1953 г. Ноябрь Т. LI, вып. 3

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

ОБ УЧАСТИИ 3*d*-ОРБИТ АТОМА УГЛЕРОДА В ОБРАЗОВАНИИ МЕЖДУАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ

Недавно Жилспи[1] рассмотрел вопрос о возможности участия 3*d*-орбит атома углерода в образовании химических связей в молекулах. Прежде чем излагать содержание этой работы, полезно напомнить следующее.

Как известно, при образовании молекулы из атомов конфигурация их электронных оболочек под влиянием междуатомного взаимодействия в большей или меньшей степени изменяется. Это изменение электронной конфигурации, получившее название перехода атома в валентное состояние, определяет, в частности, геометрию молекулы. Новая конфигурация зависит в первую очередь от свойств электронной оболочки каждого отдельного атома, а также от характера их взаимодействия. Теоретически в качестве первого приближения можно ограничиться рассмотрением того, какие валентные состояния каждого из атомов в отдельности наиболее вероятны. Путем дальнейшего рассмотрения всей молекулы в целом должен быть сделан выбор той конфигурации, которая наиболее близка к действительной. Это делается большею частью путём сравнения с опытными данными. В следующем приближении должны быть внесены поправки, дополнительно учитывающие взаимное влияние атомов.

При подобном расчёте молекулы обычно уже в первом приближении волновая функция системы строится так, чтобы правильно передать геометрическую конфигурацию молекулы. При этом атомные одноэлектронные волновые функции имеют вид линейных комбинаций различных орбит (*s*-, *p*-, *d*- и *f*-состояний) изолированного атома. Такой математический приём составления первого приближения волновой функции молекулы получил название гибридизации. При расчёте, естественно, учитывается разность между энергией изолированного атома в основном состоянии и его энергией, вычисленной при помощи гибридизированных атомных функций; эта разность получила название энергии валентного состояния атома. Энергия валентного состояния, в котором участвуют возбуждённые орбиты, тем больше, чем больше энергия возбуждения. Если эта последняя велика по сравнению с энергией образующейся связи, то соответствующая возбуждённая атомная орбита не играет заметной роли в результирующей волновой функции и, таким образом, наличие в атоме данного возбуждённого состояния не оказывает заметного влияния на свойства молекулы.

Этот путь расчёта в принципе эквивалентен обычному вариационному методу, в котором в первом приближении берутся недеформированные волновые функции изолированных атомов в основном состоянии, а изменение конфигурации электронных оболочек под влиянием взаимодействия учитывается при расчёте во втором и дальнейших приближениях. При этом возмущённая волновая функция строится из одноэлектронных атомных волновых функций, которые записываются в виде линейных комбинаций различных орбит (*s*, *p*, *d*, *f*).

Различие указанных методов практически сводится к различию в способе определения постоянных коэффициентов в линейных комбинациях: в методе «валентных состояний» они определяются путём привлечения опытных данных о геометрии молекулы, а в вариационном методе — путём отыскания минимума энергии.

Пользуясь эквивалентностью указанных методов, можно прийти к важному выводу. Расчёт энергии основного состояния молекулярного иона H_2^+, произведённый вариационным методом[2, 3], показал, что для устойчивости этой молекулы существенную роль играет $2p$-состояние атома H; хотя последнее и находится от основного, $1s$-состояния на сравнительно большом расстоянии, равном ~ 10 *эв*, тем не менее волновая функция связывающего электрона имеет гибридизированную форму $a(1s) + b(2p)$, причём $2p$-орбита входит в неё со значительным весом. В то же время из аналогичных же расчётов известно, что при образовании связи в нейтральной молекуле H_2 $2p$-орбита играет сравнительно небольшую роль.

Подобные примеры показывают, что гибридизация может происходить не только при малых, но и при больших различиях в энергии соответствующих состояний, если только, однако, один из связанных атомов представляет собой катион или, в общем случае, имеет сильное положительное поле. Следовательно, подобного же эффекта можно ожидать при образовании так называемой донорно-акцепторной связи *), а также при образовании связи, в которой один из атомов имеет значительно большую электроотрицательность, чем другой.

Жилспи[1] воспользовался этим выводом, чтобы показать возможность участия в некоторых связях $3d$-орбиты атома C. Известно, что приведение атома углерода в тетраэдрическое четырёхвалентное состояние sp^3 требует затраты энергии около 7 *эв*. Это значение нельзя считать высоким, поскольку соединения четырёхвалентного углерода, как известно, весьма устойчивы. Для ответа на интересующий автора вопрос необходимо было бы определить энергию приведения в пятивалентное состояние $(2s)(2p)^3(3d)$ отрицательного иона углерода. Однако за отсутствием необходимых спектроскопических данных автор вынужден ограничиться оценкой этой величины косвенным путём и находит для неё приблизительно 13 *эв*. Учитывая высказанные выше соображения, отсюда можно сделать вывод, что привлечение $3d$-орбит в атоме C требует не настолько большой энергии, чтобы считать невозможным их участие в образовании некоторых связей, как, например, донорно-акцепторной. Наоборот, ряд фактов свидетельствует о том, что $3d$-орбита довольно часто оказывает существенное влияние на свойства связанного атома углерода.

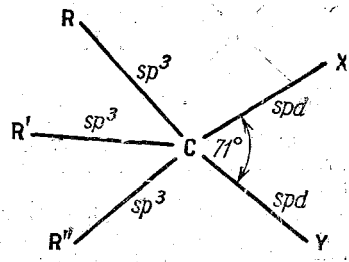
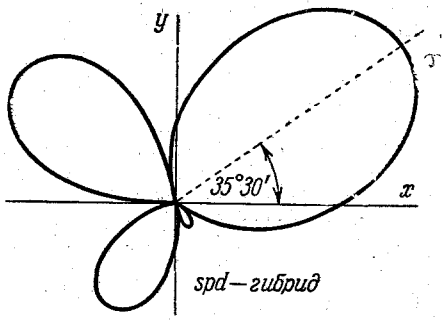


Рис. 1.

Одним из возможных валентных состояний с участием d-орбиты является состояние, в котором три орбиты расположены приблизительно таким же образом, как и при тетраэдрической гибридизации sp^3, а четвёртая и пятая орбиты представляют собой spd гибриды и образуют друг с другом угол в 71°. На рис. 1 схематически изображено

*) То-есть связи, образованной при помощи двух электронов, которые до соединения частиц в молекулу принадлежали первоначально одной из них («донору»), например, $He{:} + H^+ \rightarrow (He{:}H)^+$, $H_3N{:} + BCl_3 \rightarrow H_3N{:}BCl_3$ и т. д. (точками обозначены электроны). В первом примере «акцептором» электронов является протон, во втором — молекула BCl_3.

соединение CRR′R″XY, образованное при помощи пяти таких орбит. На рис. 2 приведено изображение формы *spd*-орбиты. Весьма вероятно, что именно в таком состоянии находится атом углерода в некоторых металлорганических соединениях, существующих в виде димеров или полимеров. Так, например, триметилалюминий образует в газовой фазе устойчивые димеры $Al_2(CH_3)_6$, а диметилбериллий существует в виде длинных полимерных цепочек $[Be(CH_3)_2]_n$. Наиболее вероятным строением этих соеди-



$$\psi = \frac{1}{2\sqrt{2}}s + \frac{1}{2\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2\sqrt{2}}d_{xy}$$

Рис. 2.

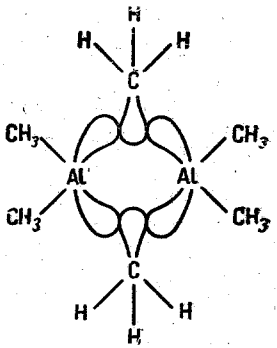
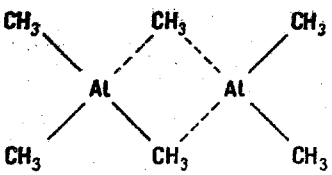
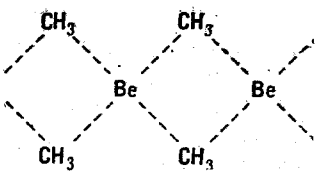


Рис. 3.

нений является такое, при котором атомы металла двух соседних молекул удерживаются друг возле друга при помощи двух метильных групп, которые играют роль соединительных мостиков так же, как атомы хлора образуют мостики, соединяющие две молекулы хлористого алюминия в Al_2Cl_6 (см., например, [4]). Схематически строение указанных соединений можно изобразить следующим образом:





Обычно предполагается, что связь метильной группы одновременно с двумя атомами алюминия осуществляется при помощи двухэлектронной связи, возникающей в результате перекрывания sp^3-орбиты углерода одновременно с двумя орбитами двух атомов алюминия, как это изображено на рис. 3. При этом принимается, что четыре орбиты каждого из атомов алюминия имеют тетраэдрическую конфигурацию, причём одна из них свободна и может образовывать донорно-акцепторную связь с другой молекулой. Однако нетрудно видеть, что такая картина не вполне удовлетворительна, поскольку взаимное перекрывание ориентированных таким образом орбит мало и может привести к образованию только сравнительно слабых связей. Значительно более прочные связи будут образовываться, если атомы углерода метильных групп могут использовать орбиты, непосредственно направленные к атомам алюминия. Указанные выше *spd*-орбиты как раз являются таковыми. Если ∠ C, Al, C — тетраэдрический, т. е. равен 109°, и кольцо из четырёх атомов Al·C·Al·C лежит в одной плоскости, то ∠ Al, C, Al

должен быть равен 71°, как это действительно получается в случае *spd*-гибридизации. Значительное перекрывание *spd*-орбит атома углерода и тетраэдрических sp^3-орбит атома алюминия обеспечивает, таким образом, образование прочных связей, изображённых схематически на рис. 4. Возможно, что некоторое дополнительное упрочение связей Al — C обусловливается частичным оттягиванием электронов от C — H связей метильной группы, играющей роль мостика (так называемое σ-сопряжение). Электронное строение линейного полимера $[Be(CH_3)_2]_n$ может быть представлено аналогичным образом (рис. 5).

Экспериментальные данные[4, 5] в общем находятся в согласии с указанными представлениями. В частности, электронографические данные[5], хотя и приводят к выводу о чрезвычайно малом расстоянии Al — Al, однако в согласии со сказанным из них следует, что ∠ C, Al, C значительно больше ∠ Al, C, Al.

Рентгенографические исследования строения полимера диметилбериллия[6] показали, что он представляет собой длинную цепь, которая действительно имеет указанное выше строение, причём ∠ Be, C, Be = 66° и ∠ C, Be, C = 114°, что хорошо согласуется с предсказанием.

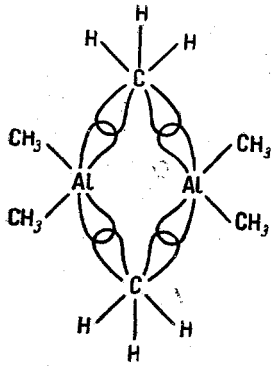


Рис. 4.

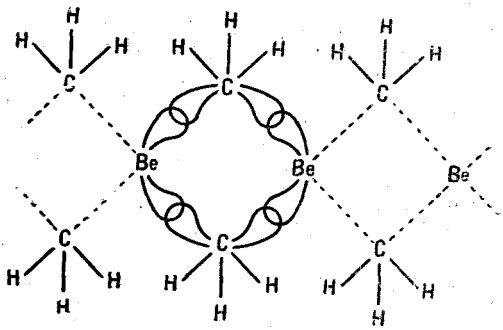


Рис. 5.

Привлечение *3d*-орбит позволяет также более естественным образом, чем ранее, объяснить строение кристалла тетраметилплатины[7], в котором можно ожидать, что некоторые из атомов углерода используют по две *3d*-орбиты, в результате чего каждый из них может, помимо трёх атомов H, достаточно прочно удерживать три атома Pt при помощи трёх *spd*-орбит, направленных друг к другу под углом ~ 80° (рис. 6), что и наблюдается в действительности.

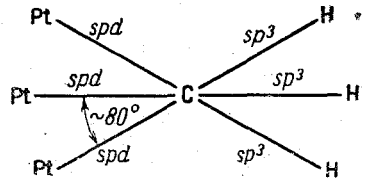
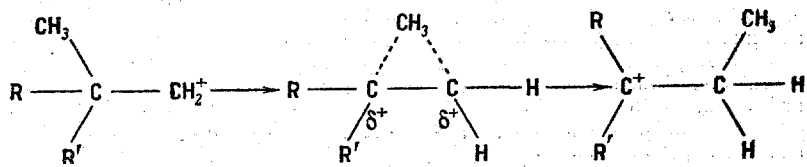


Рис. 6.

С изложенной точки зрения по-новому можно подойти к трактовке механизма некоторых элементарных актов химических реакций. Известно, например, что в так называемых карбониум-ионах, например $(H_3C — H_2C — CH_2)^+$, миграция метильной группы от одного атома углерода к соседнему

происходит по схеме:



причём эта миграция совершается весьма легко. Обычно предполагается, что в промежуточном состоянии атом C мигрирующей метильной группы использует только одну sp^3-орбиту для осуществления взаимодействия с двумя другими атомами C, орбиты которых можно считать p-орбитами. Однако нетрудно видеть, что при этом перекрывание орбит весьма мало (рис. 7), и следовательно, такой механизм должен быть связан со значительной энергией активации. Более естественным является предположение, что в переходном состоянии под влиянием положительного заряда двух атомов C вместо указанной sp^3-орбиты образуются две spd-орбиты, каждая из которых сильно перекрывается с соответствующей p-орбитой, как изображено на рис. 8. Таким образом, в этом промежуточном состоянии как бы образуется трёхэлектронная связь при помощи четырёх орбит. Воз-

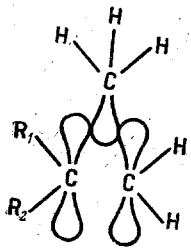


Рис. 7.

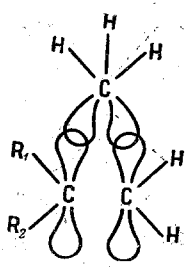


Рис. 8.

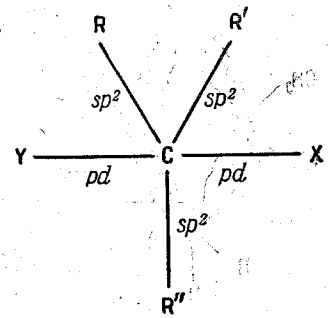


Рис. 9.

можно, что она дополнительно упрочняется благодаря σ-сопряжению с тремя C — H связями мигрирующей метильной группы.

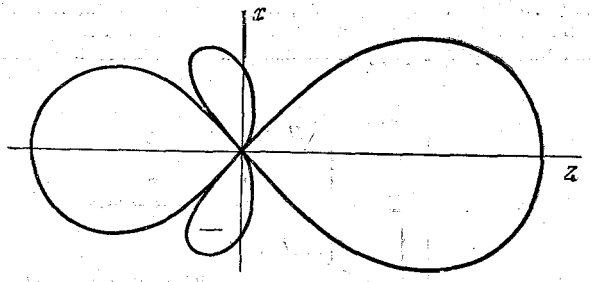
Представляется также вероятным, что $3d$-орбита принимает участие и в образовании переходного состояния в реакциях бимолекулярного замещения в производных метана (вальденовское обращение), происходящего по схеме

$$RR'R''CX + Y \rightarrow X\ldots\overset{\overset{R\quad R'}{\diagdown\ \diagup}}{\underset{\underset{R''}{|}}{C}}\ldots Y \rightarrow X + RR'R''CY.$$

Здесь, однако, наиболее вероятной является pd-гибридизация, при которой две эквивалентные орбиты расположены по одной прямой, но направлены в противоположные стороны, а остальные три орбиты, образуя sp^2-конфигурацию, расположены в одной плоскости (рис. 9 и 10). Отличие от обычных представлений заключается только в том, что в переходном состоянии атом C взаимодействует с группами X и Y при помощи не одной p-орбиты, а двух эквивалентных pd-орбит. Можно думать, что сходную конфигурацию имеет молекулярный ион CH_5^+, открытый недавно В. Л. Тальрозе и А. К. Любимовой[8] в масс-спектрографе. Возможно, что в этом

ионе три C — H связи расположены в одной плоскости под углом в 120° друг к другу (sp^2-гибридизация), а две другие связи перпендикулярны к этой плоскости и осуществляются двумя электронами при помощи двух одинаковых pd-орбит атома C, направленных в противоположные стороны.

Из элементов первого ряда таблицы Менделеева привлечение $3d$-орбиты для участия в образовании связей, повидимому, может иметь место не только у углерода, но также и у азота. Однако энергия перевода атома N из трёхвалентного состояния $(2s)^2\,(2p)^3$ в состояние $(2s)\,(2p)^3\,(3d)$ значительно больше соответствующей энергии в случае атома C и составляет, вероятно, около 23 *эв* (для других атомов первого ряда эта энергия



pd — гибрид

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}} p_z + \frac{1}{\sqrt{2}} d_z$$

Рис. 10.

ещё больше). По мнению Жилспи вероятнее всего, что $3d$-орбиты атома N могут участвовать в соединениях с кислородом, как, например, в азотной кислоте, где при помощи двух эквивалентных pd-орбит могут образоваться две π-связи $HO-N\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\!\diagdown O\end{smallmatrix}$.

Н. С.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Gillspie, J. Chem. Soc., 1002 (1952).
2. H. O. Pritchard, H. A. Skinner, J. Chem. Soc. 945 (1951).
3. B. N. Dickinson, J. Chem. Phys. **1**, 317 (1933).
4. K. W. Kohlrausch, J. Wagner, Zeits. phys. Chem. **B52**, 185 (1942).
5. L. O. Brockway, N. R. Davidson, J. Am. Chem. Soc. **63**, 3287 (1948).
6. K. J. Snow, R. E. Rundle, Acta Cryst. **4**, 348 (1951).
7. R. E. Rundle, J. H. Sturdivant, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1561 (1947).
8. В. Л. Тальрозе, А. К. Любимова, ДАН **86**, 909 (1952).