

М. Г. ШИРМАЗАН и М. Е. ДЯТКИНА

## ГИБРИДНЫЕ ОРБИТЫ ДЛЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЕЛ 7 И 9

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 4 I 1951)

Наиболее часто в химических соединениях встречаются координационные числа 2, 3, 4, 6. Изучению этих соединений посвящено множество экспериментальных работ. Соединения с координационными числами 5, 7, 8 и 9 изучены значительно меньше. До последнего времени были известны только две конфигурации с координационным числом 7, а именно, тип  $ZrF_7^{-3}$ , представляющий собой октаэдр с одним лишним атомом в центре грани (симметрия  $C_{3v}$ ), и тип  $TaF_7^{-2}$  с координацией в виде треугольной призмы с одним лишним атомом в центре квадратной грани (симметрия  $C_{2v}$ ).

Как показывает расчет, симметрия  $C_{3v}$  может осуществиться при гибридизациях  $d^3sp^3$  и  $d^5sp$ -электронов, а симметрия  $C_{2v}$  при гибридизации  $d^4sp^2$ ,  $d^4p^3$  и  $d^5p^2$ -электронов.

В настоящей работе с помощью метода Кимбалла <sup>(1)</sup> теоретически исследованы 2 новые конфигурации: с координационным числом 7, когда  $\sigma$ -связи направлены к вершинам пентагональной бипирамиды (симметрия  $D_{5h}$ ), и 2) с координационным числом 9 в виде тригональной призмы с тремя лишними атомами над центрами прямоугольных граней (симметрия  $D_{3h}$ ).

Сущность использованного метода заключается в следующем. С помощью теории групп находятся неприводимые представления, базисом которых служат атомные орбиты  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ . Затем тем же способом находятся представления, базисом которых являются валентные  $\sigma$ -орбиты. Сравнение неприводимых представлений системы валентных орбит с представлениями атомных орбит устанавливает, какая комбинация атомных орбит отвечает системе валентных орбит нужной симметрии.

Для координационного числа 7 с вышеуказанным расположением связей получим следующую редукционную таблицу (симметрия  $D_{5h}$ ) (см. стр. 76).

Как видно из этой таблицы, 7  $\sigma$ -связей могут возникнуть при следующих гибридизациях:  $sp^3d^3$ ,  $sp^3df^2$ ,  $sp^2d^3f$ ,  $sp^2df^3$ ,  $spd^3f^2$ ,  $spd^3f^4$ ,  $sd^3f^3$ ,  $sd^3f^5$ .

Таким образом, такая конфигурация может быть осуществлена только в одном случае за счет гибридизации с участием  $s$ ,  $p$ ,  $d$ -электронов, в остальных же случаях необходимо также участие  $f$ -электронов.

Для конфигурации с координационным числом в виде тригональной призмы с тремя лишними атомами над центрами прямоуголь-

Редукционная таблица для симметрии  $D_{5h}$   
при координационном числе 7

$s$	$A_1'$	$A_1''$	$A_2'$	$A_2''$	$E_1'$	$E_1''$	$E_2'$	$E_2''$
$p_x, p_y$	1	0	0	0	0	0	0	0
$p_z$	0	0	0	0	1	0	0	0
$d_{z^2}$	0	0	0	1	0	0	0	0
$d_{xz}, d_{yz}$	1	0	0	0	0	0	0	0
$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	0	0	0	0	0	1	0	0
$f_{z^3}$	0	0	0	1	0	0	0	0
$f_{xz^2}, f_{yz^2}$	0	0	0	0	1	0	0	0
$f_z(x^2-y^2), f_{xyz}$	0	0	0	0	0	0	0	1
$f_x(x^2-y^2), f_y(x^2-y^2)$	0	0	0	0	0	0	1	0
$\sigma$	2	0	0	1	1	0	1	0

ных граней (симметрия  $D_{3h}$ ) получена следующая редукционная таблица.

Редукционная таблица для симметрии  $D_{3h}$   
при координационном числе 9

$s$	$A_1'$	$A_2'$	$A_1''$	$A_2''$	$E'$	$E''$
$p_x, p_y$	1	0	0	0	0	0
$p_z$	0	0	0	1	0	0
$d_{z^2}$	0	0	0	0	0	0
$d_{xz}, d_{yz}$	1	0	0	0	0	1
$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	0	0	0	0	1	0
$f_{z^3}$	0	0	0	1	0	0
$f_{xz^2}, f_{yz^2}$	0	0	0	0	1	0
$f_z(x^2-y^2), f_{xyz}$	0	0	0	0	0	1
$f_x(x^2-y^2)$	1	0	0	0	0	0
$f_y(x^2-y^2)$	0	1	0	0	0	0
$\sigma$	2	0	0	1	2	1

9  $\sigma$ -связей могут возникнуть при гибридизациях:  $sp^3d^5, sp^3d^3f^2, sp^3df^4, spd^5f^2, spd^3f^4, sp^2d^5f, sp^2d^3f^3, sp^2df^5, sp^3d^4f, sd^5f^3, sp^3f^5, sp^3d^2f^3, spd^4f^3, spd^2f^5, sp^2d^4f^2, sp^2d^2f^4, sp^2f^6, sd^4f^4, sd^2f^6, sp^2d^5f, p^3d^5f, p^2d^5f^2, p^3d^3f^3, pd^5f^3, p^2d^3f^4, d^5f^4, p^3df^5, pd^3f^5, p^2df^6, d^3f^6$ .

Как видно, данная конфигурация может возникнуть при гибридизации всех  $s, p$  и  $d$ -электронов, а также может осуществиться многими способами при участии  $f$ -электронов.

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. Я. К. Сыркину за постоянное внимание и интерес к работе.

Поступило  
6 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. E. Kimball, Journ. Chem. Phys., 8, 188 (1940).