

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 12

ДЕКАБРЬ — 1989

ТОМ LVIII

МОСКВА
«НАУКА»ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.67 : 541.142

РАЗВИТИЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ОТ ВОДОРОДА
ДО КЛАСТЕРОВ*Гамбарян Н. П., Станкевич И. В.*

Проведен анализ и намечены границы применимости основных типов химических связей. Указаны области, к которым понятие локализованной связи неприменимо и, в частности, рассмотрено электронное строение Δ -полиздрических кластеров. Обсужден принцип изолобальной аналогии и показано его особое значение для понимания строения металлоорганических соединений.

Библиография — 136 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1945
II. Молекула водорода и химическая связь	1946
III. Химическая связь и органическая химия. Принцип изолобальной аналогии	1947
IV. Химические связи непереходных элементов	1951
V. Химические связи переходных металлов	1953
VI. Химическая связь и электрононедостаточные соединения	1956
VII. Химическое связывание в Δ -полиздрических кластерах	1960
VIII. Химическое связывание в кластерах золота	1965
IX. Заключение	1967

I. ВВЕДЕНИЕ

Современная теория химического строения базируется на аппарате квантовой химии и на обобщении экспериментальных данных. Методы квантовой химии позволяют получать достаточно надежную информацию об электронном строении и предсказывать физико-химические свойства как существующих конкретных молекул, так и предполагаемых. Эти характеристики обычно получают в результате численных экспериментов с помощью ЭВМ и используют либо для интерпретации экспериментальных данных, либо для прогнозирования свойств химических соединений [1]. Однако решение задач такого типа носит прикладной характер. Не меньший интерес представляет разработка общих принципов классификации химических соединений, описание их структуры и установление связей между структурой и свойствами [1, 2].

В основе структурных представлений химии лежит понятие о химической связи. Это понятие, появившееся задолго до того как стала ясной природа химического связывания, возникло на почве неизбежной для химии потребности в мысленном расчленении целостных объектов химического исследования — молекул — на части. Именно в результате такого расчленения молекул на совокупность известных частей стало возможным наглядное описание их строения и предсказание ряда их физико-химических свойств.

Успехи классической теории химического строения и последующее ее развитие доказывают целесообразность описания молекул с помощью химических связей и структурных формул. Как структурные формулы, так и химические связи не являются реальными объектами. Это — теоретические построения, идеальные образования [3, 4]. Однако чрезвычайная плодотворность этих абстрактных, мысленных объектов свидетельствует, что они правильно отражают наиболее важные черты химической реальности. В настоящей статье мы проследим за развитием понятия химической связи по мере применения его ко все более сложным объектам, и наметим границы применимости этого понятия.

II. МОЛЕКУЛА ВОДОРОДА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Электрон в основном состоянии атома водорода находится на единственной валентной орбитали этого атома — $1s$ -атомной орбитали (АО), которая является функцией пространственных координат. В наглядной интерпретации квадрат этой функции определяет плотность электронного облака атома водорода в заданной точке пространства.

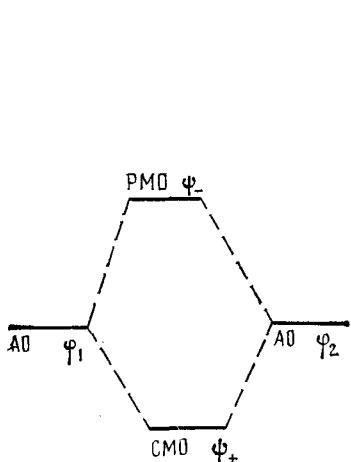


Рис. 1

Рис. 1. Корреляционная диаграмма для молекулы H_2

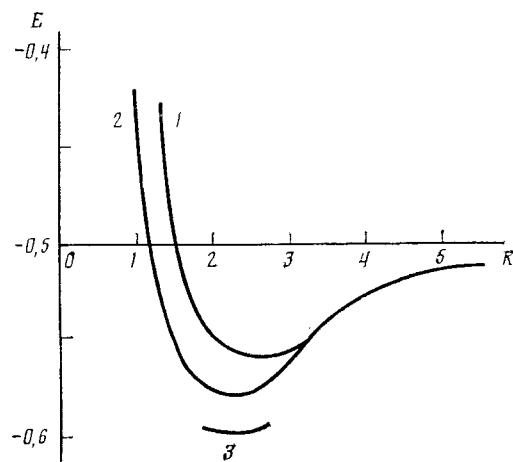


Рис. 2

Рис. 2. Потенциальные кривые для H_2^+ (в атомных единицах), полученные в разных приближениях метода MO: 1 — молекулярная орбиталь построена как линейная комбинация атомных орбиталей атомов водорода, 2 — проведена оптимизация эффективного заряда атомных орбиталей, 3 — введена поляризационная поправка к атомным орбиталям

В молекуле водорода электроны находятся не на атомных орбиталах, а на молекулярной орбитали (МО), охватывающей оба атома. В приближении МО ЛКАО молекулярные орбитали строятся из атомных. Из двух $1s$ -атомных орбиталей ϕ_1 и ϕ_2 атомов водорода получают две молекулярные орбитали: связывающую (СМО) $\phi_+ = (\phi_1 + \phi_2)/N_+$ — выгодную, энергия которой ниже энергии атомных орбиталей, и разрыхляющую (РМО) $\phi_- = (\phi_1 - \phi_2)/N_-$ — невыгодную, энергия которой выше энергии атомных орбиталей [5. С. 76, 6. С. 84] (рис. 1).

Плотность электронного облака в молекуле пропорциональна квадрату молекулярной орбитали $\psi_{\pm}^2 = (\phi_1^2 + \phi_2^2 \pm 2\phi_1\phi_2)/N_{\pm}^2$. В полученном выражении члены ϕ_1^2 и ϕ_2^2 соответствуют электронным облакам атомов, но наиболее интересен в нем так называемый интерференционный член $2\phi_1\phi_2$. Наличие этого слагаемого приводит к тому, что плотность электронного облака в молекуле не равна суммарной плотности атомных облаков, т. е. облако деформировано.

В случае СМО между атомами возникает избыток электронной плотности. Отрицательное облако стягивает положительные ядра. Образуется двухэлектронная, двухцентровая химическая связь.

В случае РМО, наоборот, интерференционный член уменьшает электронную плотность между атомами. Ядра как бы оголяются, их отталкивание не компенсируется притяжением электронов, и в таком состоянии молекула разваливается [7. С. 263]. Это, конечно, очень грубое описание. Дадим ему оценку.

Известно, что благодаря прогрессу вычислительной техники даже для довольно сложных систем стали доступны весьма рафинированные методы расчета. Однако, обладая несомненной ценностью в пределах квантовой химии, эти работы дают сравнительно немного для ее потребителей. Рис. 2 помогает понять почему это так [8. С. 86]. На нем приведены потенциальные кривые для молекулярного иона водорода, характеризующие изменение энергии при возрастании расстояния между ядрами. Кривая 1 получена в только что описанном приближении. Наличие минимума на этой кривой отражает сам факт образования связи. Глубина этого минимума правильно отражает порядок величины энергии связи, а его положение — длину связи. Улучшим метод расчета. Так, если учесть возможное изменение эффективного заряда атомной орбитали, то получим кривую 2 при оптимальном значении эффективного заряда. Если же учесть еще и то обстоятельство, что в поле соседнего ядра атомная орбиталь поляризуется, теряя при этом сферическую симметрию, то получим кривую 3, часть которой приведена на рис. 2.

Можно улучшать метод расчета и дальше, расширять базис, вообще отказаться от приближения МО ЛКАО, перейти к точному расчету. Результаты будут все точнее и точнее, но на нашем рисунке показать это не удастся, так как получаемые кривые сольются с кривой 3.

Эта ситуация имеет довольно общий характер: основные, наиболее важные для химии качественные выводы получаются уже в самых приближенных расчетах. Не случайно нобелевский лауреат Р. Гоффман — генератор важнейших теоретических концепций последней четверти века, в своей работе опирается на простейший квантовохимический метод — расширенный метод Хюккеля [9].

Итак, мы описали химическое связывание в двухэлектронной двухатомной системе — молекуле водорода — с помощью двухэлектронной двухцентровой связи. Переходим теперь к описанию многоатомных многоэлектронных систем.

III. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПРИНЦИП ИЗОЛОБАЛЬНОЙ АНАЛОГИИ

Любая молекула представляет собой связанные силами электростатического взаимодействия единую систему, состоящую из относительно малоподвижных ядер и облака быстро движущихся электронов. Однако в химии целостная картина химического связывания расчленяется, заменяется совокупностью химических связей. Покажем на примере молекулы метана, как происходит перенос совершенно строгого для молекулы водорода — и только для нее — понятия двухэлектронной двухцентровой связи на многоатомные молекулы.

У атома углерода, как и у всех элементов второго периода, имеется четыре валентные орбитали. Из них строятся четыре эквивалентные тетраэдрические гибридные орбитали (ГО) [10, 11], на каждой из них находится электрон. В молекуле метана каждая из этих ГО направлена к своему атому водорода. Из гибридной орбитали атома углерода и из атомной орбитали соответствующего атома водорода строятся (совершенно так же, как это делается в случае молекулы водорода) локализованные молекулярные орбитали. Из двух атомных орбиталей получаются две молекулярные орбитали: связывающая и разрывающая. Связывающую занимают два электрона. Так описываются четыре эквивалентные двухэлектронные двухцентровые связи С—Н метана [12. С. 70].

Конечно, мысленное расчленение целого на части всегда условно, поэтому условно и описание многоатомных молекул с помощью двухцентровых связей, однако вся практика химии свидетельствует о чрезвычай-

ной плодотворности понятия химической связи. Наша задача в том, в сущности, и состоит, чтобы проследить — в каких областях химии понятие двухцентровой связи отражает основные черты химической реальности, а в каких требует замены.

А теперь обсудим электронное строение гидридов, следующих за углеродом элементов II периода. Начнем с азота. У атома азота, как и у атома углерода, четыре валентные орбитали, из которых тоже можно получить четыре тетраэдрические орбитали и поместить на них валентные электроны. Но у атома азота пять валентных электронов. Если один из них убрать, то на каждой гибридной орбитали останется по одному электрону и тогда совершенно так же, как в молекуле метана, можно построить четыре двухэлектронные, двухцентровые связи $\text{N}-\text{H}$ аммоний катиона.

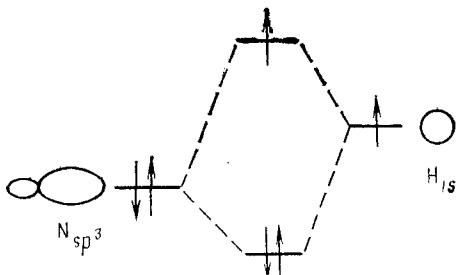


Рис. 3. Корреляционная диаграмма трехэлектронной системы

Ну, а если не убирать? Тогда на одной из гибридных орбиталей азота будет находиться два электрона (рис. 3). И на построенных из этой и из атомной орбитали водорода связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталях придется размешать уже три электрона — один электрон попадет на разрыхляющую орбиталь. Это менее выгодно, чем остаться на атомной орбитали, и вместо

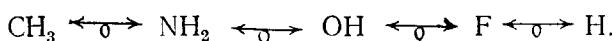
связи с атомом водорода на атоме азота появляется неподеленная пара электронов. Азот образует только три связи $\text{N}-\text{H}$. В случае атома кислорода неподеленные пары уже две, у фтора — три, а у атома неона четыре неподеленные пары, и он не образует никаких связей.

Итак, когда появляются лишние электроны, т. е. когда число валентных электронов становится больше числа валентных орбиталей, появляются неподеленные пары [13]. Как мы увидим, это не единственный, но самый распространенный и самый простой способ размещения лишних электронов.

Рассмотрим теперь ряд простых радикалов. Начнем с атома фтора, который гораздо сложнее атома водорода. Единственное сходство между ними состоит в том, что у атома фтора, так же как и у атома водорода, имеется только одна граничная орбиталь с неспаренным электроном — одна «работающая» граничная орбиталь¹. У радикала гидроксила также имеется только одна граничная орбиталь с неспаренным электроном, которая совпадает с одной из валентных орбиталей атома кислорода. Остальные три валентные орбитали кислорода заняты двумя неподеленными парами и в связи $\text{O}-\text{H}$. Только одна орбиталь с неспаренным электроном и у радикала NH_2 ; из оставшихся трех валентных орбиталей азота одна занята неподеленной парой, а две другие участвуют в образовании двух связей $\text{N}-\text{H}$.

И у радикала CH_3 тоже только одна симметричная граничная орбиталь, на которой находится электрон. Остальные три валентные орбитали атома углерода заняты в связях $\text{C}-\text{H}$.

Итак, группы CH_3 , NH_2 , OH , F , H имеют одинаковое число граничных орбиталей с неспаренными электронами. Эти группы называются изолобальными (от английского «lobe»), что изображают следующим образом:



А теперь воспользуемся знаменитым принципом изолобальной аналогии [14—17].

¹ Граничными называются верхние занятые и нижние вакантные орбитали.

Согласно этому принципу, изолобальные группы взаимозаменяемы, и поэтому раз существует метан, значит может существовать и фтористый метил, вероятно образование метилового спирта, возможен метиламин и должен быть устойчив этан.

При этом утверждение, что замена атома водорода в метане на метил приведет к устойчивой молекуле, основывается только на том, что три валентные орбитали атома углерода в метиле заняты в связях. Тот факт, что они заняты в связях именно с атомами водорода, не имеет значения. Поэтому принцип изолобальной аналогии подсказывает существование

молекул вида $\begin{array}{c} A_1 \\ \diagup \\ A_2-C-C-A_5 \\ \diagdown \\ A_3 \end{array}$. В формуле использована буква A, за которую не закреплен определенный химический смысл. Это могут быть любые изолобальные водородные группы.

Перейдем к молекуле этилена, которая построена из двух метиленовых групп CH_2 . Две sp^2 -гибридные орбитали атома С метиленов заняты в связях С—Н. Остаются две граничные орбитали. Двухэлектронные двухцентровые связи этилена строятся из этих граничных орбиталей: σ -связь из sp^2 -орбиталей и π -связь из ортогональных им p -орбиталей [18—20].

Приведем примеры групп, изолобальных метилену CH_2 .

В группе NR одна из валентных орбиталей атома азота занята в связи N—R, вторая — неподеленной парой. Остаются две граничные орбитали, на которых размещаются два оставшихся валентных электрона азота, так что эта группа изолобальна метилену. Изолобален метилену и атом кислорода. Действительно, две из его четырех валентных орбиталей заняты неподеленными парами, а две остаются граничными с неспаренным электроном на каждой. Таким образом



И, согласно принципу изолобальной аналогии, существование этиленов $\begin{array}{c} A_1 \\ \diagup \\ A_2-C=C-A_3 \\ \diagdown \\ A_4 \end{array}$ позволяет предположить существование иминов $\begin{array}{c} A_1 \\ \diagup \\ A_2-C=NR \\ \diagdown \end{array}$

и карбонильных соединений $\begin{array}{c} A_1 \\ \diagup \\ A_2-C=O \\ \diagdown \end{array}$.

Перейдем теперь к молекуле ацетилена. Эта молекула построена из двух метиновых групп СН. Одна sp -гибридная орбиталь атома углерода группы СН занята в связи С—Н, остаются три орбитали: симметричная sp -орбиталь и две перпендикулярные ей антисимметричные p -орбитали атома углерода. На каждой из этих граничных орбиталей находится по одному электрону. Из этих орбиталей строятся три двухэлектронные двухцентровые связи молекулы ацетилена: одна σ -связь и две π -связи [21. С. 179]. Группа любой природы, любой величины, строения, если только у нее имеются три граничные орбитали с тремя электронами, будет изолобальна группе СН. В частности, метиновой группе изолобален атом азота, одна валентная орбиталь которого занята неподеленной парой, а на трех оставшихся находится по одному электрону $\text{CH} \longleftrightarrow \text{N}$.

И поэтому существует синильная кислота HCN и вообще нитрилы RCN.

Если учесть разнообразие изолобальных групп и бескощечные возможности разных их сочетаний и надстроек, то оказывается, что, пользуясь принципом изолобальной аналогии, можно «синтезировать» на бумаге неограниченное множество молекул. И надо отдать должное химикам: очень многие из них получены и в колбах. Правда, планируя свои синтезы, органики не знали, что пользуются при этом принципом изолобальной аналогии.

Демонстрируя принцип изолобальной аналогии на простейших примерах, мы хотели подчеркнуть его суть. Суть принципа изолобальной аналогии заключается во взаимной заменяемости изолобальных групп, которая в свою очередь является следствием сходной способности к химическому связыванию. Эта способность определяется характером граничных орбиталей². Второй, так сказать, технической, стороной изолобальной аналогии является установление изолобальности групп. Группы называются изолобальными, если они имеют одинаковое число граничных орбиталей со сходными свойствами симметрии, пространственным строением, близкими значениями энергии и с одним и тем же числом электронов, занимающих эти граничные орбитали [16, 17].

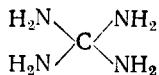
Органическая химия превосходно обходится без изолобальной аналогии, вернее она всегда пользовалась ею, но в неявном виде. Изолобальность характерных для органической химии групп известна органикам, так сказать, исторически, установлена эмпирически без всякого знания о характере граничных орбиталей, задолго до появления понятия об орбиталях вообще. Химикам изолобальность приведенных выше групп очевидна. Плодотворность принципа изолобальной аналогии проявляется в нетрадиционных областях на стыке органической и неорганической химии и, в частности, в металлоорганической химии.

Р. Гоффману удалось не только четко высказать носившуюся в воздухе идею, но и изобрести очень удачный термин [14, 15], который быстро распространился. Но Р. Гоффман не просто предложил термин и концепцию, он сам интенсивно ее использовал, продемонстрировав ее плодотворность. Следует особо отметить, что для большинства металлоорганических, часто очень сложных фрагментов, изолобальность отнюдь не является ни очевидной, ни тривиальной. Поэтому Р. Гоффману пришлось определять характер граничных орбиталей многих металлоорганических фрагментов. Так возникла своеобразная библиотека изолобальных групп [16].

Изолобальная аналогия позволяет понять строение сложных металлоорганических соединений и кластеров, выявляет в так называемых монстрах привычные органические структуры в самом причудливом оформлении и подсказывает выбор совершенно неожиданных направлений для поиска новых типов соединений по аналогии с органической химией. По Р. Гоффману [16]: Изолобальная аналогия «...объединяет разные области нашей науки. Мы — органики, неорганики, физикохимики, биохимики, аналитики — разделены, разобщены самой огромностью нашего творения. Разнообразие создаваемых нами молекул и методов, с помощью которых мы их изучаем, порождают специализацию и профессиональные жаргоны. А между тем под покровом бросающейся в глаза сложности таится глубокое единство...»

Химия живет и развивается аналогиями. Но все же аналогия — это аналогия, а не закон. Р. Гоффман часто об этом напоминает и предупреждает, что изолобальная аналогия подсказывает возможности, но отнюдь не гарантирует обязательного их осуществления [16].

В качестве примера приведем формулу соединения безупречного с точки зрения изолобальной аналогии, которое пока никому не удалось синтезировать:



Итак, пользуясь понятием двухэлектронной двухцентровой химической связи с помощью изолобальной аналогии можно строить и описывать неограниченное множество насыщенных и ненасыщенных молекул. Однако нельзя утверждать, что все органические соединения полностью описываются двухцентровыми химическими связями.

² В зависимости от конкретной химической ситуации «работающими» могут оказываться разные граничные орбитали одной и той же группы. С этим связана сложность и неоднозначность изолобальных отношений, особенно в тех случаях, когда на граничных орбиталях наряду с неспаренными электронами находятся неподеленные пары (см. [16. С. 718]).

Мысленное расчленение молекулы на двухцентровые связи плодотворно только тогда, когда оно соответствует химической реальности, т. е. когда можно считать эти связи более или менее независимыми друг от друга. В действительности они, конечно, друг на друга влияют, но эти влияния должны быть невелики. Для σ -связей углерода это условие обычно выполняется. Это вызвано прочностью этих связей, их компактностью и локализацией в пространстве. π -Связи менее прочны, легче поляризуются. Их пространственное строение таково, что взаимодействие сопряженных π -связей очень заметно. В больших плоских сопряженных системах отдельные π -связи изменяются часто до неузнаваемости, а в циклических ароматических системах о двухцентровых π -связях нельзя и говорить.

π -Электронные системы ароматических молекул неделимы, они представляют собой единое целое, к которому понятие двухцентровой связи неприменимо.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

У атомов элементов III периода, так же, как и у атомов элементов II периода по четыре валентных орбитали, на которых располагаются их валентные электроны. Единственное, но очень существенное их отличие от элементов II периода состоит в том, что их валентные орбитали заметно больше и диффузнее [22—24]. Это следует как из самых общих физических соображений, так и из того, что в атоме водорода и одноэлектронных катионах средний радиус R орбитали растет с ростом главного квантового числа n как $R \sim n^2/Z$ [22. С. 30]. В многоэлектронных атомах зависимость, естественно, сложнее, но общая тенденция сохраняется. Она отражается хотя бы в правилах Слейтера, определяющих вид слейтеровских атомных орбиталей [23]. Различия в протяженности валентных орбиталей атомов элементов II и III периодов находят отражение и в положениях максимумов радиальной плотности [24. С. 210] и в других характеристиках.

Больший размер валентных орбиталей приводит к тому, что простые связи атомов элементов III периода длиннее, менее прочны, легче поляризуются. В результате взаимодействие этих связей друг с другом, а особенно с π -связями и с неподеленными парами, т. е. их способность к сверхсопряжению, гораздо заметнее. Но все же эти взаимодействия не так велики, и понятие двухэлектронной двухцентровой химической связи вполне применимо к химии элементов III периода.

Поскольку нас интересует то, что относится к развитию понятия связи, а не объяснение свойств элементов III периода (см., например, [25]), мы остановимся только на двух особенностях этих элементов.

Атомы элементов III периода больше атомов элементов II периода, около них могут поместиться и пять и шесть атомов, и для них известны гипервалентные соединения, такие, как элегаз SF_6 и пятихлористый фосфор PCl_5 .

Рассмотрим строение молекулы пятихлористого фосфора [25, 26].

Три атома хлора лежат в экваториальной плоскости. Фосфор связан с ними обычными двухэлектронными двухцентровыми связями, лежащими под углом 120° друг к другу. Эти связи образованы тремя sp^2 -гибридными орбиталами фосфора. У фосфора остается одна перпендикулярная им $3p_z$ -орбиталь (рис. 4), на которой находится его неподеленная пара. Над и под атомом фосфора находятся два аксиальных атома хлора. У фосфора есть два электрона, чтобы образовать две связи $P-Cl$, но нет двух орбиталей: одной для связи с верхним атомом хлора и второй для связи с нижним, а есть только одна, которая и должна взаимодействовать с двумя орбиталами аксиальных атомов хлора.

Из трех атомных орбиталей получаются три молекулярные орбитали: связывающая (СМО), несвязывающая (НМО) и разрыхляющая (РМО) молекулярные орбитали. На этих орбиталах размещаются четыре электрона. Два попадают на трехцентровую СМО. Трехцентровые СМО значи-

тельно выгоднее двухцентровых [27. С. 47], и попавшие на нее два электрона обеспечивают связь фосфора с двумя аксиальными атомами хлора. А два остальных электрона попадают на НМО, не участвуя в связывании, но и не мешая ему.

Эта ситуация характерна и для других гипервалентных соединений. В гипервалентных соединениях появляется новый вид связи — двухэлектронная трехцентровая химическая связь. А лишние электроны, которые в связи не участвуют, занимают несвязывающие молекулярные орбитали.

Вторая особенность атомов элементов III периода тоже связана с их размерами. Большая протяженность валентных орбиталей атомов элементов III периода приводит к тому, что эти атомы образуют связи

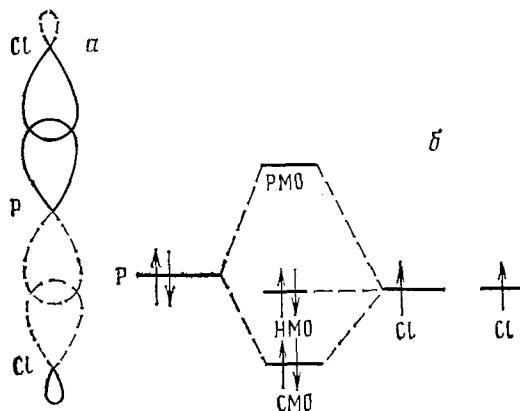


Рис. 4. Трехцентровые связи в гипервалентных соединениях *а* — связывающая молекулярная орбиталь трехцентровой связи, *б* — схема уровней энергии

большей длины. На таком расстоянии π -перекрывание оказывается малоэффективным и элементы III периода образуют весьма слабые π -связи [28—30].

Так, если в молекуле азота N_2 атомы связаны тремя прочными связями: одной σ -связью и двумя π -связями, то молекула P_2 в обычных условиях не существует, она димеризуется. Атому фосфора выгоднее образовывать три простые связи с тремя другими атомами фосфора, расположенными в вершинах тетраэдра, чем одну простую и две слабые π -связи в молекуле P_2 [25].

Известно, что атом кремния так же, как и атом углерода четырехвалентен. Один из электронов неподеленной пары, находящейся в основном состоянии атома Si на s -орбитали, переходит в пустую p -ячейку («распаривается»), а затраченная на это энергия полностью окупается при образовании двух дополнительных простых связей. Совсем по-другому обстоит дело, если дополнительными оказываются π -связи, образование которых не окупает затрат энергии на «распаривание» неподеленной пары s -электронов.

Так [31], в случае углерода равновесие между сицильной кислотой и ее изомером сдвинуто в сторону изомера с четырехвалентным углеродом $HC\equiv N$. Кремниевый аналог, напротив, существует в форме $HN=Si$ с двухвалентным кремнием. π -Связи кремния так слабы, что неподеленной паре кремния невыгодно распариваться. По этой же причине существует не кремниевый аналог ацетилена, а его изомер с двухвалентным кремнием $H_2C=Si$.

Элементы III периода образуют кратные связи только при соблюдении особых условий, например при пространственной защите кратной связи объемными заместителями [32, 33]. Трудности синтеза соединений с кратными связями элементов III периода приводят к поиску факторов, стабилизирующих молекулы с такими связями [34].

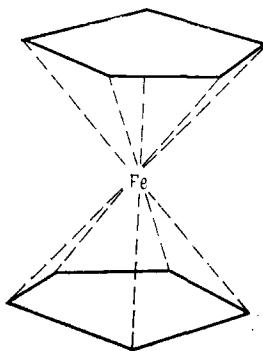
Мы остановились на этих примерах для того, чтобы подчеркнуть, что из-за слабости π -связей элементы III периода не образуют ни больших

плоских сопряженных молекул, ни тем более ароматических соединений. Следовательно, в целом понятие двухцентровой связи играет в химии элементов III периода даже большую роль, чем в органической химии.

V. ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ситуация кардинально меняется для переходных металлов. Переходные металлы отличаются от непереходных элементов тем, что наряду с *s*- и *p*-валентными орбиталью у них имеется еще пять работающих *d*-орбиталей [35], т. е. всего у них девять валентных орбиталей. Из-за этого они подчиняются правилу эффективного атомного номера (ЭАН), а не правилу октета, т. е. их соединения устойчивы тогда, когда в валентной оболочке атома переходного металла находятся 18 электронов³. Благодаря этому они могут образовывать больше связей и иметь больше неподеленных пар. Чаще всего встречается октаэдрическая конфигурация с шестью связями. Двухцентровые связи переходных металлов с другими атомами и, в частности, с углеродом по сути ничем не отличаются от двухэлектронных двухцентровых связей непереходных элементов [37. С. 22]. Специфическими для переходных металлов являются не эти связи, а связи в π -комплексах переходных металлов.

Электронное строение π -комплексов переходных металлов нельзя описать двухцентровыми связями. Действительно, рассмотрим в качестве примера молекулу ферроцена



В этой молекуле атом железа находится между двумя параллельными циклопентадиенильными кольцами так, что рядом с ним расположено сразу десять атомов углерода. Но десять связей с атомами углерода атом железа образовать не может. Для этого у него не хватит ни электронов, ни орбиталей. Поскольку изобразить π -комплекс с помощью двухцентровых связей однозначно не удается и обычно приходится рассматривать множество структур, описание с помощью теории резонанса оказывается слишком громоздким и, если не считать самого Полинга [38. С. 386, 39], почти никем не использовалось. Возобладало мнение, что π -комплексы надо описывать методом молекулярных орбиталей. Но метод МО рассматривает молекулу в целом. Как правило, результаты плохо переносятся с одной молекулы на другую. Кроме того, это описание трудно осмысливать привычным для химика образом [40].

Между тем отказ от обычной химической идеологии, в основе которой лежит потребность в мысленном расчленении целого на части, в случае π -комплексов переходных металлов вовсе не необходим. Просто поскольку в этом случае не удается представить себе молекулу с помощью двухцентровых связей приходится мысленно расчленять ее на более крупные части. В π -комплексах атом переходного металла связан не с отдельными атомами π -лиганда, а со всей его π -электронной системой в целом. Это позволяет естественным образом обобщить понятие химической связи.

Связывающая молекулярная орбиталь обычной связи строится из атомных орбиталей двух атомов. На ней находятся два электрона. Так,

³ Современное обоснование правила Льюиса — Сиджвика (правила ЭАН) см. в работе [36].

описывается двухэлектронная двухцентровая химическая связь. Связывающая молекулярная орбиталь обобщенной связи строится из атомной орбитали атома переходного металла и из подходящей по симметрии молекулярной π -орбитали (МО) лиганда, который весь в целом играет роль второго партнера связи. На этой связывающей молекулярной орбитали находятся два электрона. Так описывается двухэлектронная, многоцентровая обобщенная химическая связь [40]. На рис. 5 показаны обобщенные химические связи (ОХС) для случая, когда лигандром является кольцо. Низшая по энергии π -орбиталь кольца симметрична относительно оси Z металла — кольцо. Она может взаимодействовать с симметричной относительно этой оси гибридной орбиталью (ГО) металла. Об

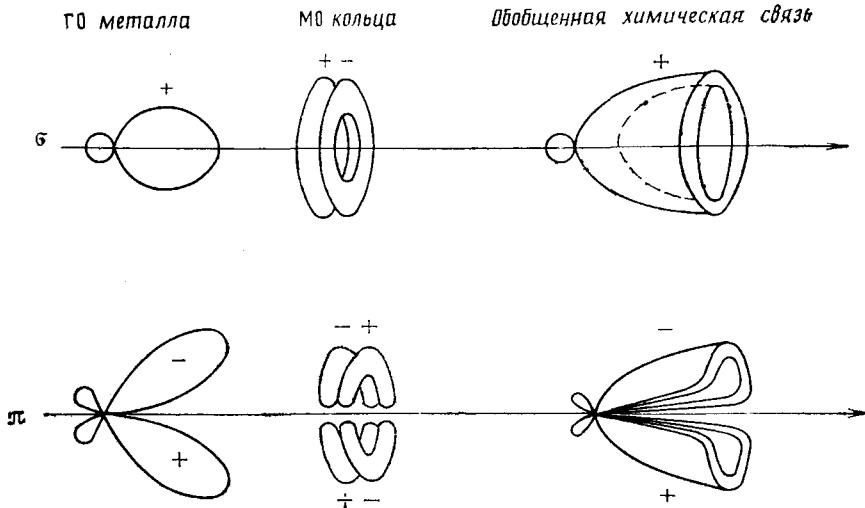


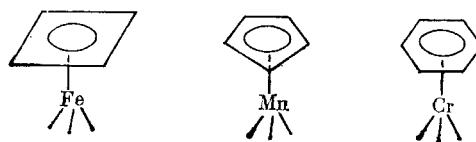
Рис. 5. Обобщенные химические связи σ - и π -типа

разуется фарообразная многоцентровая обобщенная химическая связь σ -типа [41]. Следующие по энергии π -орбитали кольца имеют по одной узловой поверхности, содержащей ось Z , и являются орбиталями π -типа. Они могут взаимодействовать с орбиталями металла π -типа. Образуются двухлепестковые обобщенные химические связи π -типа. Таких связей две [40].

Обобщенные химические связи представляют собой локализованные связи металл — лиганд (данный лиганд) вне зависимости от числа и природы остальных лигандов [40]. Мы уже подчеркивали, что понятие о связях имеет смысл только в том случае, если взаимодействие локальных связей, на которые удается мысленно разбить молекулу, невелико, и если эти локальные связи более или менее независимы друг от друга. Приведем известный пример, чтобы сразу стало ясно, что для обобщенных химических связей это условие выполняется [35].

Рассмотрим бензольхромтрикарбонил. Хром связан с кольцом тремя двухэлектронными многоцентровыми обобщенными химическими связями: одной фарообразной связью σ -типа и двумя двухлепестковыми π -типа. Шесть электронов для этих связей поставляются кольцом. С каждой из карбонильных групп хром связан двухэлектронной, двухцентровой связью. Шесть электронов для этих связей поставляются неподеленными парами атомов углерода карбонильных групп. Оставшиеся три валентные орбитали атома хрома заняты неподеленными парами. Шесть электронов обобщенных связей хром — кольцо, шесть электронов связей хрома с карбонильными группами и шесть валентных электронов хрома, всего в валентной оболочке хрома находятся восемнадцать электронов, т. е. молекула подчиняется правилу ЭАН и стабильна. При замене атома хрома атомом марганца электронов снова будет 18, если на один уменьшить число электронов, которое подает кольцо. В $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ из шести электронов трех связей кольца с металлом один доставляется мар-

ганцем, а пять — циклопентадиенилом, заменившим бензольное кольцо. При переходе к железу для удовлетворения правила ЭАН надо заменить циклопентадиенил на циклобутадиеновое кольцо.



В рассмотренном ряду соединений в связях металл—кольцо меняется и атом металла и кольцо, т. е. меняются оба партнера обобщенных химических связей. И все же связи с карбонильными группами очень мало к этому чувствительны, и расположение и свойства карбонильных групп в рассмотренном ряду почти не меняются [42—48]. И обратно, при замене карбонильных групп на другие изменения в свойствах кольца тоже не выходят за рамки обычных влияний связей [49—51]. Таким образом, обобщенные химические связи удовлетворяют требованию относительной независимости друг от друга — главному условию плодотворности представления о химической связи.

Дополним сказанное двумя замечаниями. Во-первых, отметим, что сходство симметрии молекулярной π -орбитали лиганда с симметрией атомной орбитали переходного металла может быть только приблизительным. Обобщенные химические связи вовсе не обязаны быть такими симметричными, как в случае связей металла с кольцом. Например, группа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ может связываться не только с циклобутадиеном, но и с бутадиенами [52, С. 172] и даже с несимметричными гетеробутадиенами [53, 54]. В этом случае от сходства в симметрии орбиталей металла и лиганда остается только сходство в распределении знака. π -Орбиталь лиганда, знак которой в области между лигандром и металлом не меняется, взаимодействует с гибридной орбиталью металла σ -типа; а π -орбиталь лиганда, знак которой в этой области меняется только один раз, взаимодействует в основном с гибридными орбиталами металла π -типа и т. д.

Второе замечание касается кратности связи металл—лиганд.

Для атомов переходных металлов середины ряда строго выполняется правило ЭАН, так как у них имеется по девять полноценных валентных орбиталей. У лиганда в π -комплексе также имеется целый набор молекулярных π -орбиталей с разными свойствами симметрии. Естественно, что при разнообразии двух этих наборов орбиталей обычно оказывается, что имеется не одна, а несколько пар орбиталей с подходящей для взаимодействия симметрией партнеров. Поэтому между типичным переходным металлом и π -лигандом образуется сразу несколько обобщенных химических связей, т. е. связи в типичных π -комплексах кратные. Для такого металла прочность связи с π -лигандом значительно больше прочности обычной σ -связи металл—углерод, поэтому конкуренция между двумя типами связи маловероятна.

У переходных металлов начала ряда донорно-акцепторные связи ослаблены из-за высокой энергии вакантных d - и особенно p -орбиталей [55, С. 218]. Образование нескольких таких связей нежелательно и потому, что оно влечет за собой нарушение принципа электронейтральности, согласно которому заряды атомов в стабильных комплексах должны лежать в пределах от -1 до $+1$ [56]. Но, главное, небольшое число валентных электронов у атома металла исключает синергическую стабилизацию связей в результате наложения донорно-акцепторных и дативных взаимодействий. Все это приводит к нарушениям правила ЭАН и, одновременно, препятствует образованию дополнительных обобщенных химических связей в π -комплексах. Так, например, соединение Cp_2TiCl_2 хорошо описывается как производное четырехвалентного титана, четыре валентные орбитали которого образуют две связи с атомами хлора и две связи с кольцами. Связь титана с кольцом ординарная, это фарообразная

обобщенная химическая связь σ -типа. Прочности обычной и обобщенной σ -связей не слишком разнятся между собой. Это приводит к конкуренции между ними.

Примером могут служить тетрациклогептадиенильные производные переходных металлов начала ряда. О конкуренции между обычными и обобщенными химическими связями в этих молекулах свидетельствует и легкий обмен между кольцами, по-разному связанными с металлом [57], и наличие полного набора структур: с одним h^5 - и тремя h^1 -кольцами ($M=Mo$ [58]); с двумя h^5 - и двумя h^1 -кольцами ($M=Ti$ [59], Hf [60], Nb , Ta [61]); с тремя h^5 - и одним h^1 -кольцами ($M=Zr$ [62]) и четырьмя h^5 -кольцами ($M=U$ [63], Th [64]). И во всех этих молекулах не соблюдается правило ЭАН.

Отклонения от правила ЭАН наблюдаются и для атомов, завершающих ряд переходных металлов. Быстрое понижение энергии d -орбиталей у переходных металлов конца ряда приводит к тому, что d -электроны в значительной степени теряют значение валентных и становятся электронами остова [65]. Это сводит на нет синергическую стабилизацию донорно-акцепторных связей дативными взаимодействиями. Одновременно возрастание разницы в энергиях s - и p -орбиталей [66] вызывает последовательное выключение последних из связывания, что приводит к появлению 16-, а затем и 14-электронных комплексов. Связи π -лигандов с металлом перестают быть кратными, и снова становится возможной конкуренция между ординарной обобщенной химической связью с π -лигандом и обычной простой двухцентровой связью металла—углерод.

Дальнейшее продвижение вниз по таблице Менделеева не влечет за собой ничего нового в смысле развития понятия химической связи. Непереходные элементы следующих периодов очень похожи на непереходные элементы III периода. И переходные металлы следующих периодов ничем принципиальным от переходных металлов IV периода не отличаются.

VI. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ЭЛЕКТРОНОНЕДОСТАТОЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

У атома бора так же, как и у атома углерода, четыре валентные орбитали, но только три валентных электрона. Молекулы хлорида BCl_3 , и фторида бора BF_3 плоские. Лежащие под углом 120° друг к другу связи $B-Hal$ образуются sp^2 -гибридными орбиталами бора. $2p_z$ -Орбиталя бора остается вакантной, но на p_z -орбиталях галогенов есть неподеленные пары электронов. Эти пары частично заполняют вакантную p_z -орбиталь бора, уменьшая его ненасыщенность. И молекулы существуют, хотя оба соединения являются сильнейшими кислотами Льюиса [67. С. 78]. В гидриде бора атомам водорода нечего подавать на вакантную p_z -орбиталь бора, нечем смягчать его ненасыщенность, и гидрид BH_3 не существует, а димеризуется. Строение диборана B_2H_6 послужило предметом растянувшейся на несколько десятков лет дискуссии. В числе первых ученых [68—74], установивших истинную структуру диборана, были советские ученые Б. В. Некрасов и М. Е. Дяткина [70—74]. Я. К. Сыркин рассказывал, что выводу М. Е. Дяткиной, основанному на квантовохимических расчетах, не поверили, потому что строение диборана считалось известным, установленным экспериментально [75, 76], в том числе и методом рентгеноструктурного анализа [76]. Диборану приписывалась этаноподобная структура. Правда, при этом оставалось неясным, что же держит два атома бора вместе, ведь электронов для связи $B-B$ нет (рис. 6, а). Многие, в том числе Льюис [77], Сиджвик [78. С. 103], Полинг [79. С. 255] пытались найти выход из этого затруднения и считали, что «объяснили» непонятную этаноподобную структуру диборана. М. Е. Дяткину не остановил ни такой ареопаг теоретиков, ни «эксперимент». Она пересчитала — будучи квантовым химиком — дифракционную картину и показала, что последняя лучше согласуется с предлагаемой ею структурой диборана, чем с этаноподобной [74].

Теперь строение диборана определено с предельной точностью [80]. В молекуле диборана четыре атома водорода связаны с атомами бора обычными двухцентровыми связями. Эти четыре связи лежат в горизон-

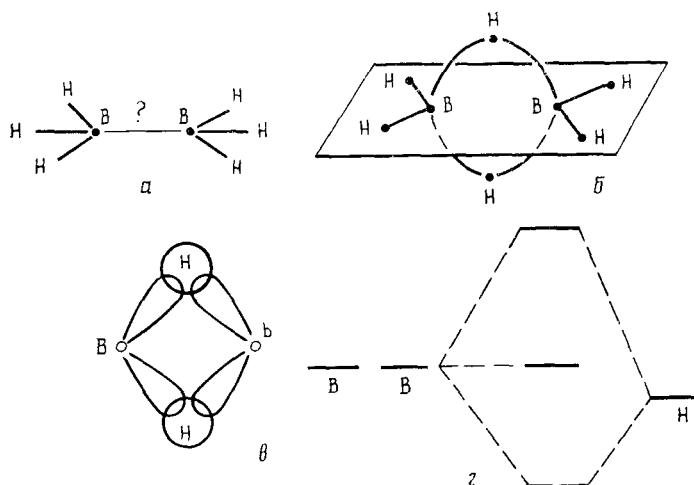


Рис. 6. Диборан B_2H_6 а — этаноподобная структура диборана, б — действительное строение диборана, в — мостиковые связи $B-H-B$ диборана, г — схема уровней энергии мостиковой связи $B-H-B$

тальной плоскости, как в этилене. Два оставшихся атома водорода лежат симметрично над и под этой плоскостью, связывая атомы бора двумя изогнутыми связями $B-H-B$ (рис. 6, б). Центральная часть диборана в вертикальной плоскости изображена на рис. 6, в. Такие связи называются мостиковыми.

Молекулярные орбитали мостиковой связи строятся из атомных орбиталей атома водорода и двух атомов бора. Из трех атомных орбиталей получаются три молекулярные орбитали: связывающая, несвязывающая и разрыхляющая. На связывающей орбитали находятся два электрона. Образуется двухэлектронная трехцентровая химическая связь (рис. 6, г). Таким образом, всего в диборане шесть двухэлектронных локализованных связей: четыре двухцентровые связи $B-H$ и две трехцентровые мостиковые связи $B-H-B$. Значит нужно 12 электронов. Они и поставляются шестью атомами водорода и двумя атомами бора.

Диборан является представителем так называемых электрононедостаточных соединений, т. е. соединений, в которых валентных электронов меньше, чем орбиталей. Когда число электронов превышает число атомных орбиталей, образуются неподеленные пары. Когда число электронов ($2n$) в точности равно числу атомных орбиталей ($2n$), образуются двухцентровые связи. Из $2n$ атомных орбиталей образуется $2n$ двухцентровых молекулярных орбиталей: из них n связывающих и n разрыхляющих. На n связывающих молекулярных орбиталях как раз размещаются все валентные электроны. Если же электронов меньше, то часть двухцентровых связывающих молекулярных орбиталей остаются вакантными, а молекулы устойчивы только если все СМО заняты. Выходом служит образование трехцентровых связей. В трехцентровой связи заняты по-прежнему два электрона, а построена она из трех атомных орбиталей. Поэтому когда не хватает электронов, лишние атомные орбитали могут быть поглощены трехцентровыми связями. Если на каждую лишнюю атомную орбиталь образуется вместо двухцентровой трехцентровая связь, то все связывающие молекулярные орбитали будут заняты и молекула будет устойчивой [13, 81].

Принцип изолобальной аналогии подсказывает, что роль мостика вовсе не обязательно должна принадлежать водороду, его может заменить любая изолобальная ему группа, скажем, метильная $CH_3 \longleftrightarrow H$.

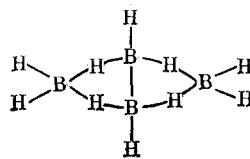
И, действительно, димер триметилалюминия построен точно так же, как диборан. В нем две мостиковые связи $Al-CH_3-Al$. Атомы углерода остальных метильных групп лежат в плоскости перпендикулярной плоскости

ти мостиков и связаны с алюминием обычными двухцентровыми связями [82].

Таким образом, в электрононедостаточных соединениях появляется новый вид связи — двухэлектронная трехцентровая мостиковая связь.

Следующими по сложности после диборана являются гидриды бора B_4H_{10} и B_5H_{11} . В гидриде B_4H_{10} [83, 84] четыре атома бора и, следовательно, не хватает четырех электронов. Значит в нем должны быть четыре трехцентровые связи, чтобы поглотить четыре лишние атомные орбитали, и тогда валентные электроны займут все СМО.

И, действительно, в боране B_4H_{10} атомы бора связаны четырьмя водородными мостиками. Оставшиеся шесть атомов водорода терминальные, они связаны с бором обычными двухцентровыми связями. В этих десяти связях занято 20 электронов. Оставшиеся два электрона связывают двухцентровой связью два атома бора



Это описание одного из простейших гидридов бора не так уж просто, но простое или сложное оно, по крайней мере, адекватно отражает строение молекулы. Она действительно, хорошо описывается четко локализованными в пространстве, более или менее независимыми связями: семью двухцентровыми и четырьмя трехцентровыми мостиковыми. Принципиально хуже обстоит дело с гидридом B_5H_{11} . Но прежде чем перейти к обсуждению его структуры рассмотрим еще один вид трехцентровой связи (рис. 7).

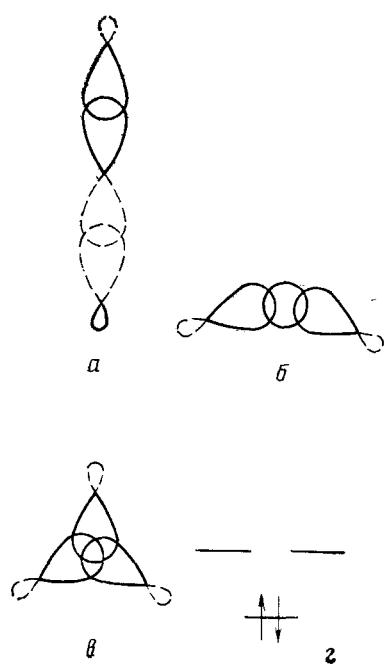
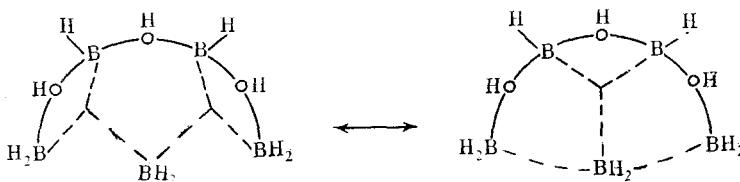


Рис. 7. Трехцентровые связи *а* — трехцентровая связь в гипервалентных соединениях, *б* — мостиковая связь в электрононедостаточных соединениях, *в* — центральная трехцентровая связь, *г* — схема уровней энергии центральной трехцентровой связи

В рассмотренных выше гипервалентных соединениях [26] трехцентровая связь возникает из-за нехватки атомных орбиталей: для связывания с двумя лигандами у центрального атома имеется только одна орбиталь (рис. 7, *а*). Затем мы описали трехцентровую мостиковую связь [13], которая возникает из-за недостатка электронов. В этом случае орбитали крайних атомов перекрываются с орбиталью атома — мостика (рис. 7, *б*). Кроме таких открытых трехцентровых связей существуют центральные трехцентровые связи [13], когда атомы расположены по вершинам правильного треугольника, а их орбитали направлены в центр треугольника. Из трех таких атомных орбиталей получаются три МО: одна связывающая и две разрыхляющие. На симметричной СМО располагаются два электрона на центральной трехцентровой связи, связывающей три атома (рис. 7, *в*).

В боргидриде B_5H_{11} [85, 84], где не хватает уже пяти электронов, имеются две центральные трехцентровые связи и три мостиковые с водородными мостиками, т. е. образуется пять трехцентровых связей. Оставшиеся восемь атомов водорода связаны с бором обычными двухцентровыми связями. Но молекулу B_5H_{11} можно изобразить и иначе. Неизменными остаются все локализованные связи с ато-

мами водорода — как обычные двухцентровые, так и трехцентровые мостиковые, — а связывание между атомами бора можно изобразить не двумя центральными трехцентровыми связями, а одной центральной и одной открытой, т. е. молекула B_5H_{11} может быть описана двумя разными структурами.



Когда молекулу можно описать разными структурами, это является верным признаком того, что представление об отдельных, более или менее изолированных связях не соответствует химической реальности. Самую сложную несопряженную органическую молекулу можно прекрасно представить одной структурой, а для описания самой простой ароматической молекулы — бензола, — π -система которого представляет собой единое целое, требуется по крайней мере две структуры.

Рассмотрение ароматических систем очень облегчается тем, что они являются плоскими молекулами, скелет которых описывается двухцентровыми связями. Неделимое целое представляет собой только их π -электронное облако, которое в первом приближении со скелетом не взаимодействует [86, 87] и может поэтому рассматриваться отдельно. Скрытая симметрия π -систем [88—90], а также то, что в них сравнительно мало электронов (по одному от каждого атома углерода), очень облегчает их рассмотрение.

Ситуация с гидридами бора гораздо сложнее. Гидриды бора — это трехмерные молекулы, скелет которых обычно представляет собой многогранники. Двухцентровыми связями скелет этих молекул не опишешь. Их можно описать, сочетая двухцентровые и трехцентровые связи открытого и центрального типов. Был выработан целый свод правил, как это делать [91] (мы не явно использовали часть этих правил, описывая простейшие гидриды). С ростом полиэдрической молекулы растет число описывающих ее структур. Описание становится неоднозначным. Трудности возникают потому, что на самом деле электронная система скелета этих молекул представляет собой единое целое. Попытка расчленить ее на отдельные связи искусственна и не соответствует объективной реальности.

В противоположность обычному расчленяющему химическому подходу надо найти такую единую, неделимую систему, которая могла бы служить моделью электронной системы гидридов бора, т. е. определяла бы основные свойства последней. Выбор такой модели подсказываетя пространственным — полиэдрическим — строением гидридов бора. Чем больше вершин в многограннике, тем больше он похож на сферу, на которой лежат его вершины. Сходство пространственного строения гидридов бора со сферой подсказывает существование аналогии в основных свойствах волновых функций электронов этих двух систем.

Но прежде чем описывать свойства волновых функций электрона на проводящей сфере, наметим границы применимости этой модели, для чего сравним два полиэдра: икосаэдр с 12 вершинами и 20 треугольными гранями и двойственный к нему многогранник Архимеда — додекаэдр с 20 вершинами и 12 пятиугольными гранями. Электронные облака атомов, находящихся в вершинах треугольных граней икосаэдра, заполняют всю грань до центра, а значит вся поверхность икосаэдра заполнена электронным облаком сплошь. Границы додекаэдра гораздо больше (рис. 8), и в их центральной части плотность электронного облака нич-

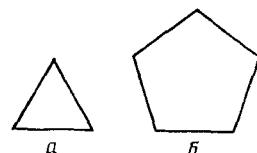


Рис. 8. Сравнительная величина граней икосаэдра (а) и додекаэдра (б) с ребрами одинаковой длины

тожна. Электроны не заполняют сплошь всю поверхность додекаэдра, а локализуются вдоль ребер. Поэтому для молекул додекаэдрического типа модель сферы, по которой беспрепятственно движутся электроны, не подходит. Модель сферы годится для односвязных поверхностей и приблизенно соответствует только многогранникам с треугольными гранями (Δ -полиэдрам), т. е. Δ -полиэдрическим кластерам.

Термин «кластеры» применяется в химии очень широко [92. С. 9]. Часто так называются даже такие молекулы, в которых просто есть два и больше атома металла, связанные друг с другом. Кластерами называют и такие каркасные молекулы, как кубан, призман, додекаэдрин и т. д.

Но нас интересуют не конкретные молекулы, а развитие понятия связи. А с этой точки зрения представляют интерес именно Δ -полиэдрические кластеры, которым посвящено все дальнейшее изложение.

VII. ХИМИЧЕСКОЕ СВЯЗЫВАНИЕ В Δ -ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРАХ

Обсудим вид волновых функций электронов, находящихся на проводящей сфере [93]. Волновая функция основного состояния электрона на сфере всюду имеет один и тот же знак и распределена по всей сфере равномерно. Такое полносимметричное состояние одно, его удобно представить в виде равномерно окрашенного в один цвет мячика. Следующее по энергии состояние можно описать с помощью двухцветного мячика. Пусть красная половинка соответствует положительному знаку волновой функции, а синяя — отрицательному знаку. Плоскость, делящая мячик на красную и синюю половинки — экваториальная плоскость — является узловой плоскостью функции. Переходя через эту плоскость, функция меняет знак, а на самой плоскости значение функции равно нулю. Так что в этом состоянии у волновой функции имеется одна узловая поверхность.

Распределение электронной плотности в этом случае не равномерно. Плотность больше всего на полюсе, по мере приближения к экватору она постепенно уменьшается, на экваторе становится равной нулю, затем снова растет, достигая максимума на другом полюсе.

Мячик можно повернуть красным полюсом вверх, вперед, направо. Эти три способа расположения двухцветного мячика соответствуют трем состояниям электрона на сфере с одинаковой энергией, т. е. вырожденным состояниям.

Волновые функции следующей по энергии группы состояний имеют уже по две узловые поверхности. Таких состояний пять. Эти состояния тоже вырождены. В каждой следующей по энергии группе состояний число узловых поверхностей, на которых волновая функция меняет знак, увеличивается.

Это самое важное свойство волновых функций электрона на проводящей сфере. Узловые свойства волновых функций сохраняются, даже если нарушить симметрию сферы, например измять ее. При появлении на сфере выпуклостей или вмятин строгое вырождение волновых функций снимается. Но все равно после основного состояния, в котором волновая функция всюду одного знака, следует группа из трех близких по энергии волновых функций с одной узловой поверхностью, затем группа из пяти близких по энергии волновых функций с двумя узловыми поверхностями и т. д.

Рассмотрение полиэдрических гидридов бора начнем с *клизо-гидридов*. *Клизо-Гидриды* называются гидриды, в которых атомы бора находятся в вершинах замкнутых Δ -полиэдров. В них каждый атом бора связан с атомом водорода, так что их формула — B_nH_n . Связи $B-H$ направлены по радиусу наружу — это *экзо-связи*. *Экзо-Связи* сильно локализованы, они практически не взаимодействуют с остальной частью молекулы. После образования одной *экзо-связи* у бора остаются два электрона и три валентных орбитали: одна радиальная, направленная к центру полиэдра, и две тангенциальные, направленные одна по параллели, а другая по меридиану. Связывание скелета кластера осуществляется

ся этими, так называемыми скелетными электронами и орбиталями. Всего в гидриде бора B_nH_n $2n$ скелетных электронов и $3n$ скелетных орбиталяй, из них n радиальных и $2n$ тангенциальных. Из $3n$ атомных орбиталяй бора строятся $3n$ молекулярных орбиталей полиэдра. Наглядное представление о строении молекулярных орбиталей, получаемых из радиальных атомных орбиталей, дают описанные выше волновые функции электрона на проводящей сфере. Наглядное представление построения молекулярных орбиталей из тангенциальных орбиталей (хотя характер и этих орбиталей определяется видом волновых функций электрона на проводящей сфере) значительно сложнее. Мы не будем на этом останавливаться, а сразу перейдем к изложению результатов [94—96].

Самая выгодная низшая молекулярная орбиталь не имеет ни одной узловой поверхности, и электронная плотность распределена по всем атомам бора равномерно. Она построена только из радиальных атомных орбиталей бора, тангенциальные орбитали не могут участвовать в ней из соображений симметрии. Из $2n$ тангенциальных орбиталей бора образуются $2n$ молекулярных орбиталей, из них n связывающих и n разрывающих. Связывающие молекулярные орбитали, полученные из тангенциальных орбиталей, могут взаимодействовать с соответствующими по симметрии комбинациями радиальных орбиталей. В результате этого взаимодействия, связывающие молекулярные орбитали, стабилизируются, но число их при этом не изменяется. Итак, мы получили n связывающих молекулярных орбиталей, построенных из тангенциальных орбиталей с примесью радиальных, и одну полносимметричную связывающую молекулярную орбиталь, построенную только из радиальных орбиталей. Всего имеем $n+1$ связывающую молекулярную орбиталь.

Эти, основанные на модельном подходе, качественные выводы полностью подтверждены МПДП расчетами боранов [97].

На полученных $n+1$ молекулярных орбиталях должна разместиться $(n+1)$ пара электронов. В *клозо*-гидридах бора всего $2n$ скелетных электронов, т. е. двух электронов не хватает. Поскольку для стабильности молекулы надо, чтобы все связывающие молекулярные орбитали были заняты, то *клозо*-гидриды бора стабильны в виде дианионов $B_nH_n^{2-}$.

Два недостающие электрона можно добавить в полиэдр и другим способом. В группе CH также имеются три граничные орбитали, одна σ - и две π -типа, т. е. по составу граничных орбиталей она такая же, как группа BH, но отличается тем, что обладает лишним электроном. Поэтому два недостающие электрона можно получить, если в двух вершинах боргидрида заменить группы BH на группы CH. Получаются устойчивые нейтральные *клозо*-карбораны $C_2B_{n-2}H_n$.

Начнем «разрушать» полученные *клозо*-бораны и *клозо*-карбораны. Делать это будем на примере икосаэдра, гидрида с 12 вершинами. У него $12+1=13$ СМО и, значит, чтобы быть устойчивым, ему надо 26 скелетных электронов. Т. е. такой икосаэдр будет (по общему правилу) устойчив или в виде дианиона $B_{12}H_{12}^{2-}$ (предсказание [98], синтез [99], строение [100]) или в виде карборана $C_2B_{10}H_{12}$ (синтез 1,2- [101—104], 1,7- [105] и 1,12-изомеров [106, 107]; строение 1,2- [108], 1,7- [108] и 1,12-изомеров [106]). Удалим одну из вершин BH, получится молекула с каркасом, напоминающим гнездо. Такие структуры и называются гнездообразными — *нидо*-структурами. При таком искажении структуры — переходе от *клозо*-борана к *нидо*-борану — число связывающих молекулярных орбиталей не изменяется [109], т. е. для устойчивости *нидо*-борана нужны все те же 26 электронов, а групп BH осталось 11, т. е. четырех электронов не хватает.

Недостающие электроны можно получить очень разными способами [110]: самый простой — это заменить четыре группы BH на группы CH, получится нейтральный устойчивый *нидо*-карборан $C_4B_7H_{11}$. Можно получить эти четыре электрона, присоединив к гнезду $B_{11}H_{11}$ четыре атома водорода, получится гидрид бора $B_{11}H_{15}$. Естественно, эти четыре атома водорода расположатся у края гнезда, как бы дополняя поверхность *нидо*-борана до сферической. Вопрос о точном расположении этих четы-

рех атомов водорода не решен. Обсуждались разные варианты: либо они образуют четыре мостики по краю открытой пятиугольной грани, либо только некоторые из этих водородов мостиевые, а другие терминальные. Эти терминальные связи В—Н направлены по меридианам к недостающей вершине (эндо-связи).

Если вырвать из икосаэдра еще одну вершину, то получается структура, которую называют паутинной — *арахно-структурой*. Удивительно, что эта структура как бы сохраняет память о своем происхождении из икосаэдра и для устойчивости нуждается все в тех же 13 парах электронов [109]. Однако теперь осталось только 10 вершин, так что не хватает уже шести электронов. Опять-таки их можно получить разнообразными способами. Например, таким.

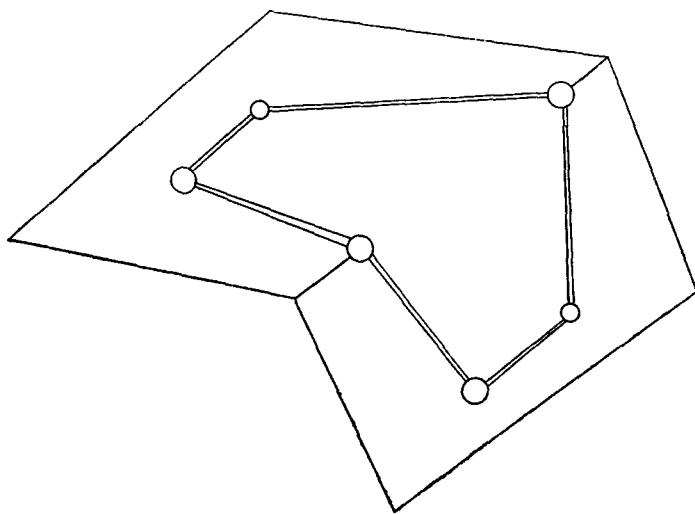


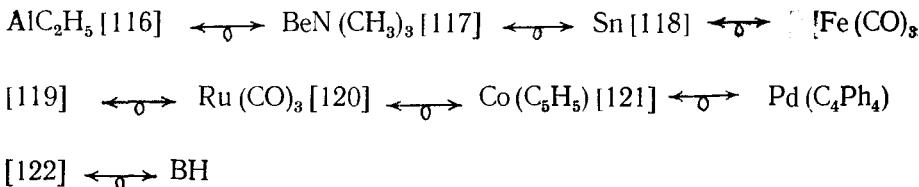
Рис. 9. Границы «дыры» образовавшейся при удалении двух смежных вершин икосаэдра

Край дыры, образовавшейся после вырывания из икосаэдра двух вершин, представляет собой изломанный пополам шестиугольник (рис. 9). Можно было бы получить недостающие 6 электронов, посадив по краю этого шестиугольника шесть мостиковых атомов водорода. Но они будут мешать друг другу, и *арахно-боран* $B_{10}H_{16}$ неустойчив [110]. Мостиевые атомы водорода садятся только на две противоположные стороны шестиугольника, подальше от излома. А атомы в месте излома образуют *эндо-связи* с основаниями Льюиса, отдающими в кластер свои неподеленные пары [111]. Так, образуются, например, *арахно-бораны* $B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2$ [112, 113], $B_{10}H_{12}(NR_3)_2$ [114], $B_{10}H_{12}(SR_2)_2$ [115]. Процедуру разрушения икосаэдра можно продолжать и дальше. Обсудим еще один способ молекулярного дизайна, основанный на принципе изолобальной аналогии, т. е. на замене в нейтральном устойчивом карборане $C_2B_{10}H_{12}$ вершины ВН на изолобальные ей группы. Группе ВН естественно изолобален алкилалюминий. У атома бериллия, как и у бора, четыре валентные орбитали, но только два валентных электрона. Поэтому для получения группы, изолобальной ВН, нужно, чтобы Be был связан с основанием, обеспечивающим *экзо-связь* электронами. Группа $BeNR_3$ изолобальна ВН. У атомов элементов IV группы в основном состоянии одна валентная орбиталь занята неподеленной парой, на оставшихся трех граничных орбиталах находятся два электрона, так что атом олова, например, изолобален группе ВН.

Рассмотрим теперь более сложные группы, изолобальные группе ВН. Начнем с группы $Fe(CO)_3$. Железо — переходный металл, значит у железа девять валентных орбиталей. Из восьми валентных электронов атома железа шесть располагаются на трех валентных орбиталах, образуя его

неподеленные пары. Еще три орбитали участвуют в связях с карбонильными группами, поставляющими электроны для этих связей. Остается два электрона и три орбитали — одна σ - и две π -типа. Таким образом, группа $\text{Fe}(\text{CO})_3$, а также группа $\text{Ru}(\text{CO})_3$ изолобальны группе ВН. В группе $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}$ кобальт связан с кольцом тремя связями: одна фарообразная σ -типа и две двухлепестковые π -типа. На образование этих связей используются три валентные орбитали кобальта и один его электрон. Еще три валентные орбитали заняты тремя неподеленными парами кобальта. Остаются три валентные орбитали и два электрона, т. е. группа $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}$ тоже изолобальна группе ВН. В случае никеля группа, изолобальная группе ВН, получится, если он будет связан с циклобутадиеном. Кроме того, очевидно, что группа $\text{Pd}(\text{C}_4\text{Ph}_4)$ изолобальна группе $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4)$ и, следовательно, группе ВН.

Изолобальные группы



могут замещать, и действительно замещают, группу ВН в икосаэдре карборана $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$. В результате получаются металлокарбораны [116—122], в том числе и с атомами переходных металлов.

Удалим лиганды от атома переходного металла, находящегося в вершине икосаэдра. Этот атом отдал в кластер три валентные орбитали и два электрона. Шесть электронов образуют неподеленные пары. Остается три валентных орбитали, и если переходный металл это никель, у которого десять валентных электронов, то остается $10-2-6=2$ электрона, т. е. такой икосаэдр с сголенным атомом никеля в вершине является группой, изолобальной группе ВН, и, следовательно, может заменить эту группу в другом карборане. Получается структура, в которой два икосаэдра имеют в качестве общей вершины атом никеля (синтез [123], строение [124]). Интересно, что такой изоэлектронный кластер существует и для кобальта в виде аниона [121], а для железа в виде дианиона [125]. Это так называемые *коммо*-структуры [126].

Плодотворность принципа изолобальной аналогии достаточно ясна из приведенных примеров. Мы ограничимся ими, хотя можно было бы привести еще множество других красивых структур, так как в соответствии с принципом изолобальной аналогии можно заменить и следующие вершины и кроме того значительно расширить список изолобальных групп.

Главное значение принципа изолобальной аналогии состоит в том, что он позволяет металлоорганикам свободно думать о своей области химии. Другими словами, принцип изолобальной аналогии выполняет в химии металлоорганических соединений роль, аналогичную роли теории химического строения в органической химии. При таком использовании принципа изолобальной аналогии допустимо значительное упрощение определения изолобальности групп. Изолобальными можно назвать группы с одинаковым числом граничных орбиталей и одинаковым числом электронов на них. При соблюдении этих двух условий требование о примерном соответствии в пространственном строении, энергии и симметрии граничных орбиталей [16] обычно обеспечивается автоматически.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что «изолобальная аналогия» подсказывает возможности, но отнюдь не гарантирует их осуществление [16]. Использование «библиотеки» изолобальных групп [16] может помочь точнее оценить вероятность осуществления задуманных планов.

Хотелось бы также напомнить, что к стихийно возобладавшему определению изолобальных групп, согласно которому при одинаковом числе граничных орбиталей на них должно находиться одинаковое число элект-

ронов, Р. Гоффман присоединился несколько позже [16], а в первых статьях [14, 15] он подчеркивал, что изолобальными являются группы с одинаковым числом граничных орбиталей, а наличия одинакового числа электронов не требуется. Хотя принятое сейчас определение несомненно обладает значительно более широкой областью применимости, мы считаем не лишним упомянуть и о некоторых преимуществах первоначального варианта определения изолобальности. Действительно, аналогичные способности к связыванию и, как следствие, возможность взаимного замещения групп определяются в основном числом и характером их граничных орбиталей. Необходимое же для связывания число электронов может обеспечиваться самыми разными способами. Примером могут служить упомянутые выше *коммо*-полиэдры $(C_2B_9H_{11})_2Ni$, $[(C_2B_9H_{11})_2Co]^-$ и $[(C_2B_9H_{11})_2Fe]^{2-}$. Все три группы $C_2B_9H_{11}M$ ($M=Ni$, Co , Fe) обладают нужным для успешного замещения вершины ВН набором граничных орбиталей, а недостаток электронов восполняется тем, что в случае Co [121] и Fe [125] эти структуры реализуются в виде одно- и двухзарядных анионов.

Любопытным способом восполняется дефицит скелетных электронов в диферракарборане $[(C_5H_5)Fe]_2C_2B_6H_8$. В этом *клоzo*-металлокарборане две вершины ВН заменены на группы $Fe(C_5H_5)$. Группа $Fe(C_5H_5)$ также обладает нужным для замещения вершины ВН набором граничных орбиталей, но на трех граничных орбиталях этой группы имеется только один электрон. Поэтому, казалось бы, в результате замещения возникает дефицит в два скелетных электрона. В действительности этот дефицит восполняется самоионизацией атомов железа. В результате образуется парамагнитный кластер с двумя атомами железа в феррициниевом состоянии и с нужным (22) числом скелетных электронов [127].

Другой способ восполнения недостающего числа скелетных электронов реализуется в икосаэдрическом кластере родия $[Rh_{12}(CO)_{27}Sb]^{3-}$ [128]. В таком комплексе все вершины икосаэдра заняты атомами родия, тремя трикарбонилами и девятью дикарбонилами родия. В трикарбониле три валентные орбитали родия заняты в связях с карбонилами, которые дают электроны на эти связи. Три валентные орбитали родия заняты его неподеленными парами. Остальные три валентные электроны родия находятся на оставшихся трех его валентных орбиталях, т. е. это группа с тремя граничными орбиталями и тремя электронами на них. В дикарбониле родия две его валентные орбитали заняты в связях с карбонильными группами, четыре орбитали заняты неподеленными парами, а на трех граничных орбиталях остается только один электрон. Атомы родия поставляют в кластер $(3 \times 3 + 9 \times 1) = 18$ электронов⁴, а всего их должно быть 26. Учитывая заряд кластера (-3), находим, что не хватает пяти электронов. Однако в полости кластера находится атом сурьмы. Именно этот атом и поставляет недостающие пять электронов в систему скелетных электронов.

На этом примере мы познакомились с еще одним видом связи — *интерстициальной* связью. Интерстициальный атом находится внутри полости кластера, его валентные орбитали, взаимодействуя со скелетными связывающими молекулярными орбиталями кластера, стабилизируют их, не изменяя их числа.

Полости в кластерах переходных металлов естественно больше, чем в боранах и такой способ удовлетворения потребности в электронах и стабилизации кластера весьма распространен [129]. Известны кластеры с интерстициальным водородом, углеродом, азотом, фосфором, мышьяком, сурьмой, серой [129]. Стабилизирующее влияние интерстициального атома способствует реализации некоторых экзотических структур, вроде структуры приведенного выше икосаэдра из атомов переходных металлов.

Итак, изолобальная аналогия позволяет бесконечно разнообразить наборы кластеров. Изолобальная аналогия отчетливо проявляет единст-

⁴ Описание идеализированное. В действительности многие из карбонильных групп являются мостиковыми, но это не изменяет суммарного электронного счета.

во всей химии, приводящее к взаимозаменяемости групп и атомов из самых разных мест таблицы Менделеева. Пытаясь подчеркнуть единство химии, мы обращаем внимание прежде всего не на различия кластеров, а на то, что в них есть общего. Это общее определяется сходством молекулярных орбиталей кластера с волновыми функциями электронов проводящей сферы [94–96], из которого вытекает правило $n+1$ пары скелетных электронов [130, 131]. Но все же бораны и кластеры переходных металлов существенно различаются. Так, если в случае боранов устойчивы многоатомные кластеры и особенно икосаэдрические структуры, то для кластеров переходных металлов наиболее характерна октаэдрическая структура. При наращивании кластера из переходных металлов его полиэдр обычно не расширяется. Чаще всего добавочный атом увеличивает треугольную грань, над гранью появляется шапочка из переходного металла с его лигандами. Что же происходит при этом со скелетными МО? У подошедшей к грани кластера металл-лигандной группировки есть три граничных орбитали. Остальные шесть валентных орбиталей переходного металла участвуют в связях с лигандами и заняты неподделенными парами. Из трех граничных орбиталей одна σ -типа, а две другие π -типа. Эти орбитали должны взаимодействовать со связывающими МО кластера. Естественно, что для этого взаимодействия важен не вид МО в целом, а ее строение на грани, к которой приблизился атом переходного металла. Среди СМО кластера всегда найдутся такие, которые не будут менять свой знак на этой грани и такие, которые будут менять знак один раз, т. е. орбитали σ - и π -типа. Они и будут взаимодействовать с граничными орбиталами подошедшей группы. В результате этого взаимодействия СМО кластера стабилизируются, а число их не изменяется. Это так называемый принцип кэпинга [132]: число скелетных электронов не изменяется при появлении шапочки над гранью полиэдра. Так, в основном, и растут кластеры переходных металлов: на октаэдре появляется шапочка над одной гранью, другой, третьей, четвертой. Но шапочки могут появляться не только над исходными гранями кластера, но и над вновь образованными. И чем больше растет кластер, тем чаще в его металлическом скелете можно распознать часть металлической решетки.

Какой же величины должен быть кластер, чтобы приобрести свойства металла? Однозначного ответа на этот вопрос пока нет. При расчетах методами типа ССП-Х_α-РВ получается, что необходимая для этого величина кластера (около 20 атомов) существенно меньше, чем при РМХ расчетах [133]. Но как бы то ни было, при достаточно большом числе атомов подход к кластеру как к частице металла должен стать основным.

В настоящее время Р. Гоффман, который так удачно навел мосты между органической и неорганической химией [16], усиленно занимается тем, что наводит мосты между теоретическими подходами квантовой химии и теорией твердого тела [134]. На этом направлении развития теории мы останавливаться не будем, а закончим кластерами золота.

Дело в том, что по видимости кластеры золота как бы нарушают все кластерные законы, а по сути являются, напротив, блестящим подтверждением того, что электронные системы кластеров представляют собой единое целое, основные свойства которого определяются свойствами волновых функций электрона на проводящей сфере.

VIII. ХИМИЧЕСКОЕ СВЯЗЫВАНИЕ В КЛАСТЕРАХ ЗОЛОТА

Во всех рассмотренных нами до сих пор кластерах — боранах, карборанах, гетероборанах, металлокарборанах, кластерах переходных металлов — у атомов кластера использовались для образования скелетной связи три граничные орбитали, одна радиальная и две тангенциальные.

Из этого «материала» и строились молекулярные орбитали кластеров, которые должны быть похожи на волновые функции электрона на проводящей сфере. Из двух этих обстоятельств и вытекало правило $n+1$ пары электронов.

Мы видели, как строго выполняется это правило. Можно неизвестно менять природу вершин в кластере, можно даже удалять их, все равно

при наличии $n+1$ пары электронов скелет кластера, из каких бы атомов он не состоял, принимает форму n -вершинного многогранника, или, в случае вырванных вершин, его остатка.

Знакомясь с кластерами, не перестаешь изумляться поразительному многообразию и изощренности путей реализации этого правила.

Золото этому правилу не подчиняется. В чем дело?

Золото — предпоследний в ряду переходных металлов элемент. Напомним, что в конце ряда переходных металлов энергия d -орбиталей сильно снижается и находящиеся на них неподеленные пары электронов постепенно переходят в остов, становятся малоактивными. Одновременно растет разрыв в энергиях между s - и p -орбиталами. p -Орбитали становятся неэффективными и постепенно выключаются из связывания.

Рассмотрим кластер $(\text{AuR})_n$ ($6 \leq n \leq 12$) [135]. Экзо-Связь Au—R образуется sp -гибридной орбиталью золота и направлена по радиусу кластера наружу. Вторая sp -гибридная орбиталь золота направлена по радиусу в центр кластера. Это радиальная орбиталь. Энергии двух вакантных тангенциальных p -орбиталей золота, направленных по параллелям и меридианам сферы, лежат высоко и практически эти орбитали не работают. Итак, золотой кластер отличается от всех рассмотренных нами до сих пор тем, что тангенциальная система орбиталей практически не участвует в образовании связи. И образование кластера происходит только за счет взаимодействия радиальных орбиталей. Какие же из них получаются молекулярные орбитали? Самая выгодная — полносимметричная орбиталь, построенная только из радиальных орбиталей (она есть у всех кластеров). Следом идут (вспомним двухцветный мячик) три близкие по энергии орбитали, у каждой из которых есть одна узловая поверхность. У следующих МО уже по две узловые поверхности, в них знак у функции меняется слишком часто, они уже невыгодные, разрывляющие. Так что из радиальных орбиталей получаются только четыре связывающие молекулярные орбитали: одна очень выгодная полносимметричная и три близкие по энергии орбитали с одной узловой поверхностью. Причем это утверждение верно независимо от числа вершин в кластере.

Итак, из-за малой эффективности системы тангенциальных орбиталей, число СМО в *клозо*-кластерах золота ($6 \leq n \leq 12$) равно четырем, так что золотой кластер удерживается 8 скелетными электронами. Для больших кластеров это маловато, но большие кластеры золота стабилизируются тем, что в центре у них находится интерстициальный атом золота. s - и p -Орбитали этого атома по симметрии идеально подходят к полносимметричной и трем вырожденным СМО кластера и стабилизируют их, не изменяя их числа.

В качестве примера рассмотрим кластер $[\text{Au}_{13}(\text{PR}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$. Он представляет собой икосаэдр. Двенадцать атомов золота в вершинах икосаэдра образуют экзо-связи с десятью фосфиновыми лигандами и с двумя атомами хлора. Еще один атом Au находится в центре икосаэдра. Из 11 валентных электронов атома золота 10 находятся на глубоко лежащих d -орбиталах и фактически перешли в остов, так что остается лишь по одному электрону от атома золота. Всего их 13, два из них заняты в связях с атомами хлора (электроны остальных экзо-связей поставляются неподеленными парами фосфора), восемь занимают связывающие молекулярные орбитали кластера, три остаются лишними ($13-2-8=3$) и уходят. Этот кластер существует в виде трехзарядного катиона [136].

Чрезвычайно любопытно сравнение свойств кластеров золота с другими кластерами. Отсутствие тангенциальной системы орбиталей приводит к заметным различиям кластеров золота от кластеров других элементов, а иногда даже к противоположности во многих свойствах. В частности, если в других кластерах восстановление приводит к открытию замкнутой *клозо*-структуре, то в кластерах золота, напротив, добавление пары электронов приводит к переходу открытой тороидальной структуры кластера в замкнутую сфероидальную [135].

IX. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели эволюцию представления о химической связи. Начали мы с молекулы водорода, которая занимает совершенно уникальное положение среди миллионов всех молекул, потому что это единственная молекула, для которой понятие химической связи имеет совершенно однозначный и строгий смысл. Показали, как переносится понятие двухцентровой химической связи на многоатомные молекулы, и убедились, что, несмотря на условность этого понятия в многоатомных молекулах, оно оказывается чрезвычайно плодотворным, так как отражает основные черты химической реальности.

Необычайно широкая область применимости представления о двухцентровых связях вызвана четкой направленностью в пространстве четырех гибридных валентных орбиталей атомов непереходных элементов, которая приводит к относительной независимости связей одна от другой. Отсюда плодотворность представления об отдельных связях. Если число электронов в атоме больше, чем нужно для образования двухцентровых связей, это не влечет за собой драматических изменений: лишние электроны образуют неподеленные пары, при этом уменьшается число связей, образуемых данным атомом.

Изменение существенное, когда координационное число атома больше четырех, тогда у него не хватает валентных орбиталей для образования двухцентровых связей со всеми соседями, и приходится вводить представление о трехцентровых связях.

Сравнительно большие валентные орбитали атомов переходных металлов позволяют им связываться не с одним, а сразу с несколькими атомами ненасыщенного многоатомного лиганда. Наличие у атома переходного металла девяти валентных орбиталей создает предпосылку для образования кратной связи (нескольких многоцентровых обобщенных химических связей) металл-лиганд и, как следствие, к повышенной прочности π -комплекса.

Итак, и гипервалентные соединения и π -комплексы переходных металлов можно описывать обычным для химии образом, используя для этого наряду с двухцентровыми также трехцентровые связи и многоцентровые обобщенные химические связи.

Таким образом, ни замена элементов II периода на непереходные элементы следующих периодов, ни введение в молекулу атомов переходных металлов не требуют отказа от господствующей в химии идеологии, позволяя сохранить мысленное расчленение молекулы на отдельные более или менее изолированные связи.

Гораздо радикальнее те изменения электронного строения, которые диктуются не заменой отдельных атомов, а изменением общей геометрии молекул. Так, в плоских сопряженных системах у атомов, участвующих в сопряжении, выделяются валентные орбитали, имеющие оси симметрии, перпендикулярные плоскости молекулы. Направленность этих орбиталей ко всем соседним атомам одинакова. В этом причина сильного взаимодействия сопряженных связей и делокализации π -электронов в циклических системах. Ячейки сети, образованной σ -скелетом ароматических молекул, слишком велики, поэтому облако π -электронов локализовано лишь в окрестностях самого скелета. Следовательно, в этом случае реализуется одномерная (сетчатая), а не двумерная делокализация электронов⁵.

В пределах области делокализации π -электроны движутся практически свободно, и любое мысленное расчленение этой единой системы на отдельные части противоречит ее фактической целостности. Таким образом, химики повседневно имеют дело с молекулами, к π -электронным системам которых неприменимо представление о локализованных связях.

Двумерная делокализация электронов осуществляется не в плоских гексагональных сетчатых системах, а на замкнутых или почти замкну-

⁵ Используется математический смысл терминов одно-, двумерный.

тых (нидо-, арахно-, гипо-кластеры) поверхностях Δ -кластеров, скелетные электроны которых, как мы видели, также представляют собой единую целостную систему.

В нашем трехмерном пространстве наряду с одномерной (линейной, сетчатой) и двумерной (Δ -кластеры) мыслима и трехмерная делокализация электронов. Она действительно осуществляется в толще металлов, но изучение этой делокализации относится к области физики. Традиционной же областью интересов химии являются молекулы. В молекуле отрицательное облако делокализованных электронов должно сосредоточиться на поверхности, ограничивающей трехмерную область, если только не внести в эту область положительные ядра. С этой точки зрения примером соединений, в которых осуществляется трехмерная делокализация электронов, можно считать интерстициальные соединения. Однако, несмотря на широкое распространение таких соединений, они, как мы видели, ничем существенно не отличаются от Δ -кластеров.

Сказанное выше заставляет нас склоняться к мысли, что все возможные основные виды химического связывания исчерпываются рассмотренными в этом обзоре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Н. Д.//Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 177.
2. Легасов В. А., Бучаченко А. Л.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 1949.
3. Гамбарян Н. П.//Арм. хим. журн. 1988. Т. 41. С. 194.
4. Pauling L.//Perspectives in organic chemistry./L.; N. Y.: Instersci. Publ., 1956.
5. Pullman B., Pullman A. Les Theories électroniques de la chimie organique. Paris: Masson, 1952. 665 р.
6. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965. 426 с.
7. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 403 с.
8. Coulson C. A. Valence. Oxford: Clarendon Press, 1953. 338 р.
9. Hoffmann R.//J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 1397.
10. Pauling L.//J. Amer. Chem. Soc. 1931. V. 53. P. 1367.
11. Slater J. C.//Phys. Rev. 1931. V. 37. P. 481.
12. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. М.: Мир, 1968. 520 с.
13. Eberhardt W. H., Crawford B., Lipscomb W. N.//J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 989.
14. Elian M., Chen M. M. L., Mingos D. M. P., Hoffmann R.//Inorg. Chem.. 1976. V. 15. P. 1148.
15. Lauher J. W., Elian M., Summerville R. H., Hoffmann R.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 3219.
16. Hoffmann R.//Angew. Chem. Intern. Ed. 1982. V. 21. P. 711.
17. Stone F. G. A.//Ibid. 1984. V. 23. P. 89.
18. Huckel E.//Z. Phys. 1930. B. 60. S. 423.
19. Penney W. G.//Proc. Roy. Soc. London. A. 1934. V. 144. P. 166.
20. Penney W. G.//Ibid. 1934. V. 46. P. 223.
21. Грей Г. Электроны и химическая связь. М.: Мир, 1967. 234 с.
22. Daudel R. The Fundamentals of theoretical chemistry. Oxford: Pergamon press, 1969. 211 р.
23. Slater J. C.//Phys. Rev. 1930. V. 36. P. 57.
24. Slater J. C. Quantum Theory of atomic structure. N. Y.: Toronto.; L.: McGraw-Hill, 1960. V. 1. 502 р.
25. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., Эпштейн Л. М.//Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 1316.
26. Rundle R. E.//Rec. Chem. Progr. 1962. V. 23. P. 195.
27. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит. М.: Мир, 1965. 435 с.
28. Pitzer K. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 2140.
29. Mulliken R. S.//Ibid. 1950. V. 72. P. 4493.
30. Schmidt M. W., Truong P. N., Gordon M. S.//Ibid. 1987. V. 109. P. 5217.
31. Murrell J. N., Kroto H. W.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977. P. 619.
32. Klebach Th. C., Lourens R., Bickelhaupt F.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 4886.
33. Knaap Th. A., Klebach Th. C., Visser F. et al.//Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 765.
34. Gordon M. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4352.
35. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П.//Арм. хим. журн. 1984. Т. 37. С. 624.
36. Mingos D. M. P., Hawes J. C.//Structure and Bonding. B. etc.: Springer-Verl., 1985. V. 63. P. 1.
37. Губин С. П., Шульгин Г. Б. Химия комплексов со связями металл — углерод. Новосибирск: Наука, 1984. 282 с.
38. Pauling L.//The Nature of the chemical bond, Ithaca; N. Y.: Cornell Univ. Press, 1960. 644 с.

39. Полинг Л.//Итоги и перспективы развития биоорганической химии в молекулярной биологии. М.: Наука, 1978. С. 3.
40. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П.//Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов. Кн. 1. М.: Наука, 1975. С. 9.
41. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., Брайнина Э. М. и др.//Докл. АН СССР. 1968. Т. 183. С. 1324.
42. Rees B., Coppens P.//Acta Crystallogr. B. 1973. V. 29. P. 2516.
43. Chi N. S., Schäfer L.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 101. P. 331.
44. Adams D. M., Christopher R. E., Stevens D. C.//Inorg. Chem. 1975. V. 14. P. 1562.
45. Fitzpatrick P. J., le Page Y., Sedman J. et al.//Ibid. 1981. V. 20. P. 2852.
46. Adams D. M., Squire A.//J. Organometal. Chem. 1973. V. 63. P. 381.
47. Davis M. I., Speed C. S.//Ibid. 1970. V. 21. P. 401.
48. Andrews D. C., Davidsen G.//Ibid. 1972. V. 36. P. 349.
49. Гриш М. Металлоорганические соединения переходных металлов. М.: Мир, 1972. 456 с.
50. Никитина Т. В.//Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов. Кн. 2. М.: Наука, 1975. С. 585.
51. Fitzpatrick J. D., Watts L., Emerson G. F. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 3254.
52. Фишер Э., Вернер Г. π-Комплексы металлов. М.: Мир, 1968. 264 с.
53. Stark von K., Lancaster J. E., Murdoch H. D., Weiss E.//Z. Naturforsch. B. 1964. B. 19. S. 284.
54. Рыбин Л. В., Погребняк А. А., Рыбинская М. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 1596.
55. Phillips C. S. G., Williams R. J. P. Inorganic chemistry. Oxford: Univ. Press, 1966. V. 2. 570 р.
56. Pauling L.//J. Chem. Soc. 1948. P. 1461.
57. Брайнина Э. М., Гамбарян Н. П., Локшин Б. В. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 187.
58. Fischer E. O., Hristidie Y.//Chem. Ber. 1962. B. 95. S. 253.
59. Calderon J. L., Cotton F. A., Deboer B. G. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 3801.
60. Kulishov V. I., Brainina E. M., Bokiy N. G., Struchkov Iu. T.//J. Organometal. Chem. 1972. V. 36. P. 333.
61. Fischer E. O., Treiber A.//Chem. Ber. 1961. B. 94. S. 2193.
62. Кулишов В. И., Брайнина Э. М., Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. Т. 2626.
63. Fischer E. O., Hristidie Y.//Z. Naturforsch. B. 1962. B. 17. S. 275.
64. Fischer E. O., Treiber A.//Ibid. 1962. B. 17. S. 276.
65. Slater J. C.//Phys. Rev. 1955. V. 98. P. 1039.
66. Moore C. E. Atomic energy levels. Washington: US Department of Commerce, 1949. V. 1; 1952. V. 2.
67. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. В. 3-х т. М.: Мир, 1969. Т. 2. 494 с.
68. Dilthey W.//Angew. Chem. 1921. B. 34. S. 596.
69. Core A. F.//Chem. and Ind. 1927. V. 5. P. 642.
70. Некрасов Б. В.//Журн. общ. химии. 1940. Т. 10. С. 1021.
71. Некрасов Б. В.//Там же. Т. 10. С. 1156.
72. Сыркин Я. К., Дяткина М. Е.//Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. С. 459.
73. Syrkin Y. K., Dyatkina M. E.//Acta Physicochim. USSR. 1941. V. 14. P. 547.
74. Дяткина М. Е., Сыркин Я. К.//Докл. АН СССР. 1942. Т. 35. С. 200.
75. Bauer S. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 1096.
76. Mark H., Pohland E.//Z. Kristallogr. 1925. B. 62. S. 103.
77. Lewis G. N.//J. Chem. Phys. 1933. V. 1. P. 17.
78. Sidgwick N. V. The elecronic theory of valency. Oxford: Clarendon Press, 1927. 230 с.
79. Паулинг Л. Природа химической связи. М.; Л.: ГОНТИ Хим. лит., 1947. 440 с.
80. Hedlberg K., Schomaker V.//J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 1482.
81. Lipscomb W. N.//J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 23.
82. Lewis P. H., Rundle R. E.//Ibid. 1953. V. 21. P. 986.
83. Nordman C. E., Lipscomb W. N.//Ibid. 1953. V. 21. P. 1856.
84. Moore E. B., Dickerson R. E., Lipscomb W. N.//Ibid. 1957. V. 27. P. 209.
85. Lavine L. R., Lipscomb W. N.//Ibid. 1954. V. 22. P. 614.
86. Lycos P. G., Parr R. G.//Ibid. 1956. V. 24. P. 1166.
87. Lycos P. G., Parr R. G.//Ibid. 1956. V. 25. P. 1301.
88. Coulson C. A., Rushbrooke S.//Proc. Camb. Phil. Soc. 1940. V. 36. P. 193.
89. Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C.//Proc. Roy. Soc. 1947. V. A192. P. 16.
90. Zivković P.//Int. J. Quantum Chem. 1987. V. 32. P. 313.
91. Dickerson R. E., Lipscomb W. N.//J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 212.
92. Губин С. П. Химия кластеров. М.: Наука, 1987. 263 с.
93. Hoffman D. K., Ruedenberg K., Verkade J. G.//Structure and Bonding B. etc.: Springer-Verl., 1977. B. 33. S. 57.
94. Stone A. J.//Polyhedron. 1984. V. 3. P. 1299.
95. Stone A. J.//Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 563.
96. Stone A. J.//Mol. Phys. 1980. V. 41. P. 1339.
97. Brint P., Cronin J. P., Seward E. et al.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. P. 975.

98. Longuet-Higgins H. C., Roberts M. de V.//Proc. Roy. Soc. A. 1955. V. 230. P. 110.
99. Pitochelli A. R., Hawthorne M. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 3228.
100. Wunderlich J. A., Lipscomb W. N.//Ibid. 1960. V. 82. P. 4427.
101. Fein M. M., Bobinsky J., Mayes M. et al.//Inorg. Chem. 1963. V. 2. P. 1111.
102. Heying T. L., Ager J. W., Clark S. L. et al.//Ibid. 1963. V. 2. P. 1089.
103. Захаркин Л. И., Станко В. И., Братцев В. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. С. 2069.
104. Захаркин Л. И., Станко В. И., Братцев В. А. и др.//Там же. 1963. С. 2238.
105. Grafstein D., Dvorak J.//Inorg. Chem. 1963. V. 2. P. 1128.
106. Pappetti S., Heying T. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 2295.
107. Sieckhaus J. F., Semenuk N. S., Knowles T. A. et al.//Inorg. Chem. 1969. V. 8. P. 2452.
108. Schroeder H., Vickers G. D.//Ibid. 1963. V. 2. P. 1317.
109. Stone A. J., Alderton M. J.//Ibid. 1982. V. 21. P. 2297.
110. Williams R. E.//Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 1976. V. 18. P. 67.
111. Pace R. J., Williams J., Williams R. L.//J. Chem. Soc. 1961. P. 2196.
112. Reddy J., Lipscomb W. N.//J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 754.
113. Reddy J., Lipscomb W. N.//J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 610.
114. Hawthorne M. F., Pitochelli A. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 5519.
115. Sands D. E., Zalkin A.//Acta Crystallogr. 1962. V. 15. P. 410.
116. Михайлов Б. М., Поганова Т. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 1152.
117. Popp G., Hawthorne M. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 6553.
118. Voorhees R. L., Rudolph R. W.//Ibid. 1969. V. 91. P. 2173.
119. Garcia M. P., Green M., Stone F. G. et al.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. P. 2343.
120. Siedle A. R.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 90. P. 249.
121. Hawthorne M. F., Andrews T. D.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1965. P. 443.
122. Wegner P. A., Hawthorne M. F.//Ibid. 1966. P. 861.
123. Warren L. F., Hawthorne M. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 470.
124. Clair D. St., Zalkin A., Templeton D. N.//Ibid. 1970. V. 92. P. 1173.
125. Hawthorne M. F., Young D. C., Wegner P. A.//Ibid. 1965. V. 87. P. 1818.
126. Hawthorne M. F., Young D. C., Andrews T. D. et al.//Ibid. V. 90. P. 879.
127. Nishimura E. K.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. P. 858.
128. Vidal J. L., Troup J. M.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 213. P. 351.
129. Nicholls J. N.//Polyhedron. 1984. V. 3. P. 1307.
130. Wade K.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971. P. 792.
131. Wade K.//Adv. Inorg. Chemistry and Radiochem. 1976. V. 18. P. 1.
132. Mingos D. M. P., Forsyth M. I.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. P. 610.
133. Muetterties E. L.//Chem. Eng. News. Special Report. 1982. N 31. P. 28.
134. Hoffmann R., Wijeyesekera S. D., Sung S.//Pure Appl. Chem. 1986. V. 58. P. 481.
135. Mingos D. M. P.//Polyhedron. 1984. V. 3. P. 1289.
136. Briant C. E., Theobald B. R. C., White J. W. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. P. 201.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова
АН СССР, Москва