


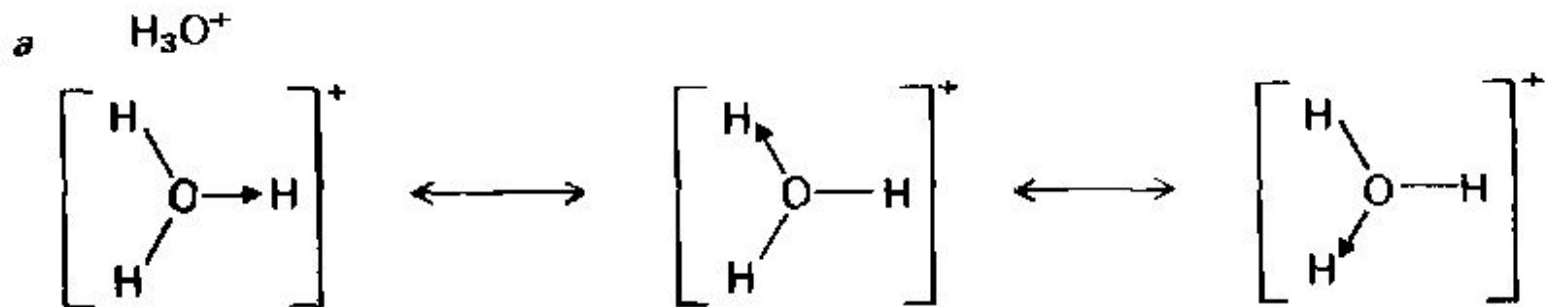
# Теория резонанса в неорганической химии.

Попробуем разобрать сложные нюансы в структуре некоторых неорганических молекул

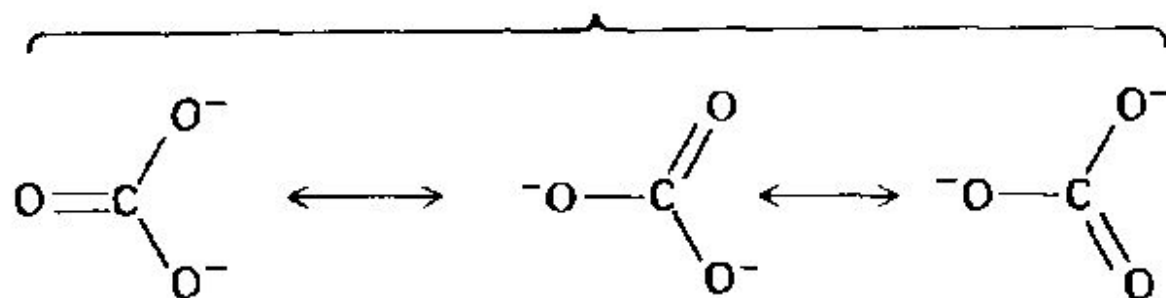


# Теория резонанса развита в рамка метода ВС

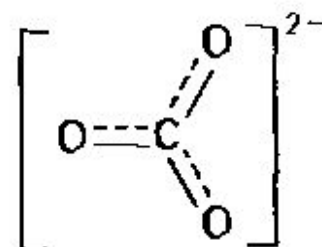
- Распределение электронов в молекулах (сложных ионах или радикалах), является комбинацией (резонансом) **канонических структур** с различной конфигурацией двухэлектронных ковалентных связей:



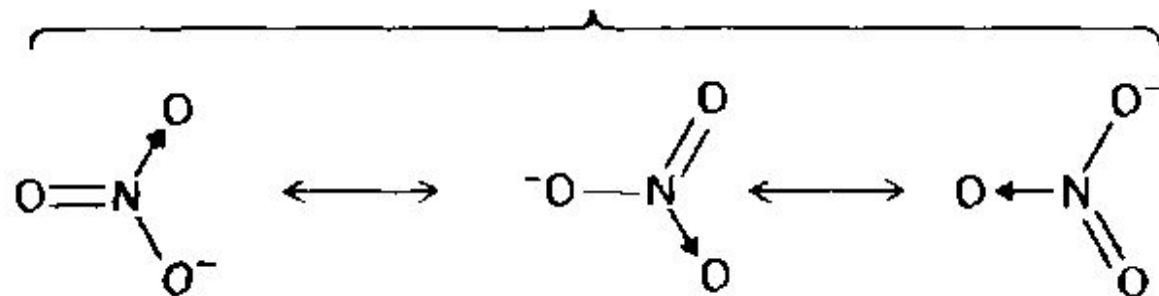
Канонические формы



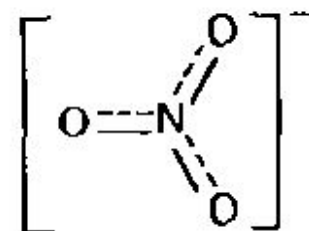
Резонансная структура



Канонические формы



Резонансная структура

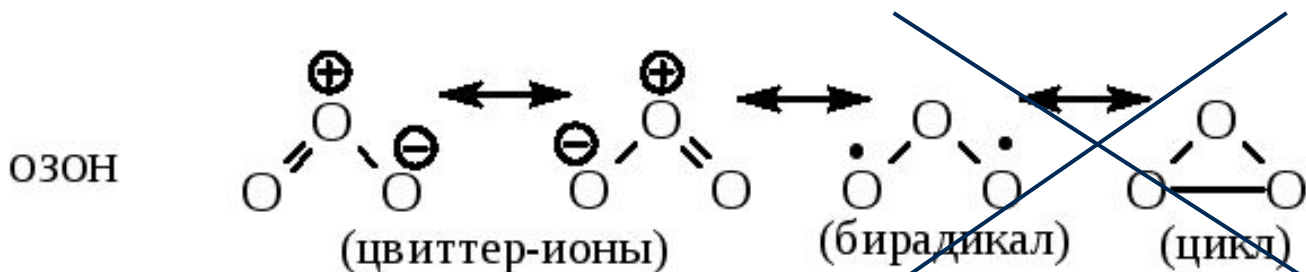


# Теория резонанса

1. В своем простейшем виде она гласит, что если для соединения мы можем нарисовать две или более **близкие по энергии** структуры, то реальное распределение электронов не соответствует ни одной из них, а представляет нечто промежуточное между ними.
2. Реальная молекула не представляется адекватно одной резонансной структурой, а является, суперпозицией таких структур.
3. Энергия реальной молекулы меньше, чем энергия любой из отдельных резонансных структур.

# Важно!

- О «резонансном гибриде» как замене классической формулы имеет смысл говорить лишь в том случае, если для данной молекулы можно представить две **химически одинаковые** или **почти одинаковые** канонические структуры:



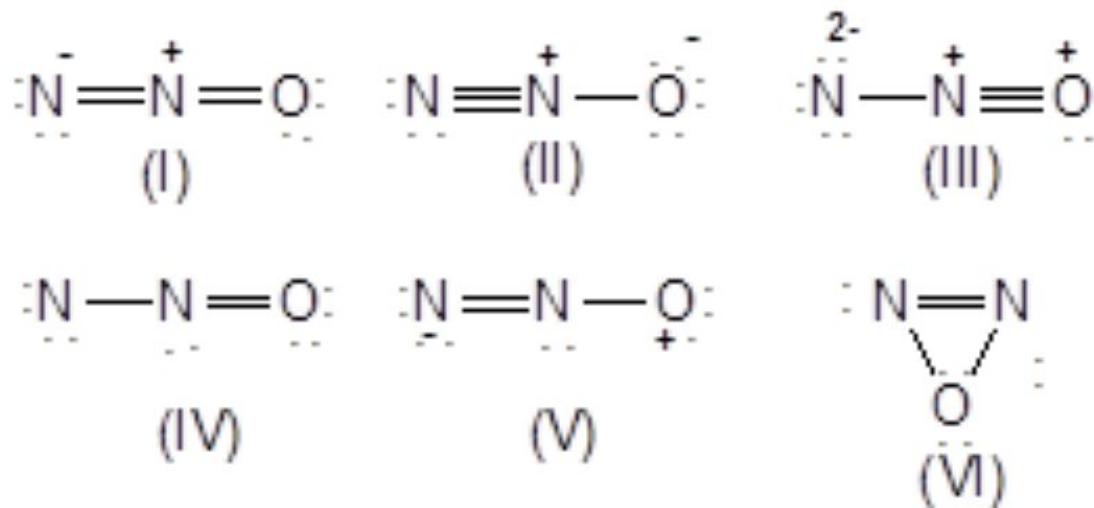
- Здесь химически одинаковы только две структуры

# Базовые правила

1. Положение ядер во всех канонических формах должно быть одинаковым. Изомеры, в том числе и таутомеры, не являются каноническими формами.
2. Канонические формы должны иметь максимальное число связей.
3. В канонических формах не должны соседствовать атомы с одноименными зарядами.
4. Канонические формы должны иметь одинаковое число неспаренных электронов (при наличии последних).

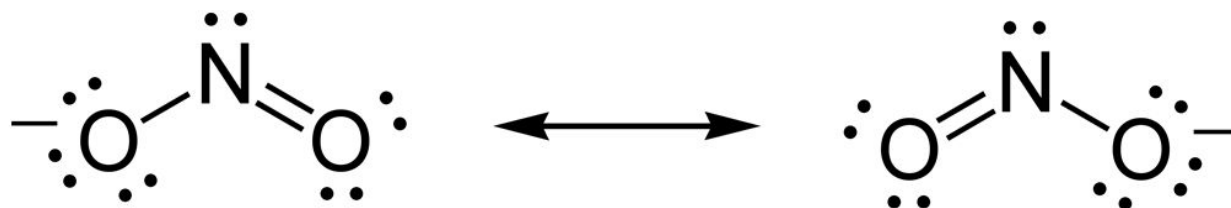
Для молекулы оксонитрида азота  $N_2O$  можно записать шесть канонических форм:

- Реальный вклад в гибридно-резонансную структуру будут вносить только формы I и II; форма III запрещена правилом 3, формы IV и V - правилом 2, форма VI - правилом 1.

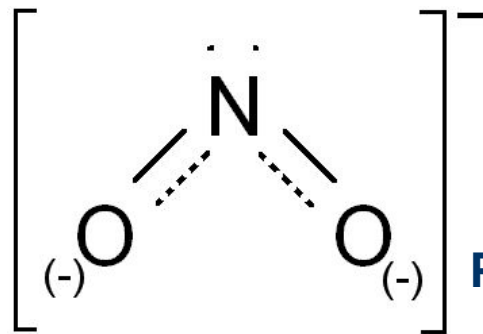


# Нитрит-ион: 2 допустимые канонические формы

- Ион  $\text{NO}_2^-$  в методе валентных связей (ВС) можно рассматривать как резонансные гибриды:



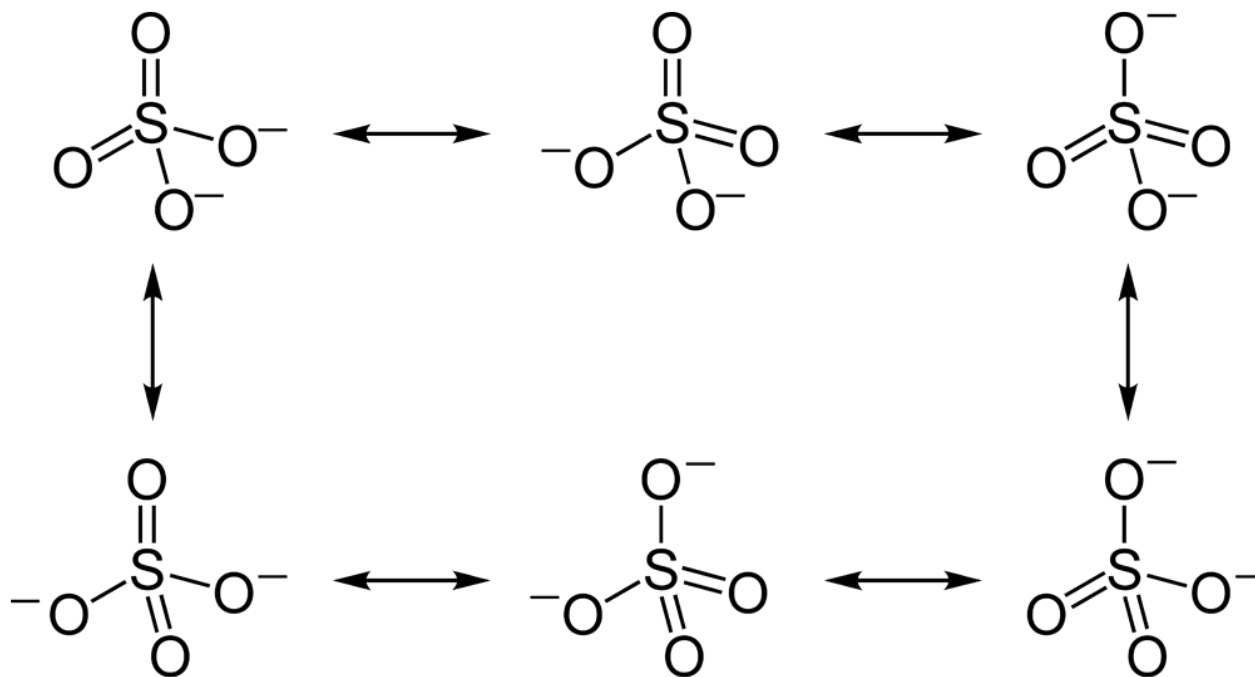
Допустимые канонические формы



Резонансная структура



# 6 канонических форм сульфат-иона

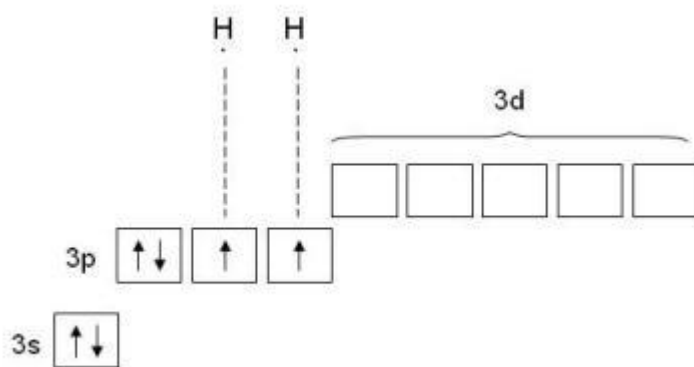


# Значение электроотрицательности

1. Почему не существует таких соединений, как  $\text{H}_4\text{S}$  и  $\text{H}_6\text{S}$ , где сера тоже проявляет валентность (IV) и (VI)? ?
2. В этом случае правило октета для серы действительно оказалось бы нарушенным, поскольку водород недостаточно электроотрицателен, чтобы оттянуть "лишние" электроны с внешней оболочки атома серы.
3. Рассмотрим случаи, когда сера связана с более электроотрицательными атомами...

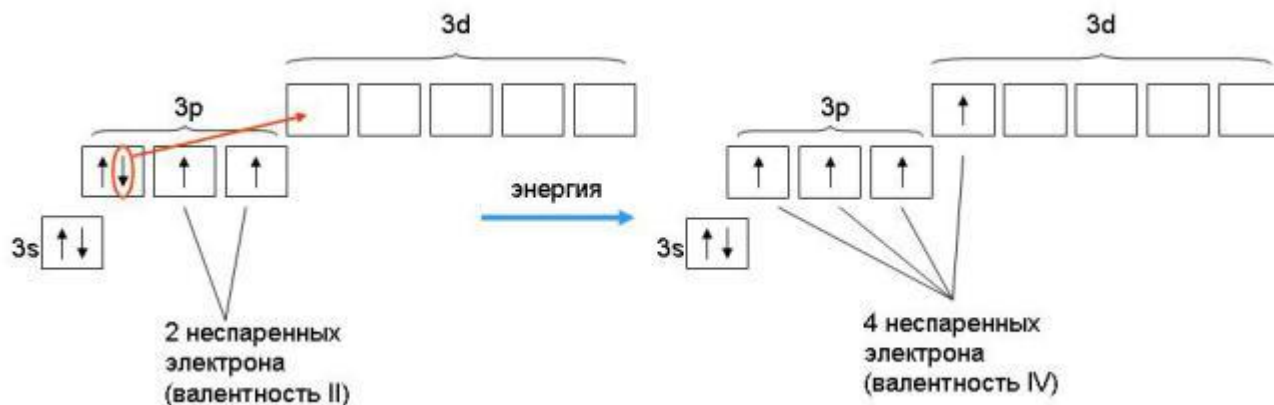
## В основном (не возбужденном) состоянии сера двухвалентна.

- Образование  $\text{H}_2\text{S}$ : остается место для спаривания еще с двумя "чужими" электронами водородных атомов.:



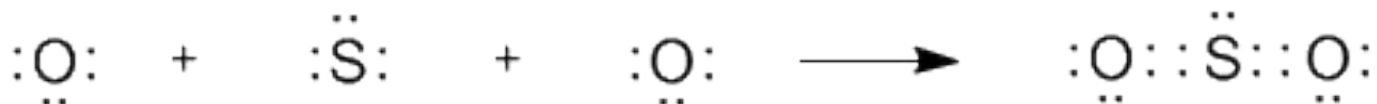
# Переход атома серы из основного состояния с валентностью II в первое возбужденное состояние с валентностью IV:

- 3d-подуровень находится достаточно близко по энергии к внешнему 3p-подуровню атома серы.
- Затрата энергии при этом с лихвой покрывается выигрышем при образовании дополнительных ковалентных связей.



## Соблюдается ли правило октета?

- На первый взгляд, у атома серы оказывается избыток (10 электронов) и такая молекула не должна быть стабильной.



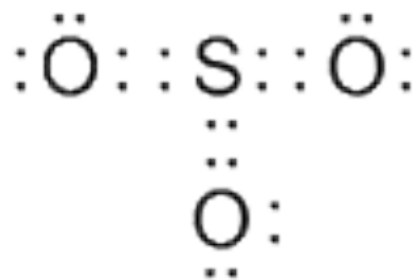
## Объяснение заключается в большой разнице электроотрицательностей серы ( $X = 2,58$ ) и кислорода ( $X = 3,44$ )

- Можно предположить, что в молекуле  $\text{SO}_2$  кислород оттягивает с внешней оболочки атома серы именно столько электронов, сколько нужно для того, чтобы сделать ее похожей на октетную оболочку. Это можно показать даже с помощью структурных формул:



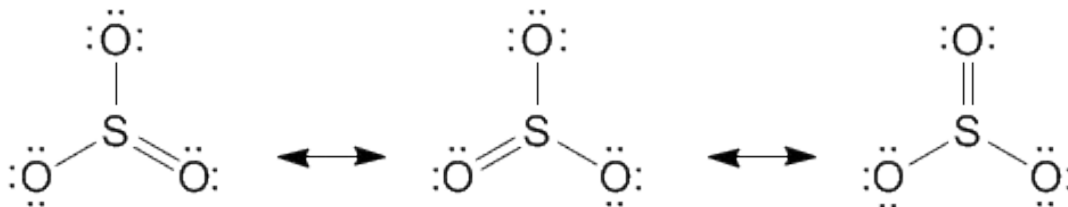
- В каждой из таких "крайних" структур одна "лишняя" электронная пара всегда целиком сдвинута к одному из атомов кислорода.
- Это и есть резонансные структуры.

Аналогично на первый взгляд, у атома серы в триоксиде оказывается избыток (12 электронов).



Структура не октетная?

- Строение  $\text{SO}_3$ , описывается уже не двумя, а тремя крайними октетными структурами:



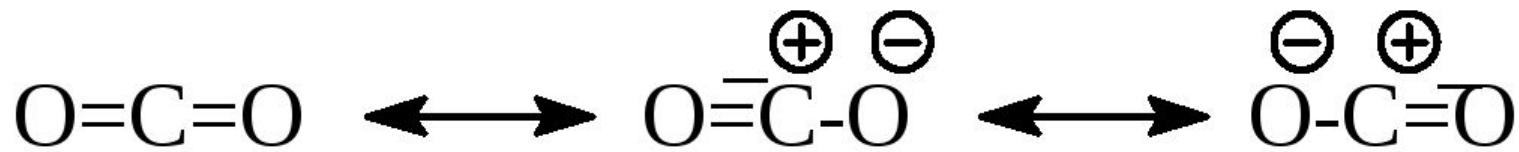
## Почему не существует $\text{H}_4\text{S}$ и $\text{H}_6\text{S}$ , где сера тоже проявляет валентность (IV) и (VI)?

- В этом случае правило октета для серы действительно оказалось бы нарушенным, поскольку водород недостаточно электроотрицателен, чтобы оттянуть "лишние" электроны с внешней оболочки атома серы.
- Таким образом, сера может проявлять валентность IV и VI только в соединениях с более электроотрицательными элементами, чем она сама. Действительно, не существуют соединений  $\text{K}_6\text{S}$ ,  $\text{Ca}_2\text{S}$ , и других подобных веществ, но вполне устойчив, например, газообразный фторид серы  $\text{SF}_6$ .



# Ионноковалентный резонанс: опять роль электроотрицательности

- В кетонах длина связи C=O равна 1,22 Å, а в CO<sub>2</sub> - всего 1,15 Å, т.е. ближе к длине тройной связи C≡O (по расчету 1.10 Å).
- В теории резонанса это объясняется недостаточной точностью классической формулы O=C=O, и вводятся ионные структуры с тройной связью:

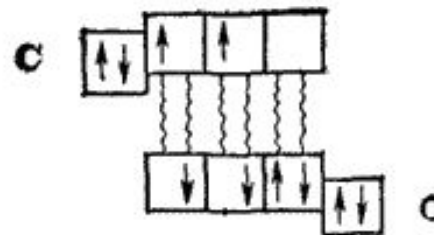
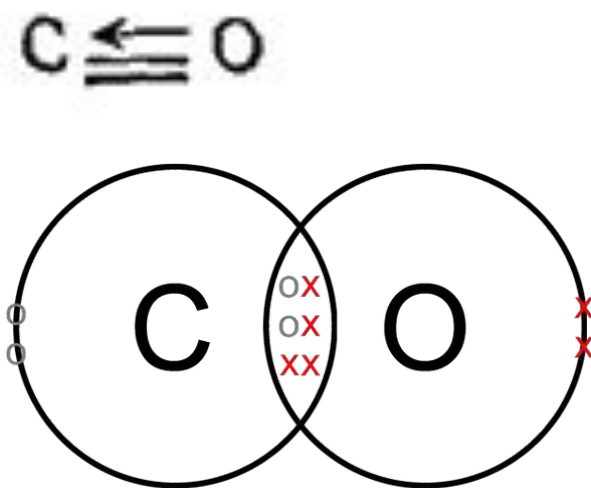


# Трудности предсказания канонических форм с близкими энергиями

- Резонансные структуры не вытекают из квантовой механики, а в значительной степени выбираются или интуитивно, или на основании имеющегося опыта.

# Молекула CO имеет тройную связь, как и молекула азота N<sub>2</sub>.

- Длина связи 1,13 Å, что характерно для тройных связей (в кетонах длина связи C=O равна 1,22 Å).
- Две связи образуются по обменному, а одна – по донорно-акцепторному механизму:



# Отрицательный заряд на менее электроотрицательном атоме.

- Многочисленные исследования показали, что отрицательный заряд в молекуле CO сосредоточен на атоме углерода  $C^- \leftarrow O^+$  (направление дипольного момента в молекуле противоположно предполагававшемуся ранее).



# Задачи

- Изобразите структурные формулы хлорида фосфора (III) и хлорида фосфора (V). Объясните переменную валентность фосфора с точки зрения строения его атома. Будут ли, по вашему мнению, устойчивы соединения фосфора (III) и фосфора (V) с водородом?
- Изобразите структурные формулы следующих соединений хлора:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}$  (в этой молекуле нет связи H-Cl),  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ . Объясните валентность хлора в этих соединениях с помощью орбитальных диаграмм. Может ли фтор образовывать подобные соединения? Ответ обоснуйте.