

## МНОГОЦЕНТРОВЫЕ КОВАЛЕНТНЫЕ СВЯЗИ

С.Ю. Елисеев

Минск, Белорусский государственный педагогический университет имени М. Танка

В настоящее время и в средней школе, и в высшей школе (на нехимических факультетах) рассматривают такие типы химической связи: ковалентную, водородную, ионную, металлическую. Это связано с различным характером распределения электронной плотности в системах взаимодействующих атомов.

Но этим не исчерпывается многообразие связей атомов в соединениях. Поэтому нам необходимо более полно использовать новые усложнившиеся дополнения устоявшихся теорий, возникающие при описании структур новых веществ.

Наиболее подробно рассматривается ковалентная связь, ведущая свое происхождение от электронной теории химической связи (иногда просто – теории Льюиса). Выдвинутая Гербертом Льюисом идея, что химическая связь возникает при обобществлении двух электронов двумя атомами, оказалась применима к огромному числу химических соединений. А главное – наглядна.

Ковалентная связь (от лат. *co-* приставка, означающая совместность, и *valens* – имеющий силу) рассматривает обобществление атомами (обычно пары атомов) своих неспаренных электронов (обменный механизм), или неподеленных электронных пар со свободной орбиталью другого атома (донорно-акцепторный механизм), но атомные орбитали при образовании молекулы сохраняют известную индивидуальность. То есть обобществленная электронная плотность распределяется между двумя атомами. Это можно сформулировать иначе – образуется *двухцентровая двухэлектронная связь* – ( $2c-2e$ ). В то же время система из связанных друг с другом атомов понижает свою потенциальную энергию, по сравнению с разрозненными атомами.

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.

Ковалентная связь описывается методом валентных связей (МВС), методом молекулярных орбиталей (ММО) (различными модификациями). Возникнув почти одновременно с МВС, ММО продемонстрировал большие возможности определения структуры молекул. При этом он более сложный и менее наглядный.

Эти методы объединяет основной принцип ковалентности – обобществление электронов. Но метод ММО более приспособлен к рассмотрению делокализации электронов между несколькими атомами.

Необходимо отметить, что многоцентровая делокализация электронов рассматривается в обоих методах описания ковалентной связи. Достаточно вспомнить пример делокализации не гибридизированных электронов *p*-орбиталей атомов углерода в молекуле бензола – ( $6c-6e$ ).

Все гетероатомные связи в той или иной степени полярны. Однако идеально ионных соединений вообще не существует. Даже при химическом взаимодействии наиболее электроположительных и электроотрицательных элементов образуются сильно полярные ковалентные соединения с большой долей ионности [1].

Полярные соединения – фтороводород, вода, аммиак и др. могут участвовать в образовании специфического вида связи – *водородных связей*. Электронные плотности связей в этих веществах смещены к высокоэлектроотрицательным атомам (N, O и F) и на атомах фтора, кислорода, азота возникает избыточный отрицательный заряд. Одновременно у каждого из этих атомов есть неподеленные электронные пары, которые взаимодействуют с положительно поляризованными атомами водорода соседних молекул.

Водородная связь построена при участии атома водорода и двух атомов более электроотрицательных элементов-неметаллов. И хотя водородную связь рассматривают как

электростатическое взаимодействие, усиленное небольшим размером атома водорода, которое разрешает близость взаимодействующих диполей, и выделяют в отдельный вид ввиду ее не очень высокой прочности, ее можно рассматривать как пример многоцентровой ковалентной связи.

В настоящее время в рамках ММО водородная связь рассматривается как частный случай ковалентной с делокализацией электронной плотности по цепи атомов и образованием трехцентровых четырехэлектронных связей (например,  $\text{-H}\bullet\bullet\bullet[\text{F-H}\bullet\bullet\bullet\text{F}]$ ) (3с-4е). Эти связи можно также назвать электроноизбыточными (у атома водорода – две связи) [1; 2].

Другим примером электроноизбыточных соединений является фториды ксенона. Синтез Нилом Бартлеттом в 1962 году фторида ксенона  $\text{XeF}_2$ , а затем и  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$  породил еще одну из «загадок» химии. ММО позволяет разрешить и эту проблему. Возникновение связей в этих веществах можно объяснить возникновением трехцентровой четырехэлектронной связи (3с-4е) (одной в  $\text{XeF}_2$ , двух и трех в  $\text{XeF}_4$  и  $\text{XeF}_6$  соответственно).

Согласно методу (теории) МО связь в  $\text{XeF}_2$  образуется взаимодействием двух электронов  $5p_z$ -атомной орбитали ксенона и неспаренных электронов  $2p_z$ -АО двух атомов фтора. Их взаимодействие приводит к возникновению трех молекулярных  $\sigma$ -орбиталей. Одна из них – трехцентровая связывающая, вторая – двухцентровая несвязывающая, третья – трехцентровая разрыхляющая. Четыре электрона такой связи распределяются на связывающей и несвязывающей орбиталях. Разрыхляющая орбиталь остается незанятой. Этим обеспечивается устойчивость трехцентровой четырехэлектронной (гипервалентной) связи (3с-4е) [1; 2; 3]. И подобных примеров много.

Рассмотренные выше случаи образования химических связей, не подходят для объяснения строения  $\text{B}_2\text{H}_6$  и других боранов. Хотя и в этом случае привлекается модель трехцентрового взаимодействия. Эти соединения являются примером электронодефицитного (орбитально-избыточного) соединения.

Объяснить строение этого соединения можно присутствием и двух- (В-Н) и трехцентровых связей (В-Н-В) в молекуле. Трехцентровые двухэлектронные связи (3с-2е) во фрагментах молекулы В-Н-В выступают в роли мостиков между двумя атомами В. Связь бор-водород делокализуется на соседний атом бора, у которого есть незанятая  $p$ -орбиталь [1; 2; 3].

В других боранах, например, в  $\text{B}_5\text{H}_9$  электроны делокализованы в еще большей степени и образуют пятицентровую связь между атомами бора, образующим кластер в виде квадратной пирамиды [3].

В случае трех- или многоцентровых связей говорят о делокализации между этими центрами связывающих электронов. В отличие от них, двухцентровые – двухэлектронные ковалентные связи – (2с-2е), обозначаются как локализованные.

Возможна делокализация связей между огромным числом атомов. Например, металлическую связь можно представить как (Nс-Ne).

Таким образом, все рассматриваемые виды связей можно представить, как ковалентные, различной степени делокализации. В каждом из этих взаимодействий тот или иной атом имеет большее число взаимодействий, чем можно было бы ожидать исходя из первоначальных представлений теории Льюиса.

Возможно, пришло время называть все эти орбитально-избыточные и гипервалентные связи просто ковалентными многоцентровыми, с указанием количества атомов, участвующих в образовании связи и количества делокализованных электронов, например, (2с-2е), (3с-2е), (3с-4е) и т.п. Это облегчит изложение подобной сложной темы и улучшит возможность понимания сложных моментов удивительной науки химии.

#### Список литературы

1. Пиментел, Г. Как квантовая механика объясняет химическую связь / Г. Пиментел, Р. Спратли. – М.: Мир. 1973. – 331 с.
2. Шрайвер, Д. Неорганическая химия: в 2 т. / Д. Шрайвер, П. Эткинс. – М.: Мир. 2004. – Т. 1. – С. 407–540.
3. Волков, А.И. Метод молекулярных орбиталей / А.И. Волков. – М.: ООО «Новое знание», 2006. – 132 с.