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 НИТРАТ ИОНА**

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

Рассмотрена возможность применения варианта метода молекулярных орбиталей - теории гипервалентных связей (ГВС - HV) для строения нитрат иона, атом азота 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 the nitrate ion, the nitrogen atom of which violates the octet rule.

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

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

Азотная кислота один их важнейших реагентов химической промышленности. А описание строение нитрат иона вызывает затруднение и до сих пор дискутируется.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Рис. 1 Резонансный гибрид льюисовских структур нитрат иона. [1, с.356, 2, 1т. с.112] |

Атомы кислорода затратили для образования связей с атомом азота 5 электронов. Таким образом в окружении атома азота находится 10 электронов, т.е. - локализация вокруг атома азота более 8 электронов, что нарушает принцип октета [2, 1т. с.109], и тем самым затрудняет описание строения частицы (как молекулы азотной кислоты, так и нитрат иона).

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 (правило октета). 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.

Сложность строения нитрат иона в том, что для взаимодействия с 5 электронами трех атомов кислорода атом азота может предоставить четыре валентных орбитали внешнего валентного уровня (одна 2*s* и три 2*p*). Структуры Льюиса, на которые опирается метод валентных связей (ВС), предлагают набор формально возможных вариантов, но они лишь моделируют возможные связи, а реальной рассматривается суперпозиция всех возможных структур (рис.1).

Более четко представить структуру такой сложной частицы можно методоммолекулярных орбиталей(ММО), в его модификации МО ЛКАО (молекулярные орбитали - линейная комбинация атомных орбиталей). Рассматриваются те же четыре атомных орбитали - 2*s* и три 2*p*-орбитали атома азота, которые могут принять участие в образовании четырех молекулярных орбиталей, на которых можно разместить 10 электронов.

Метод МО ЛКАО, как и в методе ВС, 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)**. При этом система из связанных друг с другом атомов понижает свою потенциальную энергию, по сравнению с изолированными атомами.

Достоинство МО ЛКАО в том, что он приспособлен к рассмотрению делокализации электронов между несколькими атомами. Сделав небольшой шаг вперед и несколько углубив изложение теории ММО, можно более четко описать строение, а соответственно и свойства, огромного числа соединений. Для этого необходимо ввести понятие гипервалентных (многоцентровых) 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 – связывающая орбиталь, ϕ2 - несвязывающая орбиталь,ϕ3 – разрыхляющая 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).

 Молекулярно-орбитальное взаимодействие в трехцентровом фрагменте О1-N-О2 включает занятые связывающую и несвязывающую (локализованную в основном на лигандах, в данном случае на атомах кислорода) орбитали, а также незанятую разрыхляющую МО [5, с.127]:

ϕ1 = ψО1 + ψN + ψО2 (2е)

ϕ2 = ψО1 - ψО2 (2е)

ϕ3 = ψО1 - ψN + ψО2 (0е)

 В этом трехцентровом фрагменте, на связывающей и несвязывающей орбиталях может разместиться четыре электрона, поэтому HV-связи оказываются энергетически выгодными.

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

В HV-2 участие электронов 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 (двуцентровая) - CV [5, с.131-132].

При образовании трехцентровых связей HV-1 или HV-2 могут образовываться **σ-** или **π-**связи.**С**оответственно ***связывающая*** **σ-** или **π-МО**, и **σ⁎**- или **π⁎**-***разрыхляющая*** МО, а также **σ**- или **π**-***несвязывающая*** МО, локализованная на концевых атомах-(лигандах), практически не влияющая на прочность связи, это обязательно атомы с большей электроотрицательностью.

При образовании гипервалентной трехцентровой связи электронами заняты связывающая орбиталь, и несвязывающая МО (а может быть и 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 четырехатомной частицы NO3-, вызывающей определенную сложность в понимании ее строения [2, т.1 с.112]. Одна из проблем - локализация вокруг атома азота более 8 электронов (пять электронов атома азота и пять неспаренных электронов трех атомов кислорода - 10 электронов), т.е нарушение правила октета.

Известно, что ион NO3- имеет плоское симметричное строение [6, т.2, с.186]. Рассматривая строение иона NO3- (рис.3), учтем, что в его образовании принимают участие 2*s*, 2*p*x, 2*p*y, 2*p*z-орбитали атома азота и 2*p*x, 2*p*y-орбитали двух атомов кислорода и 2*p*x - третьего. Примем во внимание, что разница между энергиями электронов 2*s* и 2*p* подуровней у атома азота меньше, чем у атома кислорода. 2*s* электроны кислорода участия в образовании МО иона NO3- не принимают [5, с.133].

Между атомом азота и тремя атомами кислорода (с 5 неспаренными электронами) образуются связи различного вида. У атома азота на внешнем валентном уровне четыре орбитали, *s* и 3 *p-*орбитали, и он может принять участие в образовании только четырех молекулярных орбиталей [5, с.126].

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

|  |  |
| --- | --- |
| Е АО МО АО N NO3-  О О O**-**  \_ σ٭разр.1 ϕ⁎9  трехцентровая O-N-O \_ σ٭разр.3  ϕ⁎8 двухцентровая N-O-   \_ \_ π٭разр.1,2 ϕ⁎6,7  двухцентровые N-O   \_ \_ \_ \_ \_ \_  \_ \_ \_ \_ \_ \_ 2*р*-орбитали   \_ \_ πсв.1,.2 ϕ4,5 двухцентровые O-N  \_ σсв.2 ϕ3 двухцентровая N-O- 2s \_  \_ ­ σнесв.1  ϕ2 трехцентровая О-N-O  \_ σсв.1 ϕ1 трехцентровая О-N-O ­   несвязывающие орбитали, \_ \_ \_ 2*s*a 2*s*b 2*s*с локализованные на Оа, Оb, Oc.  | Рис. 3.Энергетическая диаграмма МО образования иона **NO3-**. Обозначение ϕ1-ϕ9 вводится для удобства перечисления орбиталей.Неподеленные электронные пары 2*рО*а, 2*рО*b, 2*pО*c**-**-орбиталей, локализованные на Оа, Оb, Oc, не показаны на диаграмме МО.Вправо смещена **несвязывающая** орбиталь трехцентровой σ-связи (ϕ2).  |

У атома азота с двумя атомами кислорода образуются трехцентровая связь σ-связь. σ-Связь образуется с участием электронной пары 2*s*-орбитали (HV-2 более прочная, чем HV-1, и дает больший выигрыш энергии связи молекулы [5, с.131]).

Между атомом азота и ионом кислорода О**-** (входившего в состав гидроксильной группы) образуется с помощью *р*-электрона σ-связывающая (и σ-разрыхляющая) орбиталь CV (2с-2е). Разрыхляющая орбиталь, естественно, свободна.

Электроны двух *р*-орбиталей атома азота образуют π-связи с двумя атомами кислорода (входящими в трехцентровую σ-связь), образуя соответственно π-*связывающие* и *разрыхляющие* орбитали каждый. Заняты только связывающие орбитали.

Т.к. σ- и π-разрыхляющие орбитали (ϕ6-ϕ9) свободны, а несвязывающая ϕ2, локализована на атомах кислорода, на связывающих ϕ1, ϕ3, ϕ4, ϕ5 находятся восемь электронов.

Cвязь между двумя атомами кислорода и атомом азота - σ-связь трехцентровая четырехэлектронная σ-связь (3с-4е). Эти же атомы кислорода образуют с атомом азота и π-связи. А между третьим атомом кислорода и азота – двухцентровая σ-связь (2с-2е).

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

Таким образом, четыре орбитали валентного уровня атома азота, участвуя в образовании четырех связывающих орбиталей и несвязывающей орбитали, используют для образования МО 10 электронов.

Порядок связи между атомом азота и двумя атомами кислорода с учетом трехцентровой связи в ионе NO3- несколько больше единицы (σ-cвязь N=2/3=0,66, 2 π-связи N=2/2=1, суммарно, каждый фрагмент трехцентровой связи O-N-O имеет порядок связи =0,66+1=1,66). Порядок связи между атомом азота и третьим атомом кислорода одинарный.

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.