



International Year of
CHEMISTRY
2011

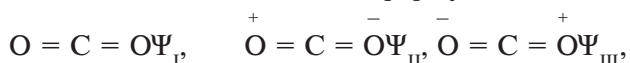
СТЕРЕОХИМИЯ НА НЯКОИ ПРОСТИ МОЛЕКУЛИ И ЙОНИ ПРИ p-ЕЛЕМЕНТИТЕ

Елена КИРКОВА

Резюме. Направена е емпирична класификация на структури на прости молекули и йони при p-елементите въз основа на различни видове хибридизация на атомни орбитали (ТВВ), делокализация на π -връзките (ММО), теорията на отблъскване на валентните електронни двойки (ТОВЕД) и концепцията за хипервалентните връзки (НВ). Дадена е таблица с примери за тези структури. С някои от тях е проследено изграждането им и е показан предполагаемият механизъм за получените конфигурации. Обяснено е получаването на двойните връзки при оксиди и оксидни съединения с π -връзки при p-p— и p-d-припокриване, с π -НВ -връзки, както и с ТОВЕД. Лансирана е идеята за неучастие на d-орбитали при някои известни структури като се използват четириелектронните трицентрови връзки. Обяснени са различните видове структури при sp^2 — и sp^3 -хибридизация — основни, деформирани и различни от тях. Разграничени са двата вида структури — тригонална бипирамида и квадратна пирамида при AX_5 съединенията, както и октаедричните структури на основата на sp^3d^2 -хибридизация и на основата само на участие на p-орбитали плюс инертна стереохимична (ns^2) електронна двойка. Обяснена е и структурата квадратна антипризма на $[XeF_8]^{2-}$ -йон на основата на p^3d^5 -хибридизация. Даден е и богат нагледен материал на различни видове структури, енергетични диаграми, както и на валентните състояния на централните атоми в процеса на изграждането на някои структури.

Keywords: p-elements, atomic orbitals, hybridization, sp-hybridization, sp^2 -hybridization, sp^3 -hybridization,

Свойствата на веществата зависят от тяхната структура — атомна, молекулна, кристална. От тях най-сложна и трудна за изследване е структурата на ковалентните молекули с насочени връзки в пространството. Според теорията на валентната връзка (ТВВ), тази насоченост се описва от съответната хибридизация на атомните орбитали (АО) при централния атом в процеса на образуване на дадено съединение. Хибридният орбитали са по-протяжни, припокриването им с АО на други атоми е по-ефективно и образуваните σ -връзки са по-здрави. Ако в молекулата има и π -връзки, те не влияят на структурата на молекулата, но последната трябва да се представи с резонансни формули. Например, за CO_2 трябва да се напишат една основна и още две хипотетични формули.



с три вълнови функции [1]. Това е един от незадоволителните аспекти при използване на ТВВ [2].

При сравняване на ТВВ и метода на молекулните орбитали (ММО) става ясно, че броят на електроните, които се разпределят на хибридният орбитали, е равен на броя на електроните на σ -свързващите молекулни орбитали (МО) в енергетичните диаграми на молекулите. Тогава разпределението на електронната плътност според двете теории има еднаква симетрия [1,3]. ММО избягва проблема с резонансните структури като приема, че електронната плътност на π -връзките се разпределя между всички припокриващи се орбитали на три и повече атома [2]. Те се съвместяват със σ -връзките и влияят само на симетрията и на силата на връзките, но не и на посоката им.

При хибридизацията в някои случаи участват и неподелени електронни двойки. В енергетичните диаграми на молекулите тези двойки заемат обикновено несвързващите МО. Геометричните форми на молекулите и йоните се определят от σ -връзките и от неподелените електронни двойки [4]. В някои случаи, обаче, особено при молекули и йони на тежките елементи, не се вземат под внимание неподелените електронни двойки, а се отчита само тяхното влияние върху ъглите на химичните връзки. Затова в различни източници се дават различни структури на едни и същи молекули. Неподелените електронни двойки заемат такова положение в структурата, в което техният обем да бъде възможно най-голям.

Взаимното разположение на свързващите и несвързващите електронни двойки се обяснява с теорията на отблъскването на валентните електронни двойки (ТОВЕД), развита от Гилеспи [5] Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR). Това е едва полуемпирична теория, основана на съпоставяне на квантовата теория на химичната връзка с опитни данни [6]. Спо-

ред тази теория, електроните на валентната обвивка заемат локализирани орбитали, които така са ориентирани в пространството, щото средното разстояние между тях да е най-голямо. Това се определя от следните фактори [4,5]: неразличимост на електроните; действие на Кулонови сили, пропорционални на $1/r^2$; действие на сили на отблъскване на Паули, чиято функция включва члена $1/r^m$, където m е голямо число. Това не са електростатични сили, а са следствие от вида на вълновите функции на електроните и са свързани с принципа на Паули. Подробното разглеждане на тези фактори води до следното заключение: най-вероятното пространствено разположение на електронните двойки в молекулата трябва да съответства на най-вероятното разположение на единични електрони с един и същи спин около централния атом. Моделът на отблъскването на електронните двойки се явява като алтернатива на хибридизацията на атомните орбитали. Дадени са и няколко правила, които могат да се използват при определяне структурата на молекулите [4].

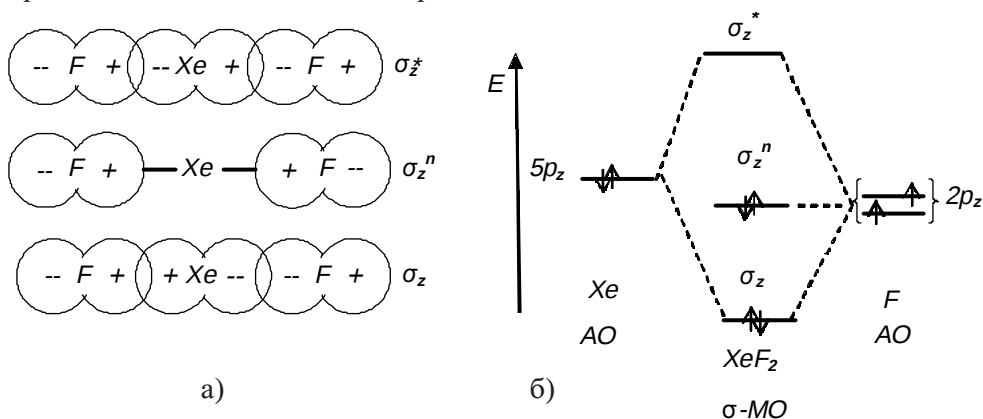
Разчетите, направени по законите на Кулон и Паули, предвиждат освен структурите, определени от хибридни орбитали, още и структура на молекули с 9 електронни двойки. Тя представлява тригонална призма плюс три допълнителни частички срещу всяка от трите правоъгълни стени. Нарича се трипирамида (ТП) [4].

Теорията на отблъскване на валентните електронни двойки може да предвиди със задоволителна точност геометрията на молекули, при централния атом на които вътрешните електронни слоеве са запълнени, т.е. атомният остатък има сферична симетрия и електронните двойки са разположени на еднакво разстояние от ядрото. Това обаче не е така при някои преходни метали, при които сферичната симетрия е нарушена поради неизградени вътрешни слоеве [6].

За стереохимията на някои молекули имат значение и четириелектронните трицентрови връзки, наречени хипервалентни (HV) връзки [7]. Те се обясняват с ММО. Две σ -HV-връзки се получават при припокриването на една s — или p -орбитала на централния атом с други p -АО на лигандите. Това се осъществява по два механизма на участващите при тях електрони: дативен $L_1 \rightarrow A \leftarrow L_2$ (1:2:1) и донорно-акцепторен $L_{(1)} \rightarrow A \leftarrow L_{(2)}$ (2:0:2). От трите АО се получават три МО — свързваща (σ), несвързваща (σ^n) и анти-свързваща (σ^*).

$$\begin{aligned}\sigma &= \Psi_{L_{(1)}} + \Psi_A + \Psi_{L_{(2)}} \\ \sigma^n &= \Psi_{L_{(1)}} + \Psi_{L_{(2)}} \\ \sigma^* &= \Psi_{L_{(1)}} - \Psi_A - \Psi_{L_{(2)}}\end{aligned}$$

Четири електрона заемат σ и σ^n -орбитали. На фиг. 1 е дадена схема за припокриване на атомни орбитали при ксенона и два флуорни атома (а) и енергетичната диаграма на молекулата на XeF_2 [5], при който за пръв път е въведена представата за хипервалентните връзки. Сигма (σ) HV-връзки съответстват на σ -връзките при sp -хибридизацията в ТВВ. И двете имат линейна насоченост. Докато, обаче, двата електрона на хибридоизираните орбитали образуват с електроните на лигандите двуелектронни двуцентрови връзки, при σ -HV-връзка двата електрона на σ -свързващата орбитала принадлежат на трите атома, а двойката електрони на σ^n -орбитала са концентрирани главно върху лигандите. Затова HV-връзките имат по-голяма дължина, по-малък порядък (0,5) и по-малка енергия от ковалентната (CV) връзка. Освен σ има и π -HV-връзки.



Фиг. 1. Схема на припокриване на атомните орбитали (а) и енергетична диаграма на молекулата на ксенонов дифлуорид XeF_2 (б)

Хибридизацията не е физичен процес. Тя, според някои автори, е математическо средство [6,8], според други — хипотетичен механизъм или постулат [9], който служи само за интерпретиране на еквивалентността на получените връзки в молекулите и ъглите между тях, показани от опита. В хода на химичното взаимодействие, изходните АО претърпяват промяна която засяга разпределението на електронната плътност и енергията им, без да се променя общата енергия на атомите. Или хибридни състояния в изходните атоми не съществуват. Понятията хибридизация и хибридни орбитали са молекулни понятия [10]. Например, при CH_4 четирите енергетично и геометрично еквивалентни връзки не са се получили вследствие на хибридизацията на АО при въглеродния атом преди припокриването им с s -орбиталите на водородните атоми. Те са се получили в момента на реакцията, защото тяхното образуване е термодинамично по-изгодно, отколко-

то да се образуват три еднакви връзки на основата на р-орбиталите и една различна от тях на основата на s-орбиталата. ТВВ фиксира този факт с мощта на хибридизацията. Затова не е правилно да се казва, че въглеродът се намира в sp^3 -хибридно състояние и затова образува тетраедрични връзки. Правилно е да се констатира, че въглеродът образува тетраедрични връзки с водородни атоми, които могат да се опишат с sp^3 -хибридизация [1].

Хибридизацията е смесване на атомни орбитали и затова може да стане и при отсъствие на електрони на тях, и при наличие на единични и двойка електрони на една или повече орбитали [11].

Трябва да се каже, че не във всички случаи може лесно да се обясни стереохимията на молекулни и йонни образowania. В таблица 1 са дадени типове структури въз основа на различни видове хибридизация и с участие на хипервалентни връзки, както и примери за тези структури на прости молекули и йони. В полимерните молекули, както и в молекулите с алкилови, арилови и други радикали, връзките са по-сложни и трябва да се представят отделно.

Таблица 1. Типове структури въз основа на различни видове хибридизация и с участие на хипервалентни връзки

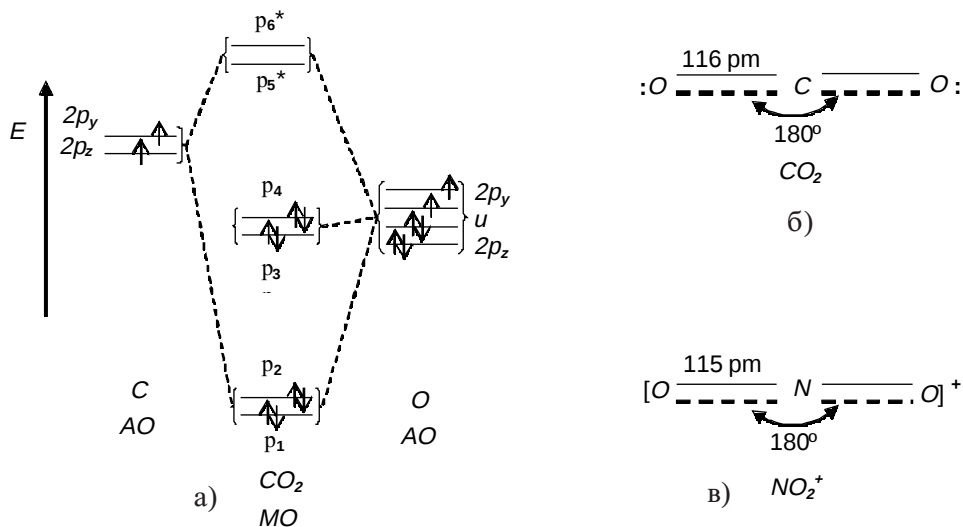
Хибридизация и хибридизация + HV-връзки	Структури	Примери
sp	линейна	CO_2 , CS_2 , HCN , $XC \equiv N$ ($X = F, Cl, Br, CH_3$), $(CN)_2$, NO_2^+ , BO_2^-
$sp + pHV$ -връзки	линейна	N_2O , N_3^- , $[OCN]^-$
sp^2	плоска триъгълна	BX_3 ($X = F, Cl, Br$), GaX_3 , InX_3 , SO_3 , CO_3^{2-} , NO_3^-
sp^2	деформиран триъгълник	COX_2 ($X = F, Cl, Br, CH_3$), NO_2X ($X = F, Cl, Br, CH_3, OH$)
sp^2	ъглова с една неподелена електронна двойка	O_3 , SO_2 , NO_2^- , NOX ($X = F, Cl, Br, CH_3$), $XN=C=O$
$sp^2 + HV$ -връзки	тригонална бипирамида	PF_5 , PCl_5 (газ), пентафлуориди и пентахлориди на As , Sb , Bi , XeO_3F_2 , PCl_3F_2
$sp^2 + HV$ -връзки	деформирана тригонална бипирамида	SF_4 , $[SbF_4]^-$, SOF_4 , XeO_2F_2 , $[IO_2F_2]^-$, $ClOF_3$, ClO_2F_3
sp^3	ъглова с две неподелени електронни двойки	H_2O , H_2O_2 , H_2S , OF_2 , O_2F_2 , S_2Cl_2 , NH_2^- , XeO_2 , ClO_2^- , BrF_2^+ , ICl_2^+ и др.
sp^3	тригонална пирамида с една неподелена електронна двойка	NH_3 , NH_2OH , NX_3 ($X = F, Cl$), PX_3 , SOX_2 ($X = F, Cl, Br, CH_3$), $SeOX_2$ ($X = F, Cl$), ClO_2F , XeO_3 , H_3O^+ , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3

sp^3	тетраедър	$CH_4, CX_4, SiX_4, GeF_4, GeCl_4, SnCl_4, XeO_4, [BH_4]^{-}, [BX_4]^{-}, [GaX_4]^{-}, NH_4^{+}, PH_4^{+}, SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, ClO_4^{-}, BrO_4^{-}, IO_4^{-}$
sp^3	деформиран тетраедър	SO_2X_2, POX_3 и PSX_3 ($X = F, Cl, Br$), ClO_3F, H_3PO_3, H_3PO_4 и др.
sp^3d^2	октаедър	$[AlF_6]^{3-}, [Al(OH)_6]^{3-}, [SiF_6]^{2-}, [PF_6]^{-}, [PCl_6]^{-}, [AsF_6]^{-}, [SbCl_6]^{-}, [BiCl_6]^{-}, [SnCl_6]^{2-}, [PbCl_6]^{2-}, [XeO_6]^{4-}, [IO_6]^{5-}, IOF_5$
само HV-връзки	линейна	$I_3^{-}, XeF_2, KrF_2, ICl_2^{-}, IBr_2^{-}$
само HV-връзки	квадратна	$XeF_4, [BrF_4]^{-}, [IF_4]^{-}, [ICl_4]^{-}$ и др.
само HV-връзки	деформиран октаедър	$XeF_6, [IF_6]^{-}, [SeF_6]^{-}, [TeF_6]^{2-}, [SbF_6]^{3-}$
HV-връзки + CV-връзки	T - образна	$ClF_3, BrF_3, IF_3, XeOCl_2$
HV-връзки + CV-връзки	квадратна пирамида	$ClF_5, BrF_5, IF_5, [SbX_5]^{2-} (X = F, Cl), [BiCl_5]^{2-}, [TeF_5]^{-}, [ClOF_4]^{-}, XeOF_4, [XeF_5]^{+}$

sp-хибридизация, линейна структура

Тази структура е характерна за CO_2 с две двойни връзки, дължината на които е еднаква и равна на 116 pm. Тя е по-малка от дължината на обикновената връзка $C = O$, например при кетоните, равна на 122 pm., и по-голяма от тази на обикновената тройна връзка $C \equiv O$, например при CO — 113 pm. Енергията на двойната връзка при CO_2 е 801 kJ.mol^{-1} и е по-голяма от тази при кетогрупата, равна на 728 kJ.mol^{-1} . Тази сравнително здрава връзка при CO_2 се осъществява по следния начин: при съединяването на въглерода с кислорода се получават две σ -връзки между въглеродния и двата кислородни атома, които се описват с sp -хибридизация на АО при въглеродния атом. Изборът за хибридизацията с p -орбиталата е произволен. Всяка p -орбитала е еднакво пригодна [12]. Останалите две p -нехибридизирани орбитали с по един електрон се припокриват с 4-те p -орбитали на двата кислородни атома с общо 6 електрона. Образуват се две π -свързващи, две π^n -несвързващи и две π^* -антисвързващи МО. Всичко това е дадено на фиг. 2 [1]. Осемте електрона се разполагат на π -свързващите и π^n -несвързващите МО. Плътността на 4-те електрона на π -свързващите МО е делокализирана върху цялата молекула и определя двойните връзки, докато тази на електроните на π^n -МО се концентрира повече върху кислородните атоми. По този начин се намалява електрон-електронното отблъскване в молекулата, което усилва нейната здравина [5]. Аналогична е структурата на CS_2 , а също и на нитриловия катион (NO_2^{+}) и на метаборатния анион (BO_2^{-}), които са изоелектронни на CO_2 . Първият е открит в твърдата фаза на N_2O_5 ($NO_2^{+}NO_3^{-}$), а вторият се среща в някои минерали, съдържащи бор. Той

единствен има линейна структура, докато всички борни съединения имат тригонална или тетраедрична структура [1,13]. Линейна структура има циановодородът (HCN) и неговите производни $\text{XC} \equiv \text{N}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$), като едната връзка $\text{C} - \text{N}$ е хибридна (sp) ($\text{H} - \text{C} - \text{N}$), а останалите две са π -връзки (p-p). Тройната връзка при всички тези съединения е равна на 116 pm. По същия начин се осъществява и линейната структура на дициана ($\text{N} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$).

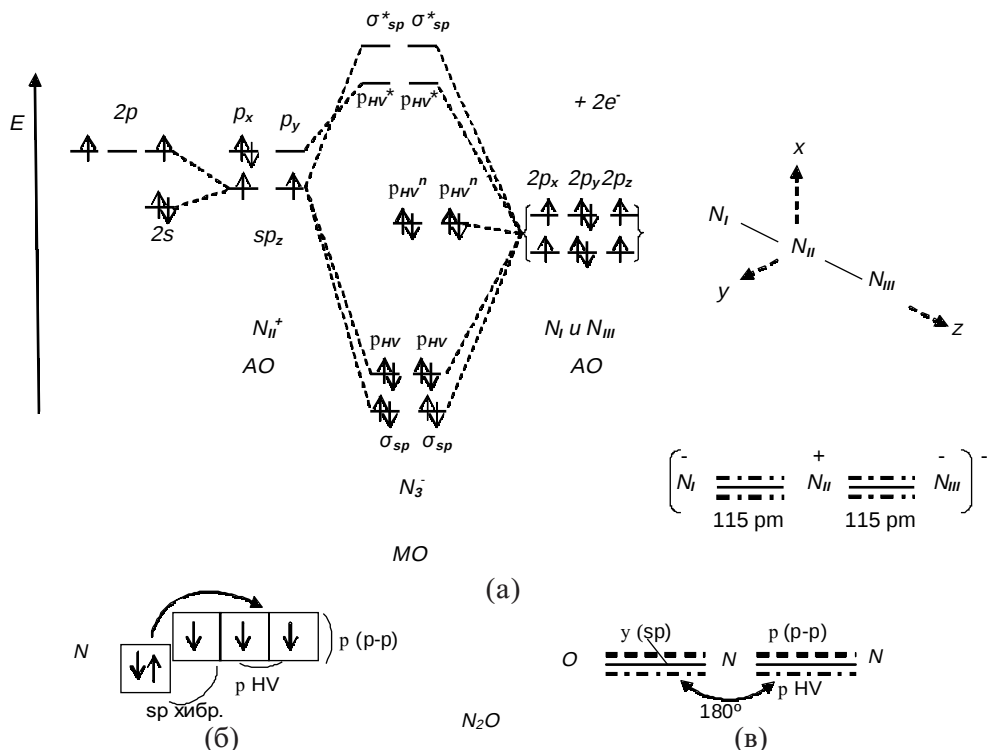


Фиг. 2. Енергетична диаграма на π -орбиталите във CO_2 (а), структура на молекулата на въглероден диоксид CO_2 (б) и на нитрилов катион NO_2^+ (в)

sp-хибридизация + π HV-връзки, линейна структура

За пример ще бъде разгледана структурата на азидния йон (N_3^-), като се използва пълната му енергетична диаграма. Връзките $[\text{N} - \text{N} - \text{N}]$ в N_3^- са еднакви и равни на 115 pm, като тази дължина е по-малка от двойната връзка $\text{N} = \text{N}$ (125 pm) и по-голяма от тройната връзка $\text{N} \equiv \text{N}$ (109 pm). Рентгеноелектронните спектри показват, че в N_3^- има два вида азотни атоми [7]. Централният N_{II} - атом има положителен ефективен заряд. При елементите от втория период с малки атомни радиуси и по-голям брой електрони, придобиването на формален положителен заряд е възможно, защото се намалява високата плътност на електроните и репулсивното им действие. Това улеснява p-p припокриването и образуването на кратни връзки между едноименни атоми. Всичко това не е присъщо на елементите с големи атомни радиуси от следващите периоди [3]. Енергията на $2s$ - и $2p$ -орбиталите на този централен атом N_{II} стоят по-високо в енергетичната диаграма от енергиите на $2p$ -орбиталите на останалите два азотни атома

N_I и N_{III} . Те получават ефективен отрицателен товар от заряда на аниона и от електрона на N_{II} -атома. На техните p_y -орбитали се получават електронни двойки. При това положение между атомите се осъществяват следните връзки: с два електрона при N_{II} и единичните електрони на p_z -орбиталите при N_I и N_{III} , се получават две σ -ковалентни връзки, които се описват с sp -хибридизация на АО при N_{II} ; две π -HV-връзки се получават при припокриване на p_x -орбитала на N_{II} с двойка електрони и p_x -орбиталите на N_I и N_I с по един електрон по дативен механизъм (1:2:1) и две π -HV-връзки — при припокриване на p_y -орбиталите с двойки електрони на N_I и N_{III} със свободната p_y -орбитала на N_{II} по донорно-акцепторен механизъм (2:0:2). Кратността на връзките е по-малка от 1. Всичко това е показано на фиг. 3 [7]. Както беше казано, π -връзките се съвместяват със σ -връзките и не влияят на линейната симетрия. Общата кратност на връзките е около 2, а степента на окисление на азотните атоми в азидния йон е най-малко равна на $-1/3$. Образуването на линейната структура на N_2O е показано на фиг. 3. Аналогична е структурата на цианатния йон $(OCN)^-$ с централен атом въглерод.



Фиг. 3. Енергетична диаграма на азиден йон N_3^- с π -хипервалентни връзки (а); диазотен оксид N_2O — разпределение на електроните във валентната обвивка на азота (б) и структура на молекулата N_2O (в)

sp²-хибридизация, плоска триъгълна структура

Характерна планарна триъгълна структура има SO₃, двойните връзки в която могат да се обяснят с участието на d-орбитали по следния начин: поради голямата електроотрицателност на кислородните атоми, на ядрото на сярата се индуцира допълнителен заряд, който действа свиващо на 3d-орбиталите, като понижава тяхната енергия и намалява тяхната дифузност. В такъв случай, те могат да участват в образуването на π-връзки. Най-на-пред с електроните на 3s-, 3p_x- и 3p_y-орбиталите при серния атом и единичните електрони на p-орбиталите на трите кислородни атома се образуват три двуцентрови σ-връзки, които се описват с sp²-хибридизация на АО при серния атом. При него остават още три електрона — един на нехибридизираната p_z-орбитала и два промотирани на 3d_{xz} и 3d_{yz}-орбиталите. При промотиране на електрони от една на друга атомна орбитала, атомът минава във валентно състояние. При това не е необходимо това да бъде свързано с обръщане на спина на електроните, защото в крайното валентно състояние ориентацията на спините е хаотично [14]. Трябва да се каже, че промотирането, както и хибридизацията, не е „реален“ процес, при който един атом е в някакво възбудено състояние, за да образува след това връзки. То е съдействие за промяна на глобалната енергия, която се произвежда, когато се образуват връзките [15]. Нехибридизираната p_z-орбитала и двете 3d-орбитали при серния атом се припокриват с p-орбиталите на кислородните атоми и дават 3π-свързващи и 3π*-антисвързващи МО. Това е представено на фиг. 4. Всичките 6 електрона се разполагат на π-свързващите орбитали и образуват двойните връзки.

В случая sp²-хибридизацията е представена като комбинация на s— и p-орбитали при серния атом с единични електрони. Плоската триъгълна структура на SO₃ обаче подсказва, че тази хибридизация би могла да се осъществи и от три АО при серния атом с налични електронни двойки. Те се получават с прескачане на един електрон от едната на другата p-орбитала. Как обаче по-нататък тези електронни двойки образуват връзки с електроните на кислородните атоми, не е ясно. Би могло да се предположи, че в процеса на реакцията, всяка sp-хибридна орбитала с електронна двойка се припокрива с две едноелектронни p-орбитали на един и същ кислороден атом и се образуват две МО — едната σ(s-p) и другата — π(p-p), които осъществяват двойните връзки при SO₃. Случаят е аналогичен с припокриването на една s- или p-орбитала с двойка електрони с две други p-орбитали на два атома с единични електрони, при което обаче се получават две единични HV—валентни връзки. Прескачането на един електрон от една на друга p-орбитала при серния атом и получаването на двойни връзки с кислородни атоми, които се описват с sp²-хибридизация, е енергетично по-изгодно, отколкото получаването на тези двойни връзки чрез промотиране на електрони

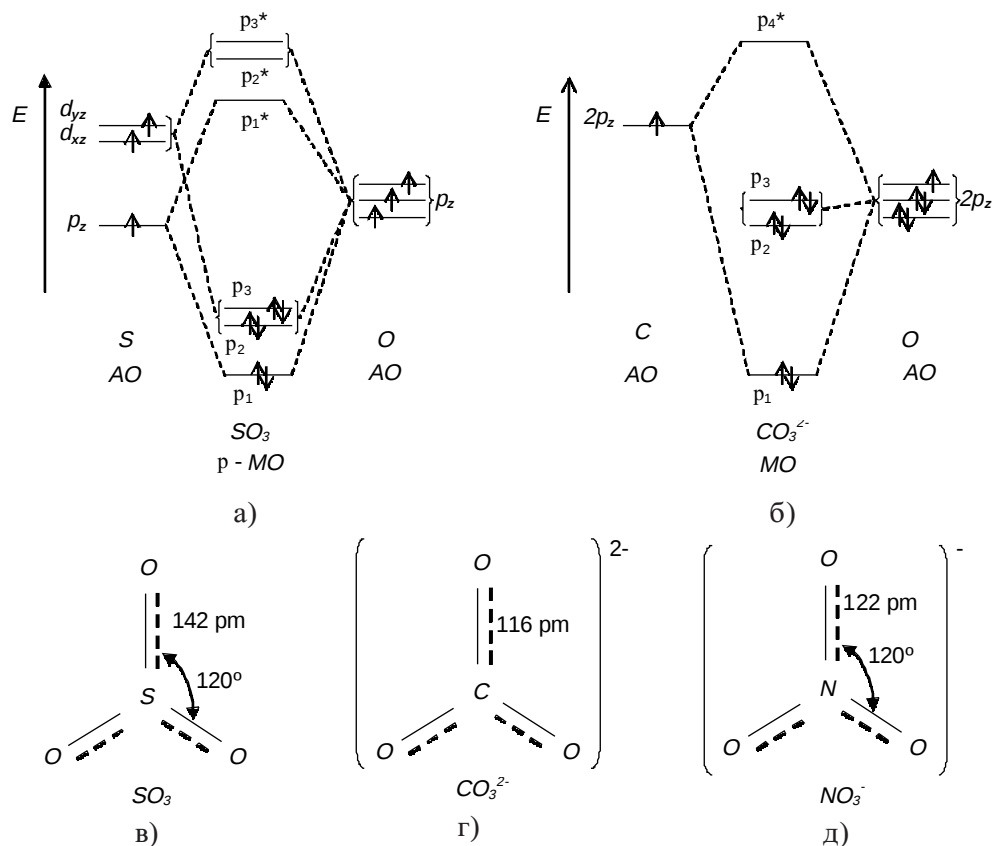
от s— и p-орбиталите на две d-орбитали. Основание за това твърдение дава получаването на XeO_3 и XeO_4 с готови електронни двойки при Xe, при които е изключено участието на d-орбитали. По същия начин би могло да се обясни и получаването на азотните оксиди, при азотните атоми на които въобще няма d-орбитали.

При двата случая за обяснение структурата на SO_3 (с участие и без участие на d-орбитали), е необходима енергия, която се отразява на стабилността на молекулата на SO_3 . Както е известно, тя съществува само в газова фаза. В кондензирани фази се получават полимери, при което молекулата се „освобождава“ от напрежението, създадено при получаването ѝ, и преминава в стабилно за сярата sp^3 - тетраедрично състояние. Получените твърди α -, β - и γ -полимери са с тетраедрична конфигурация [13].

Според теорията на Гилеспи, при обяснение структурата на SO_3 и други подобни молекули, допускането за участие или неучастие на d-орбитали не е необходимо [4]. Трите кислородни атома се ориентират около ядрото на сярата така, както се ориентират три единични електрона с еднакви спинове, т.е. положението на атомите с двойни връзки не се различава от това на атомите с единични връзки, стига да е спазен принципът за максимално средно разстояние между лигандите и минимално репулсивно действие на електронните двойки при тях. Поради различната електронна плътност обаче, при двата вида връзки, молекулите обикновено са с деформирана структура. По-сложните условия и обстоятелства при образуването на двойните връзки при оксиди и оксидни съединения е причина, щото техния порядък да е по-малък от две. Например, при двойните връзки в ClO_4^- — йон, той е 1,5; при SO_4^{2-} — 1,25; при PO_4^{3-} — малко по-голям от 1 и т.н. [3]. Затова в много учебници в структурите на оксиди, оксидни и тио-съединения не фигурират двойни връзки.

По-просто се описва получаването на двойните връзки в CO_3^{2-} и NO_3^- — йони, които са изоелектронни на SO_3 . За карбонатния йон, например, те се получават при припокриване на нехибридизираната p_z -орбитала при въглеродния атом, която получава един електрон от s-орбиталата и p_z -орбиталите на трите кислородни атома. От тези четири АО се получават четири МО — една π -свързваща, две π^n -несвързващи и една π^* -антисвързваща. Електронът на p_z -орбиталата при въглеродния атом, единичните електрони на p_z -орбиталите при кислородните атоми плюс двата електрона на CO_3^{2-} — общо 6 електрона заемат π -свързващата и π^n -несвързващите МО. Това е представено на енергетичната диаграма само за π -връзките на фиг. 4. При образуването на карбонатния йон, участват електроните на π -свързващата МО, електронната плътност на които е делокализирана с 1/3 участие във всяка хибридна връзка. Делокализирана е и плътността на електроните, на-

миращи се на π -несвързващите МО, което определя представеното на фигурата структура на CO_3^{2-} .



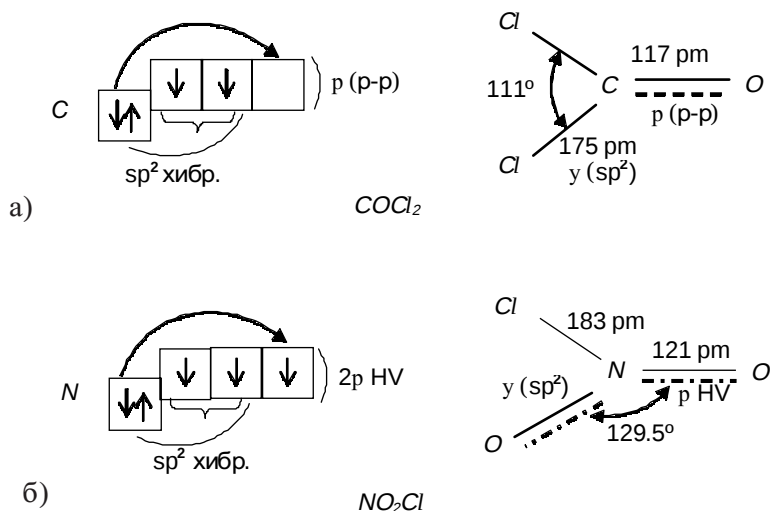
Фиг. 4. Енергетична диаграма на π -орбиталите в серен триоксид SO_3 (а) и в карбонатен анион CO_3^{2-} (б); структура на молекулата на серен триоксид SO_3 (в), на карбонатен анион CO_3^{2-} (г) и на нитратен анион NO_3^- (д)

sp^2 -хибридизация, деформирана триъгълна структура

В тази група са съединения с обща формула COX_2 . При нейния представител фосгена COCl_2 , валентните връзки между C, O и Cl се описват с sp^2 -хибридизация, като един електрон от s-орбиталата прескача на нехибридизираната свободна p_z -орбитала (Фиг. 5). Тя се припокрива с p_z -орбиталата на кислородния атом с един електрон и се осъществява двойната му връзка. Деформацията на тригоналната структура се причинява от по-късата двойна връзка и от по-малкия ъгъл $\text{Cl} - \text{O} - \text{Cl}$, поради репулсивното действие на по-голямата електронна плътност при $\text{C} = \text{O}$. За останалите

карбонилхалогениди COF_2 , COBr_2 , дължината на връзката $\text{C}=\text{O}$ и ъгълът XCH , са съответно 117 и 113 pm; 108° и 110° .

Деформирана триъгълна структура имат и нитрилови съединения от вида NO_2X ($\text{X}=\text{F}$, Cl , CH_3 , OH). При тях, електрони на s - p_x - и p_y -орбитали при азота образуват двуелектронни σ -връзки с единични електрони при кислородните атоми и хлорния атом например, които се описват с sp^2 -хибридизация. Същевременно, един електрон от s -орбиталата на азота, прескача на нехибридираната p_z -орбитала и образува електронна двойка (фиг. 5). Тази орбитала се припокрива с p_z -орбиталите на двата кислородни атома с по един електрон, при което се получават три МО: π -свързваща, π^n -несвързваща и една π^* -антисвързваща (фиг. 1). Четирите електрона се разполагат на π -свързващата и π^n -несвързващата орбитали. Така чрез две πNV -връзки, които се съвместяват със σ -връзките, се осъществяват двойните връзки при кислородните атоми. Репулсивното действие на електроните от двойните връзки се усилва от двойката електрони π^n -несвързващата орбитала на NV -връзките. Затова ъгълът $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ е по-голям от 120° и той за нитриловия флуорид NO_2F , нитриловия хлорид NO_2Cl , нитрометана CH_3NO_2 и азотната киселина NO_2OH е съответно: 130° , $129,5^\circ$, 130° и $130,3^\circ$. Дължината на връзката $\text{N}=\text{O}$ е съответно: 123, 121, 120 и 121 pm [1].



Фиг. 5. Разпределение на електроните във валентната обвивка на въглерода и структура на молекулата на фосген COCl_2 (a); разпределение на електроните във валентната обвивка на азота и структура на молекулата на нитрилов хлорид NO_2Cl (б)

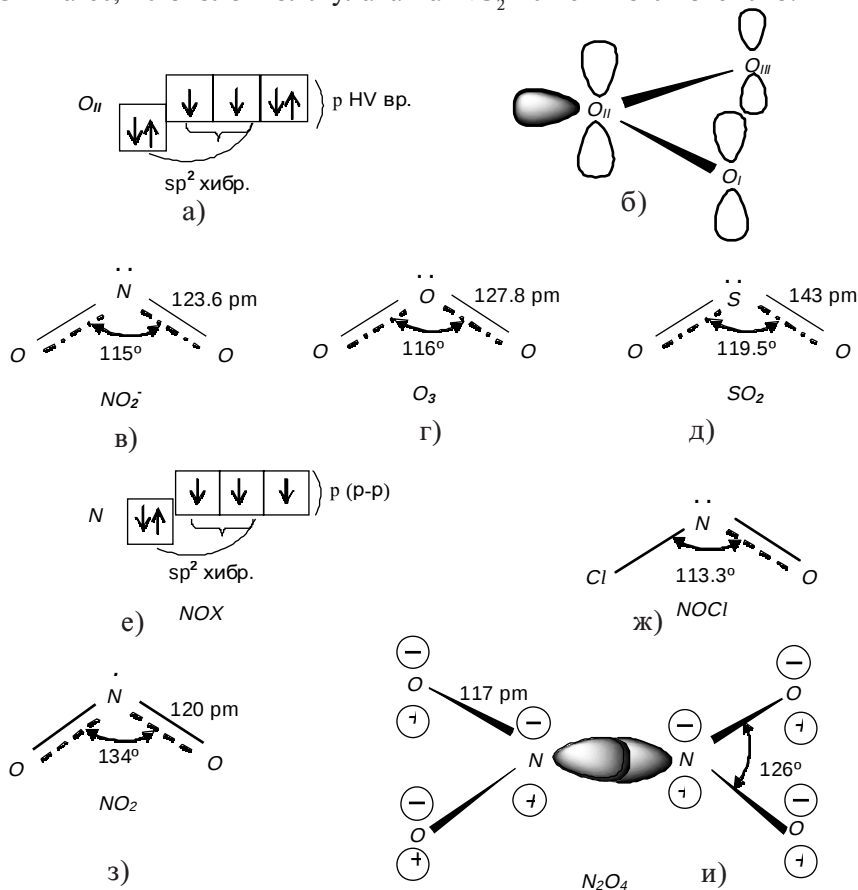
sp²-хибридизация, ъглова структура с една неподелена електронна двойка

Един от представителите на тази група е озонът с диполен момент $\mu = 0,53$ D. Централният от трите кислородни атома се означава с O_{II} . Електроните на валентната му обвивка са разположени, както е показано на фиг. 6. При взаимодействие с другите два атома O_I и O_{III} , единичните електрони на p_x и p_y -орбиталите при O_{II} с единични електрони на p -орбитали при O_I и O_{III} , образуват двуелектронни двуцентрови връзки, които, заедно с неподелената електронна двойка при s -орбиталата, се описват с sp^2 -хибридизация на АО при O_{II} . Връзките са здрави σ -връзки с порядък 1-ца. Неподелената електронна двойка придава ъгловата структура на молекулата. Нехибридизираната $2p_z$ -орбитала с двойка електрони при O_{II} се покрива с p_z -орбиталите на другите два кислородни атома и се образуват две π HV-връзки (фиг. 6), които както при молекулите на NO_2X , определят двойните връзки при озона, но не променят неговата структура. Порядъкът им е по-малък от 1-ца. Общо връзките между кислородните атоми е $\approx 1,5$. Това обяснява голямата реактивоспособност на озона [7].

С участието на HV-връзки в молекулата на озона могат да се обяснят и неговите оптични свойства. Както е известно, той има синкав цвят, който се дължи на поглъщането на фотоните на оранжевите лъчи при прехода на електрони от π^n -несвързващата МО при HV-връзки на π^* -антисвързващата орбитала. Тези свойства не могат да се обяснят с ТВВ и ТОВЕД. Аналогични на структурата на озона са структурите на изоелектронните му молекула SO_2 и нитритния анион NO_2^- . В тази група са и нитрозилните съединения от вида NOX ($X = F, Cl, Br, CH_3, OH$) и халогенопроизводните на изоциановата киселина ($XN = C = O$). Ъглите $X - N - O$ и $X - N - C$ са по-малки от 120° , вследствие влиянието на неподелената електронна двойка. Те са както следва: $NOF - 110^\circ$, $NOCl - 113,3^\circ$, $NOBr - 114^\circ$, $HONO - 110,6^\circ$. Дължината на връзката $N = O$ в pm е съответно 113, 114, 115 и 118 [1]. Прави впечатление, че връзката $N = O$ в тези съединения (NOX) е по-къса от връзката в молекулите на съединенията NO_2X . В първия случай двойната връзка при кислородния атом се определя от π (p - p) връзка и има порядък около 2, докато тази при кислородните атоми на NO_2X се определя от π HV-връзка и има порядък $\approx 1,5$.

Към този тип съединения с ъглова структура трябва да се отнесе и NO_2 , който, за разлика от посочените примери, вместо неподелена електронна двойка на една от sp^2 -хибридни орбитали, има само един електрон. Това е причина ъгълът $O - N - O$ да е по-голям от 120° (134°). По ММО този електрон се намира на несвързваща МО. По ТВВ не е решен въпросът дали се намира на s или на p -орбитала. Ако се съди обаче по плоската конфигурация на димера N_2O_4 и голямата дължина на връзката $N - N$ (175 pm), може да се предположи, че той се намира на p -орбитала и че връзката $N -$

N е π -връзка. Схема за образуването на тази връзка е дадена на фиг. 6 [1].
Неизяснен, обаче, остава въпросът как се осъществява sp^2 -хибридизацията. Смята се, че около молекулата на NO_2 не всичко е изяснено.



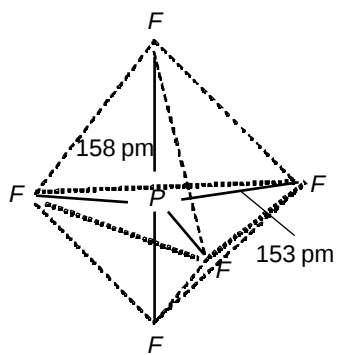
Фиг. 6. Разпределение на електроните във валентната обвивка на O_{II} в молекулата на озона (а); образуване на две π -HV връзки между трите кислородни атома (б); структура на молекулата на нитритен анион NO_2^- (в), на озон O_3 (г) и на серен диоксид SO_2 (д); разпределение на електроните във валентната обвивка на N в NOX (е); структура на нитрозилхлорид NOCl (ж); структура на молекулата на азотен диоксид NO_2 (з) и схема за образуването на молекулата на диазотен тетраоксид N_2O_4 (и)

sp^2 -хибридизация + HV-връзки, тригонална бипирамида

Такава структура имат пентахалогенидите на P, As, Sb и Bi, като при фосфора са познати всички пентахалогениди, а при As, Sb и Bi — само пентафлуориди и пентахлориди; при това AsCl_5 и BiCl_5 са много нестабилни.

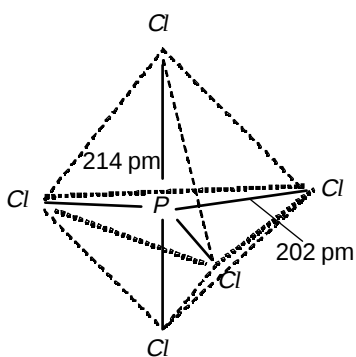
На фиг. 7 са дадени структурите на PF_5 и PCl_5 с техните параметри [18]. Екваториалните връзки са σ - на основата на sp^2 -хибридизация на АО при Р-ния атом, образувани от единичните електрони на Р-ния атом и електроните на три флуорни, съответно на три хлорни атома. Същевременно става прескачане на един електрон от s-орбиталите на p_z -орбиталите. Последните се припокриват с p_z -орбиталите с по един електрон на останалите флуорни и хлорни атоми и се образуват по две HV-връзки. Вижда се, че HV-връзките са по-дълги от ковалентните. Неравностойното положение на Cl-атоми в PCl_5 е доказано чрез изотопен обмен с Cl^* в разтвор на тетрахлорметан, който протича по-бързо за два хлорни атома и по-бавно — за останалите три [16]. Правилна тригонална бипирамида е и структурата на ксеноновия триоксодифлуорит (XeO_3F_2), при който кислородните атоми заемат екваториално положение, а флуорните — аксиално. При смесени халогениди на фосфора флуорните атоми също заемат аксиално положение. Това е потвърждение за наличието на HV-връзки, при които участват именно силно електроотрицателните флуорни атоми. Трябва да се отбележи, че за тригоналнобипирамидалните структури и някои други, в теорията на Гилеспи също се посочва разлика в дължините на екваториалните и аксиалните връзки, което се обяснява с различния брой съседни електронни двойки, действащи отблъскващо [5].

Молекули със състав AX_5 биха могли да имат и структура квадратна бипирамида (КП). Опитът показва, че всички прости AX_5 съединения имат структура тригонална бипирамида (ТБП) [12]. Този факт не може да обясни ТОВЕД, защото репулсивното действие на свързващите електронни двойки при двете структури и техните параметри не се различават много [15,17]. Коя е причината? Структурата КП може да се осъществи по два начина (фиг. 7): първият е участието на d-орбитала ($d_{x^2-y^2}$) при sp^3d -хибридизация и вторият — с една ковалентна и четири HV-връзки. В първия случай енергетичната бариера от прехода на един електрон от s— на d-орбитала (КП) е по-голяма от тази на прехода от s— на p-орбитала (ТБП); при втория — една ковалентна и четири HV-връзки (КП) изграждат по-слаба структура от три σ - и две HV-връзки (ТБП). При това σ -връзките са получени при припокриване на по-протяжните sp^2 хибридни орбитали с p-орбиталите на лигандите. Друга причина може да е по-голямата симетрия при ТБП от тази при КП. Интересно е, че структура КП имат молекули, съдържащи и неподделена електронна двойка. При това тя е изградена от една CV и четири HV-връзки. Неподделената електронна двойка подобрява симетрията на структурата. Някои автори я определят като деформиран октаедър. Не е ясно, обаче, как тя подобрява здравината на връзките.



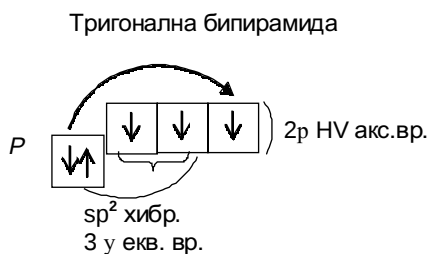
а)

PF_5

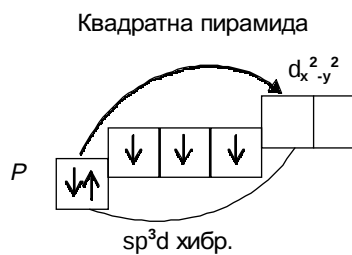


б)

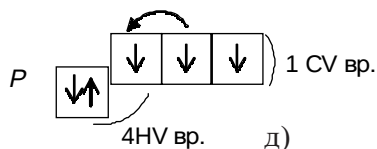
PCl_5



в)



г)



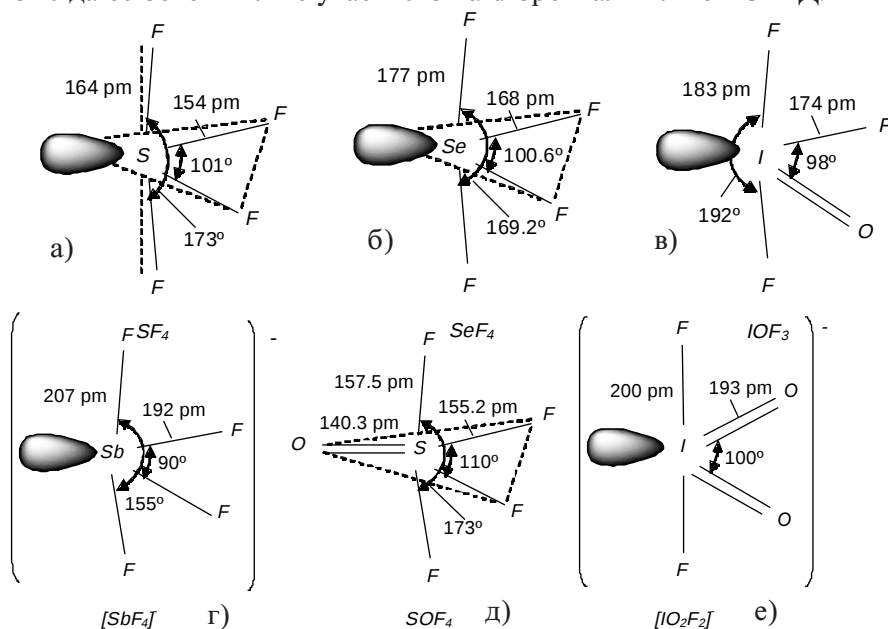
д)

Фиг. 7. Пространствена структура на молекулите на фосфорен пентафлуорид PF_5 (а) и фосфорен пентахлорид PCl_5 (б); образуване на структура тригонална бипирамида (ТБП) чрез 3σ -екваториални връзки при sp^2 -хибридизация на АО при Р-атом и $2HV$ -връзки (в); образуване на структура квадратна пирамида (КП) чрез sp^3d -хибридизация на основата на $d_{x^2-y^2}$ -орбиталата (г) и чрез $4 HV$ и една CV -връзки (д)

sp^2 -хибридизация + HV -връзки, деформирана тригонална бипирамида

Такава деформирана структура има SF_4 [18]. Деформацията се причинява от неподелената електронна двойка, която и в други молекули с такава структура, се намира в екваториална позиция. При това положение, тя взаимодейства с две свързващи двойки. В аксиално положение тя би взаимодействала с три свързващи двойки, които ще ѝ предоставят по-малък обем. По същата причина и атоми, свързани с двойни връзки с централния атом, заемат екваториални позиции [5]. Връзките между екваториалните два F-ни атоми с неподелена електронна двойка и централния S-атом в SF_4 са

двучентови σ -връзки (sp^2 -хибридизация), а тези между аксиалните F-ни атоми и S-атом — HV-трицентрови четириелектронни [12,18]. Затова дължината им е различна. Наличието на свободна електронна двойка изкривява HV-връзките и намалява силно ъгъла F — S — F в основата на бипирамидата. Аналогична е структурата на SeF_4 , на йодиловия трифлуорид IOF_3 и на антимоновия тетрафлуориден анион $[SbF_4]^-$ (Фиг. 8). При тиониловия тетрафлуорид, на едната sp^2 -хибридна връзка, вместо неподелена електронна двойка, има един кислороден атом. При ксеноновия диоксодифлуорид $[XeO_2F_2]$ и при изоелектронния на него диоксойодилфлуориден анион $[IO_2F_2]^-$, на едната sp^2 -хибридна връзка остава неподелена електронна двойка, а другите две връзки са двойни на кислородните атоми с ксенона и с йода. Деформирани триъгълни бипирамиди са и структурите на хлорилфлуорида, в който хлорът е в +5 степен на окисление и на диоксохлорилфлуорида, в който хлорът е в +7 степен на окисление. В последните два примера хипервалентните връзки F — Cl — F са доказани с вибрационни спектри [3]. Получаването на двойните връзки при кислородните атоми на тези и други съединения, при които това не може да се обясни с $\pi(p-p)$ -връзки или с πHV -връзки, може да се обясни или с участието на d-орбитали или с ТОВЕД.



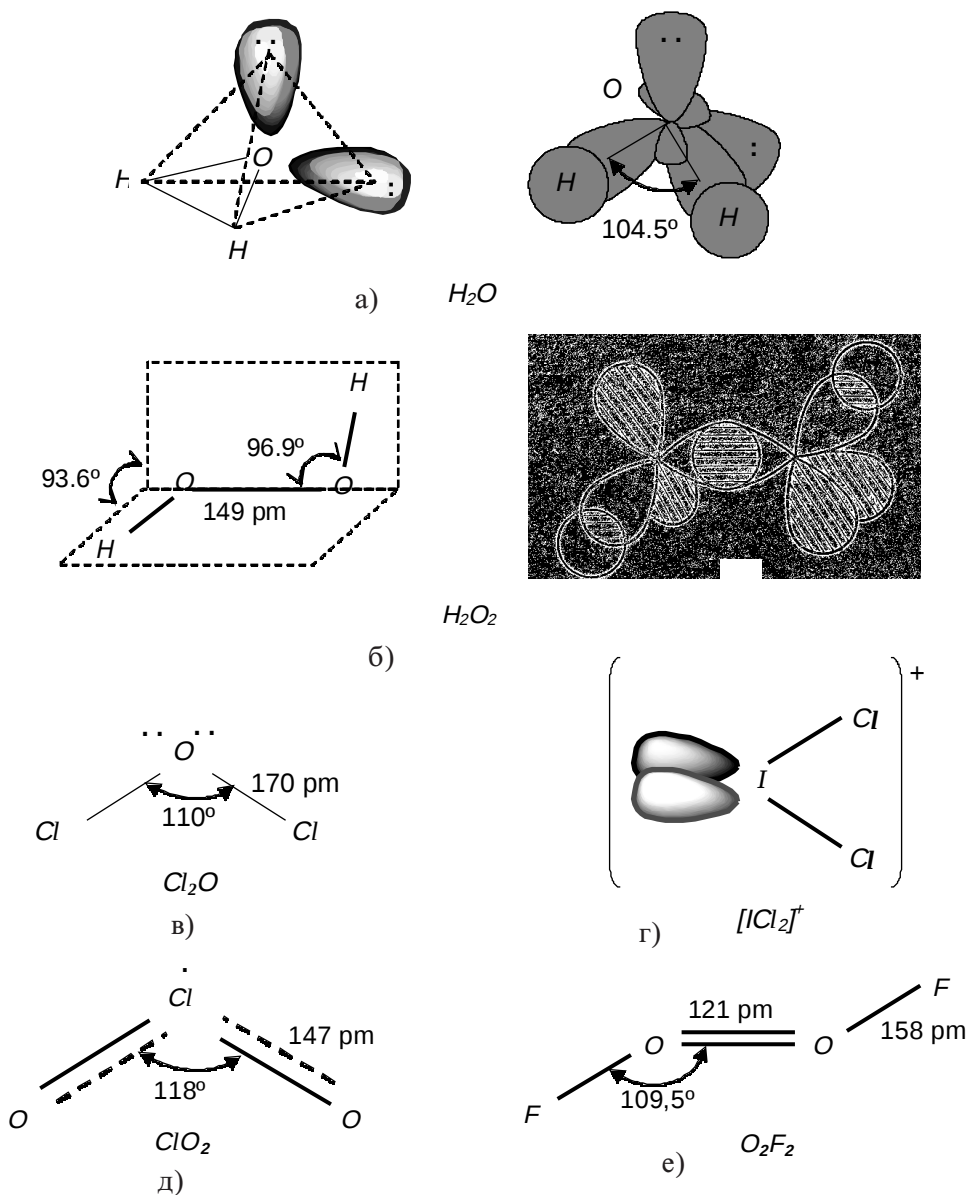
Фиг. 8. Структура на молекулата на серен тетрафлуорид SF_4 (а), на селенов тетрафлуорид SeF_4 (б), на йодилов тетрафлуорид IOF_4 (в), на антимонов тетрафлуориден анион $[SbF_4]^-$ (г), на тионил тетрафлуорид SOF_4 (д) и на диоксойодилфлуориден анион $[IO_2F_2]^-$ (е)

sp³-хибридизация, ъглова структура с две неподелени електронни двойки

В молекулата на водата на две хибридни орбитали при кислородния атом остават две неподелени електронни двойки. Тяхното репулсивно действие определя ъгловата структура на молекулата и намаляване на валентния ъгъл $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ до $104,5^\circ$ [18]. В молекулата на H_2O_2 при кислородните атоми остават по две хибридни орбитали с неподелени електронни двойки. Ако бъдат изключени като несвързващи, с едните хибридни орбитали при двата кислородни атома се осъществява $\text{O} - \text{O}$ -връзка, а с другите — $\text{O} - \text{H}$ -връзките. Отблъскването на неподелените електронни двойки сближава връзките $\text{O} - \text{H}$ и $\text{O} - \text{O}$ и намалява валентния ъгъл $\text{H} - \text{O} - \text{O}$. Аналогична е структурата на дикислородният дифлуорид (O_2F_2), но с много по-малка разстояние между кислородните атоми (121 pm) — почти такова, каквото е в кислородната молекула (120,7 pm). Връзката $\text{O} - \text{O}$ е с порядък 2, докато тази при H_2O_2 е с порядък 1. Връзките $\text{O}-\text{F}$ са с дробен порядък. Тази структура на O_2F_2 се обяснява по следния начин: орбиталите на двата флуорни атома с единични електрони се припокриват поотделно с π^* -антисвързващите орбитали при молекулата на кислорода с единични електрони и образуват две трицентрови MO , всяка от които обхваща два атома кислород и един атом флуор. Така се получават слаби двуелектронни трицентрови връзки [3]. При това става пренос на електрична плътност от силно електроотрицателните флуорни атоми към връзката $\text{O} - \text{O}$, като се усилва нейната здравина и се намалява порядъкът на връзките $\text{O} - \text{F}$ [1,3].

Ъгловата структура с две неподелени електронни двойки имат още: амидният йон NH_2^- , който е изоелектронен на H_2O ; кислородният дифлуорид OF_2 , Cl_2O , SCl_2 , XeO_2 , ClO_2^- (хлоритен анион), при които втората електронна двойка се получава от единичния електрон в молекулата на ClO_2 и зарядния електрон. Интерхалогенидните катиони BrF_2^+ , ICl_2^+ и други подобни, са открити в съединенията $[\text{BrF}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{ICl}_2]^+[\text{SbCl}_4]^-$, които най-напред са били смятани за прости адукти, например $\text{BrF}_3 \cdot \text{SbF}_5$ [1].

Към тази група трябва да се отнесе и хлорният диоксид ClO_2 , който на едната хибридна орбитала има един, вместо два електрона. Случаят е аналогичен на молекулата на NO_2 . Поради по-слабото отблъскване на трите електрона на двете sp^3 -хибридни орбитали, валентният ъгъл $\text{O} - \text{Cl} - \text{F}$, както и при NO_2 , е по-голям от тетраедричния (Фиг. 9). Двата оксида се различават по това, че докато NO_2 лесно димеризира, при ClO_2 не се получават димери. В енергетичните диаграми на молекулите им, единичният електрон при NO_2 се намира на несвързваща орбитала, която граничи с валентната обвивка и той участва в химични връзки; единичният електрон при ClO_2 се намира на антисвързваща орбитала, далеч от ядрото и валентната зона [5].



Фиг. 9. Структура на молекулата на водата H_2O и припокриване на две от хибридните орбитали с орбиталите на водородните атоми (а); структурни параметри и припокриване на орбиталите (орбитална диаграма) при образуването на водороден пероксид H_2O_2 (б); структура на молекулата на дихлорен оксид Cl_2O (в), на йодилдихлориден катион $[ICl_2]^+$ (г), на хлорен диоксид ClO_2 (д) и на дикислороден дифлуорид O_2F_2 (е)

sp³-хибридизация, тригонална пирамида с една неподелена електронна двойка

В молекулата на NH_3 на една хибридна орбитала при азотния атом остава една неподелена електронна двойка (фиг. 10). Нейното репулсивно действие върху трите електронни двойки е причина за пространственото разположение на атомите във вид на триъгълна пирамида и свиване на валентния ъгъл $\text{H} - \text{N} - \text{H}$ до $103,3^\circ$ [18]. В основата на пирамидата са водородните атоми, а на върха — азотния атом. Аналогична структура имат NF_3 , всички халогениди на фосфора PX_3 , хидроксиламина NH_2OH , тионилхалогениди SOX_2 и др. С пирамидална структура са също анионите ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , SO_3^{2-} , ксеноновият триоксид XeO_3 (изоелектронен на IO_3^-), хидриксониевият йон H_3O^+ (изоелектронен на NH_3), диоксохлорилфлуорида ClO_2F и др.

Преди да се премине към тетраедричните структури, ще бъде обяснено изменението на валентния ъгъл при водородните съединения, аналози на NH_3 и H_2O в VA и V_A групи:

	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
ъгъл $(\text{H}-\text{A}-\text{H})^\circ$	107,3	93,6	91,8	91,3
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
ъгъл $(\text{H}-\text{A}-\text{H})^\circ$	104,5	92,1	91,0	90

Максималният брой електронни двойки, които се разполагат около атомите на елементите от II период, е четири — свързващи и несвързващи. Ъгълът между получените четири връзки, подредени във вид на тетраедър, според ТОВЕД не може да се различава значително от $109,5^\circ$. В следващите периоди максималният брой електронни двойки около атомите би трябвало да е девет. По неизвестни досега причини, той е четири за неподелени електронни двойки при благородните газове и шест — в случай на свързващи двойки [4]. Фактът, че при някои тежки елементи се наблюдава координация на седем и осем електронни двойки, би могло да се предположи, че причините са стерични и репулсивно действие на електроните при лигандите. При шест свързващи двойки, допустимият ъгъл, до който може да достигне тяхното разположение, пак по теорията на Гилеспи, е 90° . Ако например на валентното ниво има четири електронни двойки, тогава неподелените една или две притискат орбиталите, на които са свързващите електронни двойки и намаляват валентния ъгъл, но не повече от 90° , както това се вижда от посочените данни. С теорията на Гилеспи се обяснява и промяната на валентния ъгъл в зависимост от лигандите. Колкото по-електроотрицателни са те, толкова по-силно се измества в тяхна посока електронната плътност на σ -връзките. Това води до намаляване на ъгъла $\text{L}-\text{A}-\text{L}$, например:

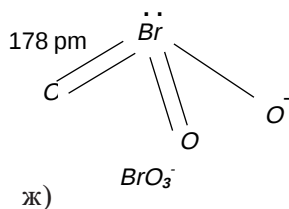
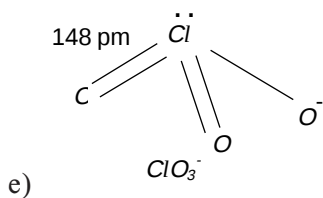
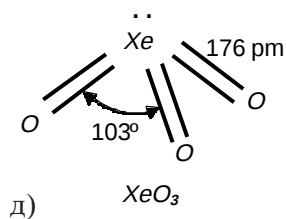
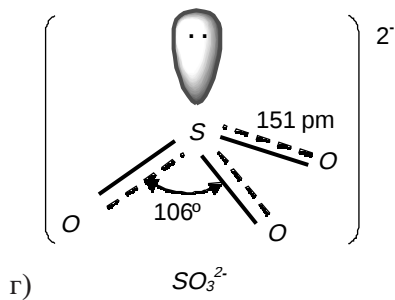
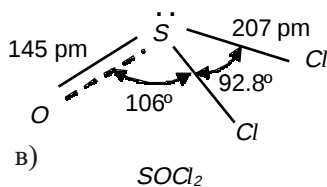
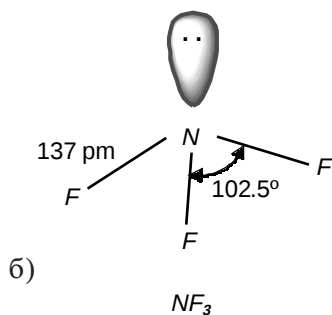
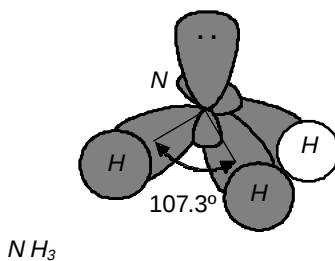
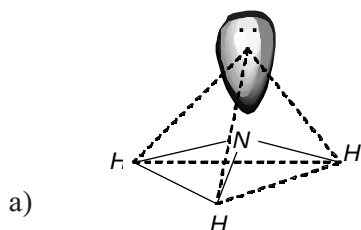
	H_2O	OF_2	;	NH_3	NF_3
ъгъл $(\text{L}-\text{A}-\text{L})^\circ$	104,2	103,2	;	107,3	102

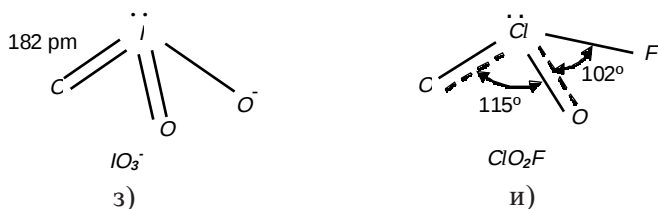
Други примери са валентните ъгли при фосфорните и арсеновите халогениди:

ъгъл (L-A-L) $^{\circ}$ $\text{PF}_3 = 97,8 < \text{PCl}_3 = 100,3 < \text{PBr}_3 = 101,5 < \text{PI}_3 = 102$

ъгъл (L-A-L) $^{\circ}$ $\text{AsF}_3 = 96,2 < \text{AsCl}_3 = 98,5 < \text{AsBr}_3 = 99,6 < \text{AsI}_3 = 100,2$

Ако обаче се сравнят валентните ъгли при PH_3 и AsH_3 с тези на съответните халогениди, се наблюдава аномалия, която все още няма задоволително обяснение.





Фиг. 10. Структура на молекулата на амонияк NH_3 и припокриване на три от хибридниите орбитали с орбиталите на водородните атоми (а); структура на молекулата на азотен трифлуорид NF_3 (б), на тионилов хлорид SOCl_2 (в), на сулфитен анион SO_3^{2-} (г), на ксенонов триоксид XeO_3 (д), на хлоратен ClO_3^- (е), броматен BrO_3^- (ж) и йодатен IO_3^- (з) аниони, на диоксхлорилфлуорид ClO_2F (и)

sp^3 -хибридизация, тетраедрична структура

От известните примери за този тип хибридизация интерес представляват йоните SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- и други подобни, при които се образуват четири двучентови σ -връзки, ориентирани по върховете на правилен тетраедър. Например при SO_4^{2-} тези връзки се образуват от четири електрона на сярата и четири единични електрона при кислородните атоми. Връзките между централния атом и лигандите са по-къси от единични връзки на тези елементи [3], което показва, че са налице и допълнителни взаимодействия. Според ММО те могат да се осъществят с участие на d-орбитали по следния начин: двата останали електрона при серния атом се промотират на $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ -орбиталите (фиг. 4). Тези орбитали се припокриват с четирите p-орбитали на кислородните атоми, на които орбитали има общо 6 електрона ($4+2$ зарядни). От тези 6 АО се образуват 6 МО — две π -свързващи, две π^n -несвързващи и две π^* -антисвързващи. Осемте електрона заемат свързващите и несвързващите орбитали и тяхната плътност се делокализира на четирите хибридни връзки. Някои автори лансират идеята, че допълнителни връзки могат да се получат чрез припокриване на запълнени с електронни двойки p-орбитали при кислородни атоми със свободни 3d-орбитали при серния атом — фиг. 11 [3]. Има и друга идея, че тези кислородсъдържащи аниони могат да се образуват и без участие на d-орбитали [3,4,7]. Както при серния триоксид, sp^3 -хибридизацията може да се представи като комбинация от АО, на които има електронни двойки. Това става при XeO_4 , който също има тетраедрична структура. При SO_4^{2-} например, четирите електронни двойки при серния атом се получават с допълнителните два зарядни електрона. Същото важи и за другите кислородсъдържащи аниони като се използват съответните зарядни електрони. Що се отнася до стабилността на йоните SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , тя намалява в този ред, защото намалява способността за sp^3 -хибридизация, поради увеличаване на енергетичната разлика между 3p- и 3s-орбитали.

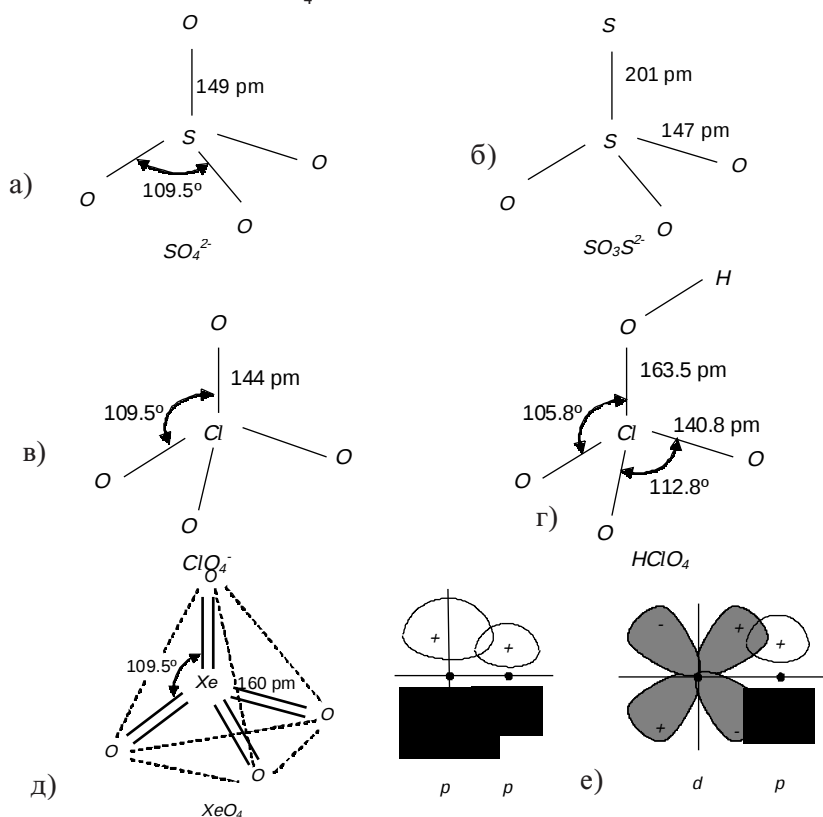
Елемент	Si	P	S	Cl
(3p-3s) eV	5,2	5,6	9,8	11,6

При аналогичния ред аниони от 4-тия период, енергетичната разлика (4p-4s) при централния атом е по-голяма:

Елемент	As	Se	Br
(4p-4s) eV	6,8	10,4	12,0

Затова тези йони са по-нестабилни от предшестващите, като устойчивостта им намалява от As към Br.

Тетраедрична структура имат много съединения, някои от които са дадени в Таблица 1 — BH_4^- и NH_4^+ са изоелектронни на метана. Посочени са и анионите на галия $[\text{GaX}_4]^-$, намерени в съединения със състав GaX_2 . Тези съединения всъщност са комплекси на галия в I и III степен на окисление, например $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$.

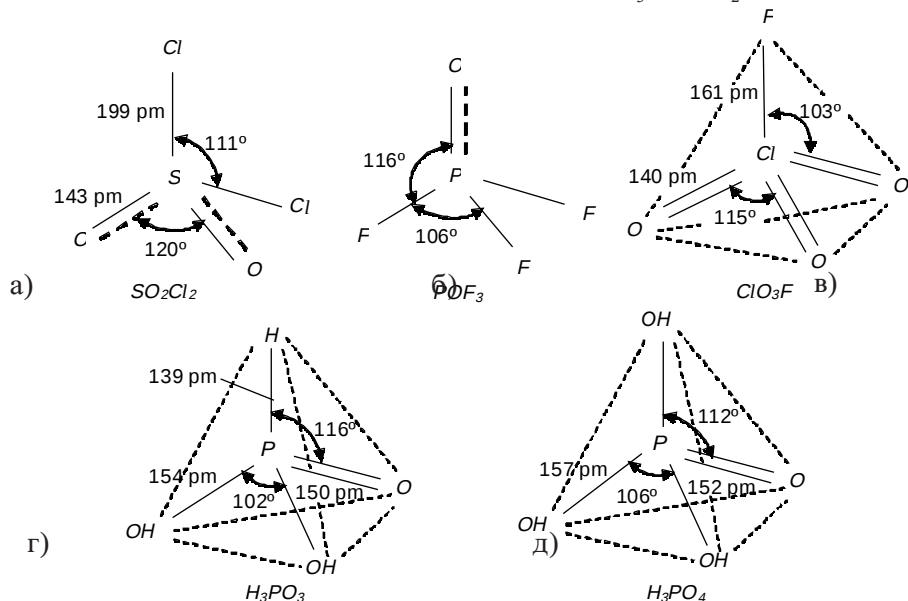


Фиг. 11. Структура на сулфатен SO_4^{2-} (а) и тиосулфатен SO_3S^{2-} (б) аниони, на перхлоратен анион ClO_4^- (в) и на перхлорна киселина HClO_4 (г), на ксенонов тетраоксид XeO_4 (д); припокриване на p- и d-орбитали при серния атом с p-орбитали при кислородни атоми (е)

sp³-хибридизация, деформирана тетраедрична структура

Такава структура с двойни и единични връзки имат сулфорилхалогенидите (SO_2X_2), фосфорилхалогенидите (POX_3), триоксохлорилфлуорида (ClO_3F), фосфорните тионилхалогениди (PSX_3), фосфористата и фосфорната киселини и др. Връзката $\text{P}=\text{O}$ за POF_3 , POCl_3 , POBr_3 е ≈ 145 pm и е по-къса от единичната връзка (176 pm). За фосфорните тионилхалогениди връзката $\text{P}=\text{S}$ е ≈ 186 pm. Ъгълът $\text{X}-\text{P}-\text{X}$ за всички тези молекули е по-малък от тетраедричния и е между 100° и 104° , поради репулсивното действие на електроните при двойната връзка. Ъгълът $\text{X}-\text{P}-\text{O}$ е по-голям от тетраедричния и за POF_3 той е 116° . Деформирани тетраедрични структури имат някои серни и фосфорни киселини, например H_3PO_3 и H_3PO_4 (фиг. 12).

Както се вижда от таблица 1, при структури с sp^3 -хибридизация, истинските тетраедри обикновено са с еднакви лиганди — водородни атоми, халогенни елементи, кислородни атоми. Когато атомите са различни, се получават деформирани тетраедри (сравни SO_4^{2-} с $[\text{SO}_3\text{S}]^{2-}$, ClO_4^- с HClO_4 , PO_4^{3-} с H_3PO_4). Истинските и деформираните тетраедри не съдържат свободни електронни двойки. Щом при sp^3 -хибридизация се появи неподолена електронна двойка, структурата се променя — при една става триъгълна пирамида, а при две добива ъглова структура. Същото се наблюдава и при молекули и йони с sp^2 -хибридизация (сравни NO_3^- с NO_2X).



Фиг. 12. Структура на сулфорилхлорид SO_2Cl_2 (а), на фосфорилфлуорид POF_3 (б), на триоксофлуорхлорид ClO_3F (в), на фосфориста H_3PO_3 (г) и фосфорна H_3PO_4 (д) киселини

sp³d²-хибридизация, октаедрична структура

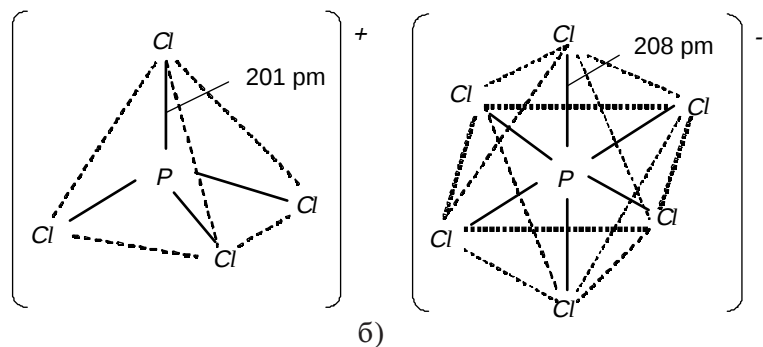
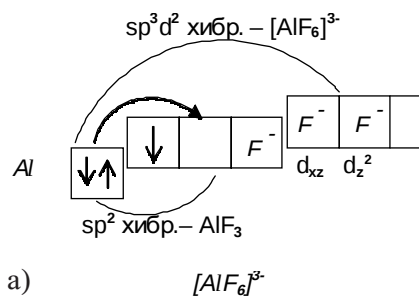
Комплексните йони $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{PCl}_6]^-$, $[\text{AsF}_6]^-$ и др. се осъществяват с участие на d-орбитали. Те стават валентноспособни, благодарение на действието на допълнителен положителен заряд на ядрото на централния атом. За получаването, например, на $[\text{AlF}_6]^{3-}$ комплекс при реакцията между AlF_3 и 3NaF , този положителен заряд се индуцира от трите силно електроотрицателни флуорни атома. Той привлича d-орбиталите. В процеса на реакцията, запълнените с единични електрони s-, p_x-, p_y-орбитали, плус свободните p_z-, d_{xz}-, d_{yz}-орбитали (всички при алуминиевия атом), се трансформират в шест хибридни орбитали (фиг. 13). Едновременно с това става и вмъкване на трите флуоридни йона (3F^-) със своите готови електронни двойки в свободните орбитали, което улеснява sp³d²-хибридизацията. Така в получените шест хибридни орбитали се подреждат общо 12 електрона (3 при Al + 6 при 6 флуорни атома + 3 зарядни електрона). Трябва да се каже, че при sp³d²-хибридизация на основата на d_{xy}-d_{yz}-орбиталите, се получава структура тригонална призма [11], характерна за молекули на съединения при преходните метали. При Al и Si са познати само флуоридни комплекси. Някои автори обясняват това с малките атомни радиуси на тези елементи, около които не могат да се координират по-големи халогенидни йони. Причина може да бъде и недостатъчен индуциран положителен заряд върху ядрата на Al и Si, поради по-малката електроотрицателност на по-тежките халогенни атоми и по-малкия им брой. И наистина, по-големият брой хлорни атоми при PCl_5 индуцира положителен заряд на ядрото и в твърда фаза се наблюдава октаедричния комплекс $[\text{PCl}_6]^-$, заедно с тетраедричния катион $[\text{PCl}_4]^+$. При PBr_5 , поради по-малката електроотрицателност на бромния атом, не може да се индуцира положителен заряд на ядрото на фосфорния атом, който да привлече d-орбиталите. Затова твърдата фаза на PBr_5 е изградена от $[\text{PBr}_4]^+$ и Br^- [13]. Октаедрична структура имат и ортоперйодатният $[\text{IO}_6]^{5-}$ и перксенатният $[\text{XeO}_6]^{4-}$ аниони, които са изоелектронни, йодилевият пентафлуорид и др.

Разгледаните комплекси на основата на nsnpnd-хибридизация се образуват предимно по донорно-акцепторно взаимодействие с лигандите, които предоставят готови електронни двойки. В този смисъл, спорен е въпросът за образуването на химичната връзка в SF_6 , SeF_6 и TeF_6 . Според едни автори, тяхното образуване става на основата на sp³d²-хибридизация [9,11,19]. Това сочат и други автори, но те не изключват възможността образуването на тези съединения да става и без участие на d-орбитали [3,15,20]. Има изказано и мнение, че аксиалните две връзки в тези съединения са двуцентрови σ-връзки на основата на sp-хибридизация на АО при серния атом, например. При това един електрон от s-орбиталата прескача на p-орбитала с

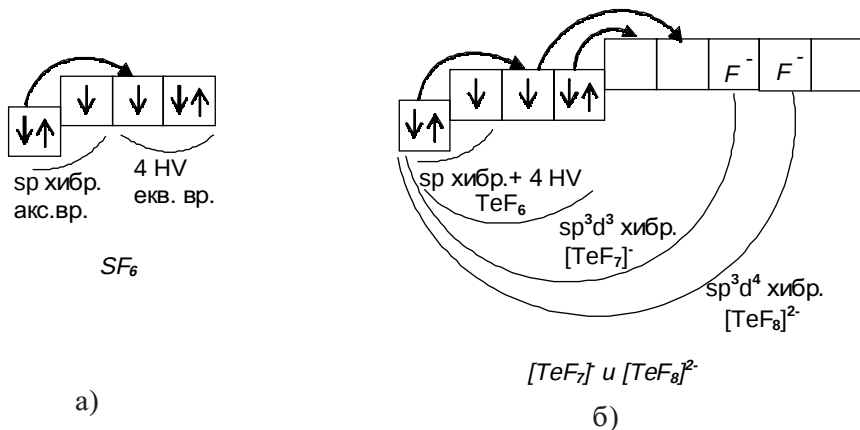
един електрон и се получават две р-орбитали с двойки електрони (фиг. 14). Те се припокриват с р-орбиталите на четирите флуорни атома с по един електрон и се осъществяват екваториалните четири HV-връзки [7]. Този електронен преход от s- на р-орбитала е енергетически по-изгоден от прехода на два електрона от s- и р-орбитали на две d-орбитали. Известна е голямата, макар и кинетична, стабилност на SF_6 , поради неговата симетрична структура, валентна и координационна наситеност, както и от пространствената защитеност на серния атом от флуорните атоми [20]. Тя намалява при SeF_6 и особено при TeF_6 . последният взаимодейства със силни Люисови основи и се получават още по-сложни комплекси като $[\text{TeF}_7]^-$ и $[\text{TeF}_8]^{2-}$ (Cs_2TeF_8) [21]. Получаването на тези комплекси може да се обясни само с привличане и участие на d-орбитали, като на основата на sp^3d^3 - и sp^3d^4 -хибридизация се осъществяват структури на пентагонална $[\text{TeF}_7]^-$ и хексагонална $[\text{TeF}_8]^{2-}$ бипирамиди (фиг. 14).

Има и други комплекси на по-тежките р-елементи като Ge^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} , As^{5+} , Sb^{5+} , Bi^{5+} , Po^{4+} с различни халогенидни лиганди с октаедрична структура, например известната сол амониев хексахлороостанат $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$. При оловото и бисмута комплексите $[\text{PbX}_6]^{2-}$ и $[\text{BiCl}_6]^-$ стабилизират висшата им степен на окисление. При всички тези елементи, за стабилността на структурата на комплексите им има значение и електростатичното взаимодействие, поради засиления метален характер на централните атоми и увеличаване на размерите им.

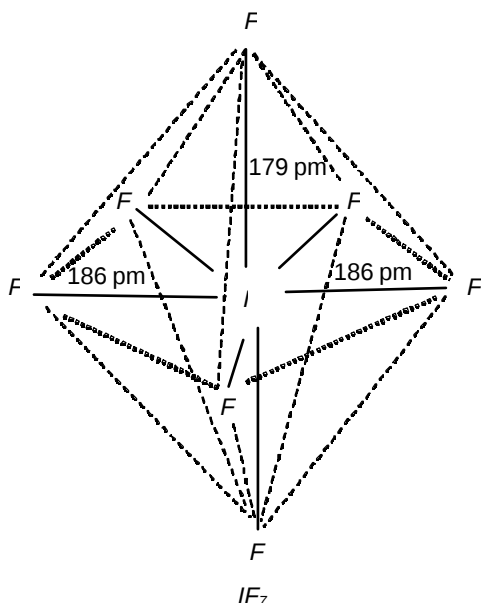
Преди да се премине към следващите групи само с HV-връзки, трябва да се разгледа структурата на йодния хептафлуорид (IF_7), който е единственото съединение при р-елементите. При хлора няма ClF_7 , поради стерични причини и репулсивно действие на несвързващите електрони при флуорните атоми. При брома — поради това, че неговите съединения във висшата степен на окисление са много нестабилни [13,15]. В много учебници структурата на IF_7 се представя като слабо деформирана пентагонална бипирамида, връзките на която се описват с sp^3d^3 -хибридизация. При това, всички връзки трябва да са с еднаква дължина. Ако се вгледаме обаче внимателно в структурата на IF_7 , дадена в учебника на Greenwood и Earnshaw [18] — фиг. 15, се вижда, че две от екваториалните връзки са по-дълги от останалите екваториални и аксиални. При това положение би могло да се предположи, че двете връзки са HV-ни, образувани с двойка електрони при една р-орбитала на йода и единични електрони при два флуорни атома. Останалите връзки, както се вижда от фигурата, образуват правилна тригонална бипирамида. Как обаче се осъществява тази структура, не може лесно да се обясни, т. е. и при структурата на IF_7 не всичко е изяснено. Общо за молекули и йони с 14 валентни електрона не съществува една устойчива стереохимична форма [18].



Фиг. 13. Образуване на алуминиев хексафлуориден комплекс $[AlF_6]^{3-}$ (а); структура на фосфорен пентахлорид PCl_5 в твърда фаза (б)



Фиг. 14. Разпределение на валентните електрони при образуване на серен хексафлуорид SF_6 чрез две CV и четири HV-връзки (а); образуване на телуров хексафлуорид TeF_6 и на комплексите $[TeF_7]^-$ и $[TeF_8]^{2-}$ (б)



Фиг. 15. Пространствена структура на молекулата на йоден хептафлуорид IF_7

Структури само с хипервалентни (HV) връзки

(А) линейна;

С такава структура са XeF_2 , KrF_2 , I_3^- , изоелектронните на XeF_2 йони ICl_2^- , IBr_2^- и др. с две HV-връзки.

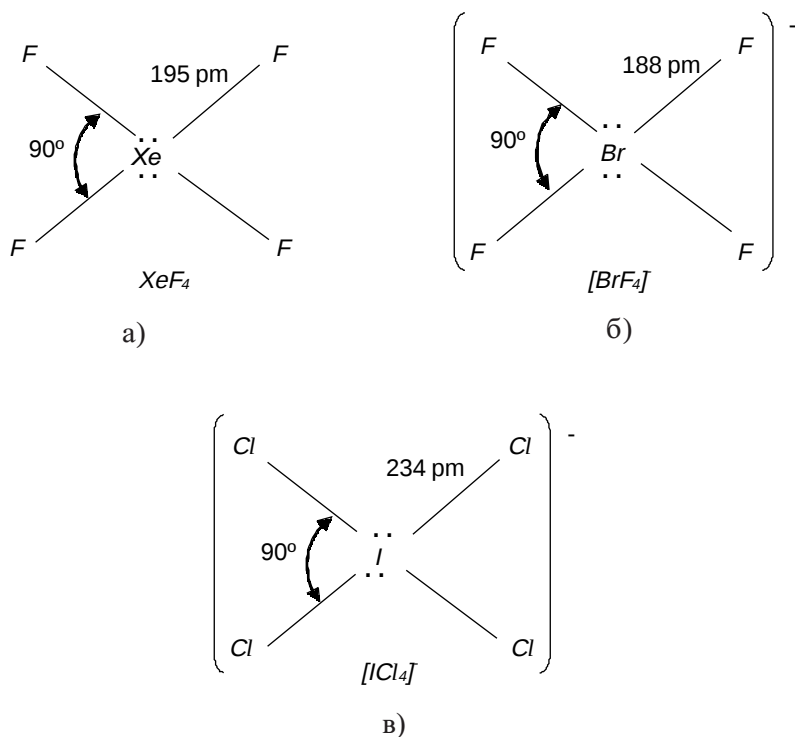
(Б) квадратна — фиг. 16;

Такава е структурата на XeF_4 с четири HV-връзки, изовалентните му йони $[\text{BrF}_4]^-$, $[\text{IF}_4]^-$, $[\text{ICl}_4]^-$ и др. Неподелените електронни двойки са в транс-положение, защото така заемат по-голям обем и репулсивното действие между тях е по-малко, отколкото в цис-положение.

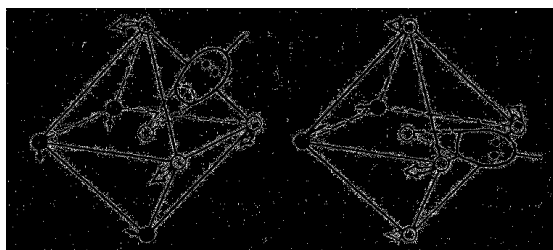
(В) деформиран октаедър — фиг. 17;

Ксеноновият хексафлуорид XeF_6 и изоелектронните му йони $[\text{IF}_6]^-$, $[\text{SeF}_6]^{2-}$, $[\text{TeF}_6]^{2-}$ и $[\text{SbF}_6]^{3-}$ имат такава структура. Съдържат по седем електронни двойки. Ще бъде разгледана структурата на ксеноновия хексафлуорид. По аналогия на връзките в XeF_2 и XeF_4 , тя може да се представи като образувана от шест HV-връзки, които се осъществяват между трите р-електронни двойки при Хе-атом и единични електрони при шест флуорни атома. При това положение трябва да се очаква правилна октаедрична струк-

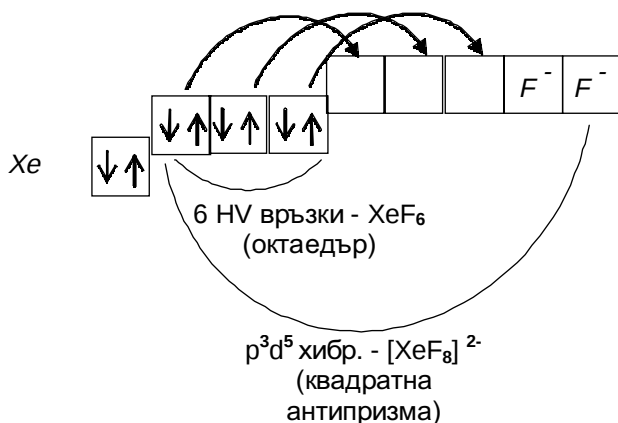
тура. Опитът показва, че тя е деформиран октаедър, което се дължи на останалата неподделена електронна двойка на s-орбиталата при Хе-вия атом. Тя е насочена или към една от стените, или към някои от ребрата на октаедъра [9] — фиг. 17. Под нейно влияние съседните връзки Хе-F се удължават, което води до изкривяване на октаедъра. Точната структура на XeF_6 не може да се установи с рентгеноструктурния метод, защото в твърда фаза XeF_6 съществува в няколко модификации, съдържащи катиона $[\text{XeF}_5]^+$ във вид на тетрамери или хексамери, свързани с мостови връзки [9,18]. Влиянието на електронната двойка на структурата се обяснява с малките размери на флуорните атоми и малкото разстояние до ксеноновия атом. За други изоелектронни на XeF_6 комплекси от вида $[\text{AX}_6]^{2-}$, където $\text{A} = \text{Se}, \text{Te}, \text{Po}$ и $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, но не и F, рентгеноструктурният анализ показва правилна октаедрична структура. Това се обяснява с по-големите размери на лигандите и удължаване връзките на октаедъра. При това положение електронната двойка остава скрита близо до ядрото и не оказва стереохимично действие. Нарича се инертна стереохимична двойка [5].



Фиг. 16. Квадратна структура на ксенонов тетрафлуорид XeF_4 (а), на бромов тетрафлуориден $[\text{BrF}_4]^-$ (б) и йоден тетрахлориден $[\text{ICl}_4]^-$ (в) аниони



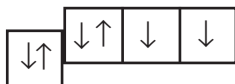
а) XeF_6



б) XeF_6 и $[\text{XeF}_8]^{2-}$

Фиг. 17. Възможни структури на молекулата на ксенонов хексафлуорид XeF_6 (а); разпределение на валентните електрони на ксенона при образуване на XeF_6 и на октафлуориден анион $[\text{XeF}_8]^{2-}$ (б)

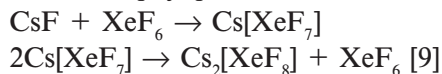
Октаедричната структура при тези комплекси не може да се обясни на основата на sp^3d^2 -хибридизация, защото s-орбиталите със своите електронни двойки не участват във връзките. Тя се осъществява само с р-орбиталите [14], което би могло да стане по следния начин: да вземем за пример комплекса $[\text{SeCl}_6]^{2-}$ с електронната конфигурация на валентната обвивка на Se:



В процеса на образуването на комплексния йон, с двата зарядни електрона се получават три двойки електрони на р-орбиталите на Se-вия атом. Те се припокриват с р-орбиталите на шест хлорни атома с по един електрон и се получават шест HV геометрично и енергетично еквивалентни връз-

ки, които с инертната стереохимична двойка образуват правилен октаедър. В полза на предлагания механизъм е определената дължина на връзките в октаедричната структура на $[\text{TeBr}_6]^{2-}$, която е 275 pm и е по-голяма от сумата на ковалентните радиуси на Te и Br — 250 pm [9].

При ксенона е познат и комплексния йон $[\text{XeF}_8]^{2-}$ открит в съединението $(\text{NO}^+)_2[\text{XeF}_8]^{2-}$ [18]. Той се получава и при реакция на рубидиев и цезиев флуорид с XeF_6 . Най-напред се образува анион с координационно число 7, който преминава в октафлуориден анион:



Цезиевият октафлуороксенат е стабилно съединение — разлага се над 400°C.

Ксеноновият октафлуориден комплекс не може да има структура хексагонална бипирамида (sp^3d^4 -хибридизация), защото двойката електрони на s-орбиталата не участва в химичната връзка. Този комплекс има структура квадратна антипризма, определена от p^3d^5 -хибридизация [18]. В случая шестте флуорни атома, като най-силно електроотрицателни са успели да индуцират положителен заряд на ядрото на Xe, способен да привлече по-високостоящите 5d-орбитали. В три от тях прескачат електрони от двойките при p-орбиталите, а в останалите две се настаняват флуоридните аниони със своите готови електронни двойки (фиг. 17). И при $[\text{XeF}_8]^{2-}$ има неподделена електронна двойка, както при XeF_6 , която понижава симетрията на аниона [9]. ТОВЕД не може да предвиди тези структури.

Хипервалентни (HV) + ковалентни връзки

(А) Т-образна структура — фиг. 18;

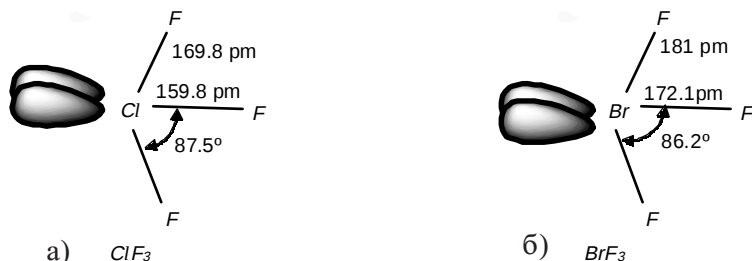
Представители на този вид структура са ClF_3 , BrF_3 , IF_3 , XeOCl_2 и др. Ковалентната връзка в тези съединения е единична или двойна. И в двата случая тя е по-къса. Другите две са HV-връзки — по-дълги, малко изкривени поради действието на неподделените електронни двойки. Намален е и валентният ъгъл.

(Б) квадратна пирамида — фиг. 19;

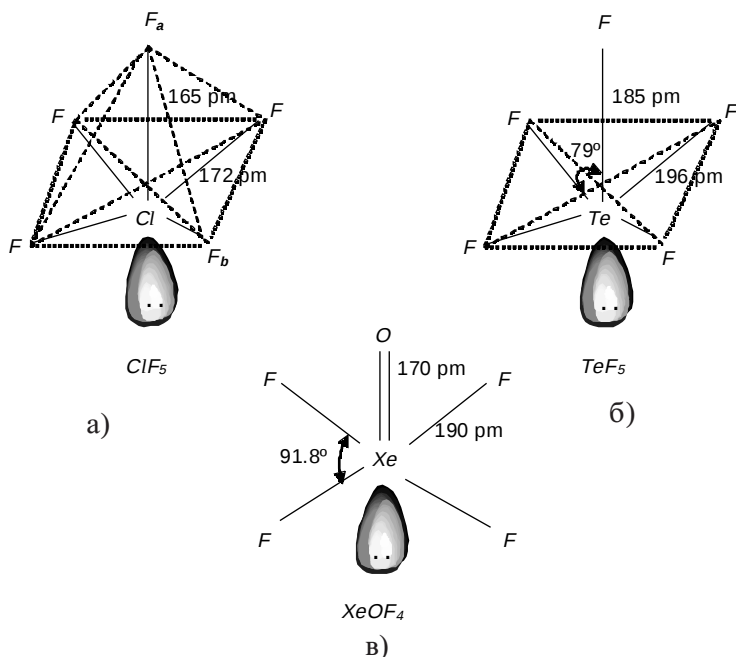
Ще бъде разгледана представената на фигурата структура на ClF_5 . Тя е изградена от една по-къса двуелектронна двуцентрова CV-връзка, получена от единичните електрони на p_z -орбиталите при хлорния и при един флуорен атом. Тази връзка определя върха на пирамидата. Останалите две електронни двойки на p-орбиталите при Cl с единични електрони на четири флуорни атома образуват четири HV по-дълги връзки в основата на пирамидата [12]. Несвързващата електронна двойка на s-орбиталата при хлор-

ния атом е изтикана малко надолу от двете електронни двойки на несвързващите NV орбитали (Фиг. 1). Тя повлича със себе си хлорния атом и той остава под основата на пирамидата. Връзките се изкривяват и ъгълът $F_{акс} - Cl - F_{екв.}$ става по-малък от 90° . Например, при аналогичните на ClF_5 молекули и йони BrF_5 , $[TeF_5]^-$, IF_5 и $[XeF_5]^+$, той е съответно $84,5^\circ$, 79° , $81,9^\circ$ и 79° [3]. Връзките в молекулата на BrF_5 са 168 pm на върха и 175 pm в основата, а в молекулата на IF_5 са съответно 173 pm и 187 pm [1].

Структура квадратна пирамида имат още $[SbF_5]^{2-}$, $[ClOF_4]^-$, $XeOF_4$ и др. ТВВ не може да обясни структурите на квадратна пирамида на тези йони.



Фиг. 18. Проследявани структури на хлорен трифлуорид ClF_3 (а) и на бромов трифлуорид BrF_3 (б)



Фиг. 19. Структура на молекулите на хлорен пентафлуорид ClF_5 (а), на телуров пентафлуорид TeF_5 (б) и на оксиксенонов тетрафлуорид $XeOF_4$ (в)

Заключение

Както беше показано, в много от представените структури участват HV-връзки, за които структури някои автори използват включването на d-орбитали. Изследванията на молекулни структури с помощта на ренгено-фотоелектронна спектроскопия в много случаи не показват участие на d-орбитали [7]. С физични методи се измерват и параметрите на молекулите и, както видяхме, в много от тях дължините на връзките се различават. Това оправдава разглеждането на структури с използването на HV-връзки [18]. Според някои автори, при всички тези разглеждания — с участие или без участие на d-орбитали, се правят някои опростявания и може би истината е по средата [12]. Според друг автор [7], концепцията за HV-връзка трябва да бъде завършена за обяснение на двойните връзки при оксиди, оксо-, тио— и други съединения. Стойността на порядъка на двойните връзки, по-малка от две, показва, че валентното състояние на елементите е само една представа, удобна за химици, които не са теоретици [7]. Химичната връзка е сложно явление и тя трябва да се изучава задълбочено и строго. Състоянието на електроните на s-, p-, d- и f-орбиталите в свободните атоми и при атоми, свързани в молекули, е различно. В настоящия момент стереохимията, макар и на неголеми молекули, се определя с теоретични изводи, основани на надеждни изчислителни методи [6]. И все пак, опростените емпирични методи, които се използват при разглеждане на този проблем, водят до прости и полезни изводи и обобщения. Бъдещото развитие на теорията за електронния строеж на молекулите и тяхната структура ще зависи от усъвършенстването на двете теории — ТВВ и ММО в посока на тяхното сближаване [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Картмелл, Э., Г.В.А. Фоулс. *Валентность и строение молекул*. Химия, Москва, 1979.
2. Brady, J.E., J.R. Holm. *Chemistry – The Study of Matter and Its Changes*. Wiley, New York, 1993.
3. Douglas, B.E., D.H. McDaniel, J.J. Alexander. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*. Wiley, New York, 1994.
4. Дей, К., Д. Селбин. *Теоретическая неорганическая химия*. Химия, Москва, 1976.
5. Гиллеспи, Р. *Геометрия молекул*. Мир, Москва, 1975.
6. Тютюлков, Н. *Строеж на молекулите*. Унив. Изд. „Св. Климент Охридски“, София, 2007.
7. Корольков, Д.В. *Электронное строение и свойства соединений непереходных элементов*. Химия, Санкт Петербург, 1992.
8. Oxtoby, D.W., N.H. Nachtrieb. *Principles of Modern Chemistry*. Saunders, New York, 1996.

9. Хьюи, Д. *Неорганическая химия*. Химия, Москва, 1987.
10. Нейков, Г. *Строеж на веществото*. Унив. изд. „Епископ Константин Преславски“, Шумен, 2003.
11. Угай, Я.А. *Общая химия*. Высшая школа, Москва, 1984.
12. Котон, Ф., Д. Уилкинсон. *Основы неорганической химии*. Мир, Москва, 1979.
13. Киркова, Е. *Химия на елементите и техните съединения*. Унив. изд. „Св. Климент Охридски“, София, 2007.
14. Николов, Г.С. *Основи на квантовата химия и строеж на веществото*. Изд. на Пловдивския университет, Пловдив, 1996.
15. Shriver, D.F., P.W. Atkins. *Chimie Inorganique*. De Boeck Université, 2001.
16. Соколовская, Е.М., Г.Д. Вовченко, Л.С. Гузей. *Общая химия*, Изд. МГУ, Москва, 1980.
17. Florey, J.B., L.C. Cusachs. Semiempirical Molecular Orbital Calculations. Pseudorotation in Phosphorus Pentafluoride. *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 3040-3047 (1972).
18. Киркова, Е. *Обща химия*. Унив. изд. „Св. Климент Охридски“, София, 2001.
19. Mackay, K.M., R.A. Mackay. *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*. Nelson Thornes, Glasgow, 1989.
20. Mitchell, K.A.R. Use of Outer d Orbitals in Bonding. *Chem. Rev.* **69**, 157-178 (1972).

STEREOCHEMISTRY OF SOME MOLECULES AND IONS OF THE p-ELEMENTS

Abstract. This review exemplifies the stereochemistry of the d-chemical elements with proper examples, mainly from the inorganic chemistry. These examples with their contemporary interpretation will help undergraduates and graduates when studying inorganic or general chemistry. The different types of atomic orbitals hybridizations are carefully examined.

✉ Prof. Dr. Elena Kirkova, DSc
University of Sofia,
1 James Bourchier Blvd.,
1164 Sofia, BULGARIA