УДК 541.57

**ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ - ГИПЕРВАЛЕНТНОСТЬ**

**Елисеев С.Ю.**

Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка

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

Рассмотрена возможность применения варианта метода молекулярных орбиталей - теории гипервалентных связей (ГВС) для строения молекул соединений, нарушающих правило октета.

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

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 обобществления 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.

Химическая связь, описанная как ковалентная связь, характеризуется прочностью, длиной, кратностью и валентными углами, определяющими устойчивость и строение, образующейся молекулы. Она также характеризуется направленностью, насыщаемостью, полярностью и поляризуемостью, что определяет 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 методом Валентных Связей(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 определенную индивидуальность. При этом система из связанных друг с другом атомов понижает свою потенциальную энергию, по сравнению с изолированными атомами.

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. Т.е. может образовываться неполярная и полярная ковалентная связь. Способность атома смещать к себе электронную плотность обобществленных электронных пар, называют электроотрицательностью (χ).

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 более 8 электронов, что нарушает правило октета. Это вызывает определенные затруднения в описании строения таких молекул. Приходится дополнительно привлекать модификацию МВС – «Теорию резонанса». Чаще всего это относится к *р*-элементам 15-18 групп Периодической системы.

Другим способом описания ковалентной связи является метод Молекулярных Орбиталей(ММО). И в этом методе сохраняется основной принцип ковалентности – обобществление электронов [2, 3]. Этот метод более приспособлен к рассмотрению делокализации электронов между несколькими атомами.

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. Обычно ММО используется в виде модификации – метод линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО).

Нахождение молекулярных орбиталей – областей с высокой электронной плотностью – является целью метода МО. 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 могут орбитали обладающие соответствующей симметрией. Возможно также образование π–орбиталей и соответственно - π–связей, δ–орбиталей с образованием δ–связей при взаимодействии соответствующих АО [4, 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 (антисвязывающие) 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 АО приводит к образованию двух молекулярных орбиталей, одна из которых *связывающая*, вторая – *разрыхляющая*.

Образующиеся молекулярные орбитали заполняются согласно заполнению атомных орбиталей в соответствии с принципом наименьшей энергии системы, принципом Паули и правилом Хунда.

В большинстве современных программ по химии для факультетов естественнонаучных дисциплин различных вузов этим изложение ММО и ограничивается. В современных условиях этого явно недостаточно. Если несколько расширить изложение этого метода, можно облегчить понимание свойств большого числа новых, да и хорошо известных соединений.

В свое время построение энергетической диаграммы молекулярного кислорода позволило объяснить парамагнетизм жидкого кислорода (наличие неспаренных электронов и обусловливает парамагнитные свойства), что способствовало признанию этого метода. Это свойство жидкого кислорода никак не удавалось объяснить, используя метод ВС. Кратность связи в обоих методах равна 2.

Наверное, пора сделать следующий шаг и несколько углубить изложение этого метода.

Несмотря на то, что ММО объявляет о делокализации атомных валентных электронов по молекулярным орбиталям по всей молекуле, для удобства вычислений определенных свойств, возможно выделять локализованные орбитали конкретных фрагментов молекулы.

Таблица 1. Общая классификация свойств, которые описываются с помощью локализованных или делокализованных орбиталей [6, т.1, с. 166].

|  |  |
| --- | --- |
| **Локализованные орбитали** | **Делокализованные орбитали** |
| Прочность связи | Электронные спектры  |
| Силовые постоянные | Фотоионизация |
| Длина связи | Присоединение электрона |
| Кислотность по Бренстеду | Магнетизм |
| Описание молекулярной геометрии в терминах ОЭПВО | Диаграммы Уолша для описания молекулярной геометрии  |

При качественном описании строения молекулы вполне удобно пользоваться локализованными молекулярными орбиталями. Если рассматривать взаимодействие в трехцентровом фрагменте L1 – A – L2, (А – центральный атом, L – концевые атомы, своего рода – лиганды), то тут надо добавить к связывающим (ϕ1) и разрыхляющим (ϕ3⁎) орбиталям, – несвязывающую (ϕ2) (точнее, слабо связывающую) орбиталь [6, т.1, с. 165]:

ϕ1  ≈ ψА + (ψL1 + ψL2);

ϕ2 ≈ ψА + (ψL1 - ψL2);

ϕ3⁎ ≈ ψА - (ψL1 + ψL2).

Рассмотрение подобных трехцентровых фрагментов позволяет описывать свойства большого числа соединений. Чаще всего это относится к *р*-элементам 15-18 групп Периодической системы (SF6, PF5, I3, ClF3, ClF5,ClF7, XeF2, XeF4, XeF6, XeF8 и др.)

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 [4, 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 методом МО получило название метода гипервалентных связей (ГВС) [4, с. 51, 5, с. 218].

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

- Орбитально-избыточная электронодефицитная (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 [4, c.52]. При этом образуются трехцентровые σ-связывающая и σ⁎-разрыхляющая МО, а также σ-несвязывающая МО. Поскольку в этом фрагменте занята парой электронов только связывающая орбиталь, а несвязывающая и тем более разрыхляющая орбитали свободны – в этой ситуации энергетически наиболее выгодной является уголковая («банановая») структура трехцентрового фрагмента L1 – A – L2 [6, т.1, с. 163, 7, с.129];

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

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 [4, с.57, 5, с. 102-105].

Одновременно, при необходимости, по прежнему рассматриваются ковалентные двухцентровые двухэлектронные химические связи (СV) (2c-2e), возникающие при взаимодействии неспаренных электронов валентной *s*- и *р*-орбитали центрального атома (А) с занятой неспаренным электроном валентной *s*- или *р*-орбиталью 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.

Нами построены методом МО-ГВС энергетические диаграммы молекул озона [8], оксида серы(VI), оксида азота(IV). Студенты и магистранты достаточно легко восприняли новый материал и быстро восприняли удобство предлагаемых правил.

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*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, 2*s* электроны атомов кислорода и азота участие в образовании связей не принимают. (Принимая во внимание, что у азота разница между энергиями 2*s*, 2*p* (1196 кДж/моль), и у кислорода (1592 кДж/моль) [4, с.24-25].

|  |  |
| --- | --- |
|  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.  |

От атома азота в образовании связей в молекуле NО2 принимают участие три валентных электрона, от двух атомов кислорода – 4 (неподеленные электронные пары с *р*-орбиталей не участвуют в образовании связей). В молекуле диоксида азота у атома азота локализуется 9 электронов (учитывая 2s электроны), т.е. наблюдается нарушение правила октета.

Между атомом азота и атомами кислорода образуются две σ-связи (2c-2e) и одна трехцентровая трехэлектронная π-связь - гипервалентная (HV-1).

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]. Электроны 1*s* и 2*s* не принимают участия в образовании молекулярных орбиталей и не дают никакого вклада в связь (на рис. 1 орбитали 1*s* у атома азота и атомов кислорода не показаны).

Распределение остальных валентных электронов двух атомов кислорода и атома азота видим на диаграмме (рис.1): между атомами кислорода и атомом азота образуются - σсв.1 и σсв.2 (2c-2e) и содержат четыре электрона. На гипервалентной трехцентровой π-связи (πсв., πнесв., и πразр.-связи) находится три электрона.

На связывающих орбиталях ϕ1,ϕ2 (ϕ[[1]](#footnote-1)) –двуцентровых находится четыре электрона, они дают вклад в порядок связи по 1 каждая. ϕ3-Связывающая πсв.-орбиталь – 2 электрона. ϕ4 –Несвязывающая орбиталь тройной связи между атомом азота и концевыми атомами кислорода содержит 1 электрон. Несвязывающие орбитали не изменяют свою энергию при образовании молекулы, соответственно не вносят принципиального вклада во взаимодействие атомов и локализованы, чаще всего, на более электроотрицательных атомах [4, с.30]. Электрон на орбитали ϕ4 (πнесв.-орбиталь) не влияет на порядок связи. Порядок связи в молекуле NO2 близок к 2 (1+2/3=1,67).

Наличие электрона на ϕ4  (πнесвяз.) говорит о парамагнитных свойствах NО2.

Рассмотрим строение четырехатомной молекулы SO3, вызывающей определенную сложность в понимании ее строения [6, т.1 с.614]. Одна из проблем - локализация вокруг атома серы более 8 электронов (12-и электронов), т.е нарушение правила октета.

Строение молекулы SO3, учитывая, что в ее образовании принимают участие 2*s*, 2*p*x, 2*p*y, 2*p*z-орбитали атома серы и 2*p*x, 2*p*y, 2*p*z-орбитали трех атомов кислорода, можно представить следующим образом - рис.2. Необходимо также, принять во внимание, что разница между энергиями электронов 2*s*, 2*p* подуровней у атома серы меньше, чем у атома кислорода [7, с.133].

Между атомом серы и тремя атомами кислорода образуются три σ-связи (2c-2e), между одним из атомов кислорода и серы – двухцентровая π-связь (2c-2e) и одна трехцентровая четырехэлектронная π-связь между атомом серы и двумя атомами кислорода - гипервалентная (HV-1). От атома серы в образовании связей в молекуле SО3 принимают участие шесть валентных электронов (2*s*2, 2*p*4), от трех атомов кислорода – 6е (неспаренные электроны с *р*-орбиталей). Неподеленные электронные пары *р*-орбиталей остаются локализованными около атомов кислорода. Порядок связи между каждым атомом кислорода и серы в молекуле SО3 приближается к двум. Между атомом серы и одним из атомов кислороды порядок связи 2, между атомом серы и двумя другими атомами кислорода порядок связи 1+2/3=1,67. Это объясняется тем, что электроны, находящийся на πнесв.-орбитали (ϕ6), локализованы на концевых атомах кислорода данной трехцентровой связи. 2*s*2 электроны атомов кислорода участия в образовании связей с атомом серы практически не принимают [7, с 133].

|  |  |
| --- | --- |
| Е АО МО АО S SО3 О О O  \_ σразр.1 ϕ11 \_ \_ σразр.2, σразр.3  ϕ⁎9, ϕ⁎10  \_ πразр.1 ϕ⁎8 двуцентровая S-O \_ πразр. ϕ⁎7  трехцентровая O-S-O \_ \_ \_ \_ \_ \_  \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ *р*-орбитали   \_ πнесв. ϕ6 трехцентровая O-S-O   \_ πсв. ϕ5 трехцентровая O-S-O   \_ πсв.  ϕ4  двуцентровая S-O  2s \_ \_ \_ ­  σсв.2 σсв.3 ϕ2 ϕ3  ­ \_ σсв.1 ϕ1   2*s*a 2sb \_ \_ \_ 2*s*b   | Рис. 2. Энергетическая диаграмма образования молекулы SО3. из них три неподеленные электронные пары 2*рО*а, 2*рО*b, 2*pО*c - несвязывающие орбитали, локализованные на Оа, Оb, Oc.несвязывающие 2s-орбитали атомов кислорода, локализованные на атомах кислорода |

Рассмотрение вопроса строения SО3 показывает, что наличие в окружении атома более восьми электронов удается объяснить образованием центральным атомом серы и двумя атомами кислорода многоцентровой (трехцентровой) связи. Наиболее удобно показать образование трехцентровых связей с использованием модификации ММО - метода гипервалентных связей (ГВС).

Нами определено, что в качестве индикатора необходимости применения ГВС может служить подсчет количества электронов в окружении центрального атома («комплексообразователя»). Наличие в окружении атома более восьми электронов (нарушение правила октета) является четким признаком участия данного атома в многоцентровых связях.

Введение в учебный материал метода ГВС может помочь рассмотреть строение многих сложных молекул, вызывающей определенную сложность в понимании их строения методами МВС и ММО, и позволяет более четко предсказать их химические свойства.

Использование модификации ММО - 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.

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. 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. – 331 С.
6. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия / Шрайвер Д., Эткинс П. - М., Мир. 2004. В 2 томах.
7. Корольков Д. В., Скоробогатов Г. А. Основы теоретической химии / Д. В. Корольков, Г. А. Скоробогатов - М.: Академия, 2004 — 348 с.
8. Елисеев С.Ю., Гайыпов Д.А. Многоцентровые связи. Гипервалентность / С.Ю. Елисеев, Д.А. Гайыпов // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Наука и образование: актуальные проблемы естествознания и экономики». Оренбург, 2022, С. 108-115.
1. Буква ϕ используется только для удобства перечисления связей в электронной конфигурации молекулы. [↑](#footnote-ref-1)