УДК 541.57

*С.Ю. Елисеев*

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.

**ГИПЕРВАЛЕНТНОСТЬ HV-2 - СТРОЕНИЕ СУЛЬФАТ ИОНА**

 **HYPERVALENCE HV-2 – STRUCTURE OF THE SULFATE ION**

Рассмотрена возможность применения варианта метода молекулярных орбиталей - теории гипервалентных связей (ГВС - HV) для строения сульфат иона, атом серы которого нарушает правило октета.

The possibility of using a variant of the method of molecular orbitals - the theory of hypervalent bonds for the structure of a sulfate ion whose sulfur atom violates the octet rule is considered.

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

Keywords: a sulfate ion, multicenter bond, molecular orbital method, hypervalent bonds, binding, loosening, non-binding orbitals, octet rule, bond order.

О важности серной кислоты нет необходимости рассуждать. А вот понимание строения сульфат иона вызывает затруднение и требует тщательного обсуждения.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | Рис. 1 Предлагаемые модели строения молекулы серной кислоты и сульфат иона.[1, с.333, 2, 1т. с.110] |

Из предлагаемых схем видно, что атомы кислорода затратили для образования связей с атомом серы 6 электронов. Таким образом в окружении атома серы находится 12 электронов, т.е. - локализация вокруг атома серы более 8 электронов, что нарушает принцип октета [2, 1т. с.108], и тем самым затрудняет описание строения частицы (как молекулы серной кислоты, так и сульфат иона).

Сложность строения сульфат иона в том, что ограничено число валентных орбиталей атома серы (центрального атома иона). Широко применяемый методмолекулярных орбиталей(ММО), в его модификации МО ЛКАО (линейная комбинация атомных орбиталей), рассматривает четыре атомных орбитали - 3*s* и три 3*p*-орбитали атома серы, которые могут принять участие в образовании только четырех молекулярных орбиталей, а не шести, как того требуют предлагаемые схемы, на которых необходимо разместить 12 электронов.

Метод МО ЛКАО сохраняет основной принцип ковалентности – обобществление электронов [2, 1т. с. 153]. Химическая связь между двумя атомами локализована в месте перекрывания атомных орбиталей – образуется ***двуцентровая двухэлектронная связь* – CV (2с-2е)** [2]. При этом система из связанных друг с другом атомов понижает свою потенциальную энергию, по сравнению с изолированными атомами. Множество 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 обобществления своих валентных электронов. Однако существует достаточно большое количество соединений, когда вокруг одного из атомов соединения может находиться более 8 электронов. Чаще всего это относится к *р*-элементам 15-18 групп Периодической системы.

Достоинство МО ЛКАО в том, что он приспособлен к рассмотрению делокализации электронов между несколькими атомами. Необходимо сделать небольшой шаг вперед и несколько углубить изложение теории ММО, что сделает возможным более четкого понимания строения, а соответственно и свойств, огромного числа соединений. Для этого необходимо ввести понятие гипервалентных связей (ГВС - HV).

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

|  |  |
| --- | --- |
|  | Рис.2. Образование молекулярных орбиталей при трехцентровом взаимодействии [5, с.52]. ϕ1 – связываю-щая орбиталь, ϕ2 - несвязываю-щая орбиталь,ϕ3 – разрыхляю-щая орбиталь. |

Гипервалентная трехцентровая связь может быть образована различным образом, наиболее часто встречаются следующие варианты:

- орбитально-избыточные двухэлектронные (*электронодефицитные*) (3с-2е - OS), образуются за счет неспаренного электрона валентной орбитали центрального атома и двух орбиталей лигандов, с неспаренным электроном одного и свободной орбиталью другого (рис.2а);

- гипервалентные (HV) трехцентровые четырехэлектронные связи (*орбитальнодефицитные электроноизбыточные соединения*) (3c-4e), в каждой из которых электрон или электронная пара, находящаяся на n*p*- или n*s*-орбитали центрального атома (А), взаимодействует с двумя валентными орбиталями двух атомов (L1, L2), имеющими соответственно электроны (рис. 2б, 2в).

В зависимости от того, какая орбиталь участвует в образовании HV-связей – n*p*2-орбиталь центрального атома или n*s*2-орбиталь, различают HV-1 (XеF4, XеF6 и т.п.) и HV-2 (IF7, SF6, XеF8 и т.п.) соответственно.

В HV-2 участие n*s*-орбиталей центрального атома А в высшей степени окисления обеспечивает наиболее симметричную геометрию молекулы.

Относительный вклад связывающих молекулярных орбиталей в полную энергию молекулы, а соответственно – прочность связей, можно представить схемой: - гипервалентная-OS **<** гипервалентная - HV-1 **<** гипервалентная - HV-2 **<** ковалентная - CV [5, с.131-132].

При образовании трехцентровых связей HV-1 или HV-2 образуются **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).

При образовании гипервалентной трехцентровой связи электронами заняты связывающая орбиталь, и несвязывающая МО (а может быть свободна). Разрыхляющая МО всегда свободна. В этом случае наблюдается общий выигрыш в энергетическом состоянии системы из трех атомов [4, c.54, 5 с. 103, с.129].

Приведенные сведения могут помочь рассмотреть строение пятиатомной частицы SO42-, вызывающей определенную сложность в понимании ее строения [2, т.1 с.110]. Одна из проблем - локализация вокруг атома серы более 8 электронов (шесть электронов атома серы и шесть неспаренных электронов четырех атомов кислорода - 12 электронов), т.е нарушение правила октета.

Известно, что ион SO42- имеет структуру тетраэдра [6, т.2, с.406]. Рассматривая строение иона SO42- (рис.3), учтем, что в его 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 четырех атомов кислорода. Примем во внимание, что разница между энергиями электронов 3*s*, 3*p* подуровней у атома серы меньше, чем у атома кислорода [5, с.133]. 2*s* электроны кислорода участия в образовании МО иона SO42- не принимают.

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

В качестве альтернативы образования двухцентровых связей можно предположить образование трехцентровых связей (3с-4е).

|  |  |
| --- | --- |
| Е АО МО АО S SО42- О О O**-** O**-**  \_ σ٭разр.1 ϕ⁎10  трехцентровая O-S-O \_ π٭разр.2 ϕ⁎9  трехцентровая O-S-O \_ σ٭разр.3  ϕ⁎8 двухцентровая S-O-  \_ σ٭разр.4  ϕ⁎7 двухцентровая S-O-   \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_  \_ \_ \_ \_ \_ \_ *р*-орбитали  \_ σсв.4 ϕ6 двухцентровая S-O-  \_ σсв.3 ϕ5 двухцентровая S-O-  \_ πнесв.2 ϕ4 трехцентровая O-S-O 3s\_ \_ πсв.2 ϕ3 трехцентровая O-S-O \_ ­ σнесв.1  ϕ2 трехцентровая О-S-O  \_ σсв.1 ϕ1 трехцентровая О-S-O ­   несвязывающие орбитали, \_ \_ \_ \_ 2*s*a 2*s*b 2*s*с 2*s*d локализованные на Оа, Оb, Oc, Od.  | Рис. 3.Энергетическая диаграмма МО образования иона **SО42-** Обозначение ϕ1-ϕ10 вводится для удобства перечисления орбиталей.Неподеленные электронные пары 2*рО*а, 2*рО*b, 2*pО*c**-**, 2*р*Оd**-**-орбиталей, локализованные на Оа, Оb, Oc, Оd и не показаны на диаграмме МО.Вправо смещены **несвязывающие** орбитали трехцентровых σ- и π-связей (ϕ2 и ϕ4).  |

С двумя атомами кислорода образуются две трехцентровые связи - σ- и π-связи. σ-Связь образуется с участием электронной пары 3*s*-орбитали, а π-связь с участием электронной пары 3*р*-орбитали (HV-2 более прочная, чем HV-1, и даст больший выигрыш энергии молекулы [5, с.131]).

Две орбитали атома серы (*s* и *p*), участвующие в трехцентровых связях, должны образовать связи с двумя атомами кислорода, образуя σ- и π-*связывающие*, *несвязывающие* и *разрыхляющие* орбитали (HV-2 и HV-1). Из которых заняты связывающие и несвязывающие орбитали. Электроны, находящиеся на несвязывающих орбиталях, локализованы на концевых атомах кислорода.

Между атомом серы и двумя ионами кислорода О**-** (входивших в состав гидроксильных групп) образуются также две σ-связывающие (и σ-разрыхляющие) орбитали CV (2с-2е), на которых размещаются четыре электрона.

Т.к. σ- и π-разрыхляющие орбитали (ϕ10-ϕ7) свободны, а несвязывающие ϕ2, ϕ4 локализованы на атомах кислорода, на связывающих ϕ1, ϕ3, ϕ5, ϕ6 находятся восемь электронов.

Cвязи между двумя атомами кислорода и атомом серы - трехцентровые четырехэлектронные σ- и π-связи (3с-4е). А между двумя другими атомами кислорода и серы – двухцентровые σ-связи (2с-2е).

Образование гипервалентных связей HV-2 позволяет обеспечить наиболее симметричную геометрию молекулы.

Таким образом, четыре орбитали валентного уровня атома серы, участвуя в образовании четырех связывающих и двух несвязывающих орбиталей, используют для образования молекулярных орбиталей 12 электронов.

Порядок связи между атомами серы и кислорода в трехцентровых связях в ионе SO42- несколько больше единицы. (σ-cвязь N=2/3=0,66, π-связь N=2/3=0,66. Суммарно 0,66+0,66 = 1,32.)

Наличие в окружении центрального атома комплекса более восьми электронов служит четким признаком участия данного атома в многоцентровых связях.

Список использованных источников

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 / 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. 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.