей атома серы - гипервалентные HV-1. От атома серы в образовании связей в молекуле SО3 принимают участие шесть валентных электронов (2*s*2, 2*p*4), от атомов кислорода – 6 (неспаренные электроны с *р*-орбиталей). Неподеленные электронные пары *р*-орбиталей атомов кислорода остаются локализованными около атомов кислорода. Порядок связи между атомами в молекуле SО3 приближается к двум. Это объясняется тем, что электроны находящиеся на трехцентровых πнесв.-орбиталях (ϕ4, ϕ6) – локализованы на концевых атомах кислорода данной трехцентровой связи. Неподеленные электронные пары *р*-орбиталей атомов кислорода остаются локализованными у атомов кислорода. 2*s*2 электроны атомов кислорода участия в образовании связей с атомом серы практически не принимают.

|  |  |
| --- | --- |
| Е АО МО АО  S SО3 О О O  \_ σразр.1  ϕ10⁎ двуцентровая S-O  \_ πразр.1 ϕ9⁎ двуцентровая S-O  \_ σразр.2  ϕ8⁎ трехцентровая O-S-O  \_ πразр.2 ϕ7⁎ трехцентровая O-S-O  \_ \_ \_ \_ \_ \_  \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ *р*-орбитали  \_ πнесв.2 ϕ6  трехцентровая O-S-O  \_ πсв.2 ϕ5 трехцентровая O-S-O  \_ σнесв.2  ϕ4  трехцентровая O-S-O  \_ σсв.2  ϕ3  трехцентровая O-S-О  \_ 2s \_ ­  πсв.1 ϕ2 двухцентровая S-O  ­ \_ σсв.1 ϕ1 двухцентровая S-O    \_ \_ \_ 2sОa 2sОb 2sОc | Рис. 1.  Энергетическая диаграмма образования молекулы SО3.  три неподеленные электронные пары 2*рО*а, 2*рО*b, 2*pО*c – несвязывающие орбитали, локализованные на Оа, Оb, Oc.  несвязывающие орбитали,  локализованные на Оа, Оb, Oc. |

Автор уже предпринимал попытку построить энергетическую диаграмму молекулы SО3 [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 SО3 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 C.Ю. Многоцентровые ковалентные связи / C.Ю. Елисеев // Бiялогiя i Хiмiя. Мн., 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., Скоробогатов Г. А. Основы теоретической химии / Д. В. Корольков, Г. А. Скоробогатов - М., 2004. Учебное пособие для вузов. — М.: Академия, 2004 — 348 с.

6. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон – М.: Мир -1969, в 3 т.

7. Елисеев C.Ю. Гипервалентность – энергетическая диаграмма молекулы серного ангидрида / C.Ю. Елисеев // Материалы Республиканского научно-методологического семинара «Актуальные проблемы современного естествознания». Мн., 2022, С. 55-59.