

О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин, А. Е. Бунтин
**СПЕЦИФИКА ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ
 СО СВЯЗЯМИ ЭЛЕМЕНТ-КИСЛОРОД, ЭЛЕМЕНТ-УГЛЕРОД И УГЛЕРОД-УГЛЕРОД
 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОМПОНЕНТ СВЯЗИ ЦЕПЕОБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Ключевые слова: химическая связь, микроструктура, степени ковалентности, металличности и ионности, электронная плотность, оксиды, карбиды, мерность.

На основании данных о соотношении компонент гетероядерных (Э-О и Э-С) и гомоядерных (С-С) связей с учетом степеней их металличности и других компонент показано влияние этих характеристик химической связи на количество σ - и π -связей и структурную сложность высокомолекулярных соединений на их основе.

Key words: chemical bond, microstructure, covalent character, metallic character, ionic character, electron density, oxides, carbides, dimension.

Based on ratio of components of chemical heteronuclear (E-O and E-C) and homonuclear (C-C) bonds with regard to their metallic and the other characters, the effect of these characteristics of chemical bond on number of σ - and π -bonds and structural complexity of high-molecular compounds on their basis on was shown.

Специфика электронно-ядерной микроструктуры веществ и материалов или, другими словами, химической структуры гомо- и гетероядерных соединений элементов (ядер или в большинстве случаев атомных остовов), а также материалов на их основе является базовой для всех их видов, которая и определяет особенности их природы и диапазон их физико-химических и механических свойств [1-3]. Ранее в рамках единой модели химической связи и Системы химических связей и соединений (СХСС), как альтернативы Периодической системе физических соединений элементарных частиц в виде атомов Д.И. Менделеева [1], была установлена прямая зависимость структуры и свойств гомо- и некоторых гетероядерных соединений элементов через соотношение степеней ковалентности (C_K), металличности (C_M) и ионности ($C_{И}$) связей (в %) в ряде бинарных веществ [1-3]. Способность к образованию неорганических (безуглеродных) цепей макромолекул в рамках единой органо-неорганической теории полимерообразования также определяется [4] соотношением компонент связи цепообразующих элементов. То есть цепи образуют связи элементов с преобладанием ковалентности (50% и более) над другими компонентами связи при одновременной недостижимости ею предельных значений (~85% и более), так как далее образуются низкомолекулярные вещества [1-4]. Позднее ввиду возникшего понимания необходимости оценки металлической составляющей и в гетероядерных [1,4] связях, абсолютные значения компонент в них были уточнены [3] и проведен дополнительный анализ их влияния на структуру и некоторые свойства карбидов и оксидов [4-6], включая уточнение компонент связи в области полимерообразования неорганических оксидов [7]. При этом традиционно структурная сложность макромолекул (1-, 2- и 3-мерная) определялась исходя из электронной конфигурации элемента [4] и количества σ -связей структурно-координирующего цепообразующего элемента.

В зависимости от элементного состава, типа химической связи и количества σ - и π -связей,

строения составных звеньев, типа их сочленения и мерности различают следующий ряд основных типов макромолекул или высокомолекулярных соединений (ВМС): *одномерные* – линейные однотожные, линейные квазиоднотожные, макроциклические, линейные двутяжные (лестничные), кетенановые циклоцепные; *двумерные* – разветвленные (привитые), плоскосетчатые (слоистые) и *трехмерные* (объемносетчатые) *полимерные тела* [4]. Применение термина «полимерное тело» связано с тем, что в трехмерных ВМС нельзя выделить индивидуальную макромолекулу, связанную ван-дер-ваальсовым или водородным физическим взаимодействием с другими ВМС в полимерную систему. В идеале трехмерное ВМС – это объемно-сетчатый (трехмерный) монокристалл типа оксида кремния или алмаза [4]. В свою очередь, под полимером, в отличие от ВМС (макромолекулой) как индивидуального химического соединения, будем понимать совокупность отдельных олиго- и макромолекул, связанных в полимерную систему ван-дер-ваальсовым или водородным взаимодействием. При этом предельная структурная сложность или мерность M гомо- и гетероцепной макромолекулы традиционно определяется [3, 4] числом σ -связей (т.е. электронной конфигурацией) цепообразующих элементов. В случае гетероцепного ВМС – электронной конфигурацией структурно-координирующего, а не мостикового цепообразующего элемента [4] и местом его положения в короткопериодном варианте Периодической системы (ПС).

$$M = (8 - N) - 1, \quad (1)$$

где N – номер группы ПС, в которой находится цепообразующий элемент; 8 – максимальное число валентных электронов. Соответственно, если число σ -связей равно 2, то $M = 1$; если 3, то $M = 2$; если 4, то $M = 3$. Максимальное число ковалентных σ -связей (K_{CB}) в гомоцепном ВМС можно рассчитать по формуле:

$$K_{CB} = K_{B.Э.} - K_{C.Э.} \quad (2)$$

$K_{В.э.}$ - число валентных электронов на s - и p -орбиталях; $K_{С.э.}$ - число спаренных электронов (на цецеобразующем элементе).

Для гетероцепного ВМС $K_{СВ}$ определяется по структурно-координирующему, а не мостиковому цецеобразующему элементу:

$$K_{СВ} = K_{Н.В.э.} + K_{СВ.В.О.} \quad (3)$$

где $K_{Н.В.э.}$ - число неспаренных валентных электронов; $K_{СВ.В.О.}$ - число свободных валентных орбиталей.

В результате, предельная структурная сложность (мерность) гомоцепных и гетероцепных олиго- и макромолекул (без обрамляющих групп) на основе различных p -элементов ПС или их комбинации представлена в табл. 1 [4]. Комбинации цецеобразующих элементов V и VI групп с элементами III группы, имеющими свободную валентную орбиталь, позволяют реализовать получение дополнительной σ -связи (по донорно-акцепторному механизму), т.е. иметь два варианта предельной структурной сложности или мерности их олиго- и макромолекул.

Таблица 1 – Предельная структурная сложность (мерность) гомоцепных и гетероцепных макромолекул без обрамляющих групп

Группа, электронная конфиг., элемент	III s^2p^1 B	IV s^2p^2 C, Si, Ge, Sn	V s^2p^3 N, P, As, Sb	VI s^2p^4 O, S, Se, Te
III, s^2p^1 (плюс 1 своб. вал. орбиталь) B Al	Гомоцепное ВМС P или C(2) -"-	T(3) -"-	T(3) -"-	T(3) -"-
IV, s^2p^2 C Si Ge Sn	T(3) -"- -"- -"	Гомо- и гетероцепные ВМС T(3) -"- -"- -"	T(3) -"- -"- -"	T(3) -"- -"- -"
V, s^2p^3 N P As Sb	T(3) -"- T(3) -"	T(3) -"- T(3) -"	Гомо- и гетероцепные ВМС P или C(2) -"- P или C(2) -"	P или C(2) -"- -"- -"
VI, s^2p^4 O S Se Te	T(3) T(3) -"- T(3)	T(3) T(3) -"- T(3)	P или C(2) P или C(2) -"- P или C(2)	Гомо- и гетероцепные ВМС Л(1) Л(1) -"- Л(1)

Примечание: T(3) - трехмерная; P или C(2) - разветвленная или слоистая (двумерная); Л(1) - линейная (одномерная) олиго- или макромолекулярные структуры.

Следует учитывать, что снижение предельной структурной сложности и мерности олиго- и макромолекул возможно по двум механизмам:

- введение в состав макромолекулы модифицирующих обрамляющих элементов (например, введение атомов водорода в структуру трехмерной макромолекулы алмаза позволяет снизить ее мерность до линейной одномерной структуры полиэтилена);

- образование кратных связей между цецеобразующими атомами макромолекул (например, трехмерный алмаз может быть преобразован в двумерный графен (существующий в виде графита) и далее в одномерные поликарбен ($=C=C=C=$) или поликарбин ($\equiv C-C\equiv C-$)).

Несмотря на эти традиционные и привычные интерпретации ковалентных структур современные представления, чаще всего, опираются на уровень и характер распределения электронной плотности в межъядерном пространстве химически связанных атомных остовов. Особенно когда речь идет о смешанных связях. И здесь уже говорить о различных по форме орбиталях (гантели и т.д.), по которым якобы движутся валентные (обобществленные) электроны, чрезвычайно проблематично. Именно поэтому пора попытаться установить корреляцию между компонентами химической связи, как характеристиками уровня электронной плотности между элементами, и структурной сложностью макромолекул в традиционном понимании, определяемом через количество σ -связей.

Целью настоящей работы является попытка через соотношение компонент связи и особенности локализации-делокализации обобществленных электронов (ОЭ) или уровень электронной плотности (ЭП) и характер ее распределения в межъядерном пространстве химически связанных элементов установить корреляцию между этими характеристиками химических связей и количеством σ - и π -связей Э-О, Э-С и С-С, определяющих структурную сложность макромолекул - высокомолекулярных соединений (ВМС) и полимеров на их основе.

Анализ изменения соотношения компонент связи элемент-кислород (Э-О) цецеобразующих оксидов (они обозначены областью ВМС в середине правой части длиннопериодного варианта ПС в виде сплошной жирной линии на рис. 1) показал следующее. В пределах 14 группы (от оксидов кремния до олова), отмечено снижение C_K (51,73 - 49,39%), с одновременным ростом C_{Si} (25,93 - 27,92%) и минимальным ростом C_M . Аналогичные изменения данных характеристик наблюдаются и в 13, 15 и 16 группах, а также внутри периодов ПС. Однако если внимательно рассмотреть характер этих изменений при переходе от более электроотрицательного структурно-координирующего цецеобразующего элемента (кислород это уже мостиковый цецеобразующий элемент) к менее электроотрицательному элементу (то есть справа налево в ПС), например в 3 периоде, то имеются характерные отличия. При переходе от связей S-O к Al-O ($C_K = 67,71 - 46,75\%$; $C_{Si} = 12,71 - 30,19\%$) внутри периода происходит более заметное (приблизительно в 10 раз) изменение C_M (от 19,58 до 23,06%), по сравнению с ее изменением внутри 14 группы (22,35 - 22,68%). То же самое, можно сказать и о большем диапазоне изменения C_{Si} . А, учитывая, что внутри групп конфигурация внешнего электронного слоя элемента и структурная сложность макромолекул (или их мерность) не изменяется в отличие от перехода внутри периодов (например, от 16 к 14-той группе мерность структуры оксида растет от 1- до 3-мерной), то оче-

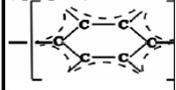
ции ОЭ и, соответственно, их большей локализации в межъядерном пространстве на оси, соединяющей центры ядер элементов, с образованием направленных и насыщаемых ковалентных σ -связей, приводящих в итоге к образованию 1- (линейных) и 2-мерных (разветвленных и плоскосетчатых), а не 3-мерных (объемносетчатых полимерных тел) неорганических макромолекулярных веществ.

Особый интерес представляет оценка влияния компонент связи на структурную сложность гомоядерных соединений углерода [2-4, 9], так как в этом случае сохраняется постоянство химического состава, а влияние соотношения C_K и C_M и на их структуру, в смысле преобразования σ - и π -связей друг в друга и появление в их структуре дополнительного физического ван-дер-ваальсового взаимодействия, не оценивалось.

Из табл. 2 следует, что, в преимущественно ковалентных соединениях типа гомоцепных ВМС углерода ($C_M = 0$), *рост C_M приводит к обратному результату по сравнению с гетероцепными макромолекулами. С ростом C_M трехмерная структура алмаза превращается в двумерную графена (с появлением дополнительного ван-дер-ваальсового взаимодействия при образовании графита) и, далее, в одномерную линейную структуру карбена или карбина.* Что в первую очередь, можно объяснить отсутствием разницы в электронной конфигурации этих гомоцепных ВМС. И поэтому особенности их макромолекулярной структуры объясняются уже не спецификой их химического состава (он один для всех полиморфных модификаций соединений углерода), а условиями их получения (синтеза), которые и влияют на уровень и характер распределения ЭП в межъядерном пространстве.

Это сопровождается появлением в структуре этих соединений кратных связей. Известно, что одинарная связь является σ -связью, в то время как двойная и тройная связи являются комбинацией одной σ -связи и одной или двух π -связей, соответственно. В соответствие с методом валентных связей σ -связь образуется при перекрывании электронных облаков вдоль линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомных остовов (в рамках единой модели химической связи [1] эта линия для гомоядерных связей является осью ковалентности – Y), в то время как π -связь образуется при боковом перекрывании электронных облаков вдоль оси X , перпендикулярной линии, соединяющей ядра элементов. В рамках единой модели химической связи [1] ось X называется осью металличности. Также известно [10, с. 50], что в отличие от σ -связи, π -связь может быть делокализованной, в результате чего π -электроны принадлежат не двум конкретным атомным остовам, а всей молекуле в целом. В частности, это имеет место во многих низкомолекулярных соединениях, таких как бензол или 1,3-бутадиен, а также в высокомолекулярных соединениях, например, в графене, карбене и карбине (табл. 2). Такая делокализация π -электронов приводит к росту C_M связи и появлению у этих соединений соответствующих свойств (металлический блеск, проводимость, полупроводниковые свойства и др.).

Таблица 2 – Влияние специфики химической связи на структуру и некоторые свойства полимерных материалов на основе гомосоединений углерода [9]

Гибридизация углерода и тип структуры его гомополимеров	X атома углерода	C_K (C_M) связи C–C, %	Энергия связи C–C, кДж/моль	Характерные свойства
1. sp^3 , трехмерная а) Алмаз - [C-] _n - б) Лонсдейлит (структура вюрцита)	2,60 (2,55)	65(35)	330	а) 1. Бесцвет., прозрач. в-во. 2. $\rho = 3,0-3,5$ г/см ³ . 3. Диэлектрик. 4. Химически неактивен
2. sp^2 , Двумерная, слоистая или объемная а) Графен (графит)  б) Фуллерены – шарообразные молекулы C ₆₀ , C ₇₀ и др., построены из 5- или 6-членных углеродных циклов	2,37	59(41)	564	а) 1. Черное или с металлическим блеском непрозрачное вещество. 2. Плотность 2,1–2,5 г/см ³ . 3. Металлическая проводимость. 4. Химически активнее алмаза
3. sp , Одномерная линейная а) -[C≡] _n = б) =[C≡] _n = Карбен и карбин	2,14	54(46)	750	1. Черное непрозрачное вещество. 2. Плотность 1,9–2,0 г/см ³ (2,68–3,30). 3. Полупроводник (п/п)

То есть в этом случае рост C_M и делокализация ОЭ в гомоядерных связях ВМС приводит к постепенному преобразованию σ -связей в π -связи, уменьшению доли σ -связей и росту доли π -связей, которые в свою очередь, по-видимому, в виду большей делокализации ОЭ обеспечивают появление дополнительно ван-дер-ваальсового взаимодействия между отдельными макромолекулами графена, образуя уже графит или фуллерен. То есть, первичные ковалентные σ -связи в алмазе, преобразуясь с ростом C_M в π -связи, которые, ввиду большей делокализации в них ОЭ, обеспечивают появление между индивидуальными макромолекулами межмолекулярного ван-дер-ваальсового взаимодействия. Отметим, что дальнейший рост C_M и доли π -связей в структуре молекулярного вещества в пределе может привести к образованию преимущественно металлической многоцентровой связи между всеми элементами химического соединения, превращая его из полимера в металл. Например, при полиморфных превращениях гомосоединений олова [4], когда при изменении температуры ниже 13,2°C металлическая ее форма переходит в полимерную алмазоподобную

(C_m падает), объем вещества резко возрастает и оно рассыпается в порошок («оловянная чума»). Что очевидно вписывается в развиваемую авторами идеологию оценки влияния специфики природы химической связи на структуру и свойства вещества, а также физических межмолекулярных взаимодействий, их иерархию (первичное и вторичное) и взаимосвязь в рамках единой парадигмы многоуровневой организации вещества, материи в целом [1,11].

Таким образом, впервые показана возможность корреляции между структурной сложностью (мерностью) бинарных соединений со связями Э-О и Э-С, а также гомоядерных соединений со связями С-С и соотношением компонент химической связи, включая возможность оценки влияния последних на количество σ - и π -связей, преобразование их друг в друга и появление в структуре вещества межмолекулярных физических связей.

Литература

1. *Сироткин, О. С.* Начала единой химии (Унитарность как основа формирования индивидуальности, раскрытия уникальности и фундаментальности химической науки) / О. С. Сироткин. – Казань: изд. АН РТ «Фэн», 2003. – 252 с.
2. *Сироткин Р.О.* Электронно-ядерная, молекулярная и надмолекулярная структура полимерных материалов и их физико-механические свойства («Состав – тип связи – структура – свойства» в полимерах и металлах). – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2006. – 240 с.
3. *Сироткин, О. С.* Характеристики гомо- и гетероядерных связей тонкой электронно-ядерной структуры и их влияние на свойства металлических и неметаллических материалов / О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин, А. М. Трубачева – Казань: КГЭУ, 2009. – 304 с.
4. *Сироткин, О. С.* Неорганические полимерные вещества и материалы (Безуглеродные макромолекулы и полимеры) / О. С. Сироткин. – Казань: КГЭУ, 2002. – 288 с.
5. *Сироткин, О. С.* О необходимости и методике учета металлической компоненты гетероядерной связи / О. С. Сироткин, А. М. Трубачева, Р. О. Сироткин // Журнал неорганической химии. 2005, Т. 50. №1. С. 71.
6. *Сироткин О. С.* Оценка влияния компонент химической гетероядерной связи Э-С на некоторые физико-механические свойства карбидов / О. С. Сироткин, А. Е. Бунтин // Технология металлов. 2011. №4. С. 8-13.
7. *Сироткин О. С.* Соотношение компонент связей элемент–кислород (Э-О) как основа прогнозирования их способности к образованию цепей в полимерных оксидах и оценки их некоторых свойств / О. С. Сироткин, А. Е. Бунтин, П.Б. Шибяев, Р.О. Сироткин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №13. – С. 31 – 35.
8. *Самсонов Г. В.* Физическое материаловедение карбидов / Г. В. Самсонов, Г.Ш. Упадхай, В.С. Нешпор // Киев: «Наукова думка», 1974, 454с.
9. *Сироткин Р.О.* О характеристике углерод-углеродных связей в различных по структуре и свойствам карбоцепных полимерах / Сироткин Р.О., Сироткин О.С., Архиреев В.П. // Изв. вузов, Хим. и хим. Технология. – 1997 – т. 40. – в. 1. – С. 84-86.
10. *Коровин, Н.В.* Общая химия / Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 1998. – 559 с.
11. *Сироткин О. С.* Единая парадигма химического и физического межмолекулярного взаимодействий / О. С. Сироткин, Р.О. Сироткин, П.Б. Шибяев // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №1. – С. 22 – 32.

© **О. С. Сироткин** – д.т.н., проф., академик РАЕ, зав. каф. «Материаловедение и технологии материалов» КГЭУ, oleg_sirotkin@front.ru; **Р. О. Сироткин** – доктор технологии (PhD), к.х.н., доцент каф. «Технологии пластических масс» КНИТУ, доцент каф. «Химия. КГЭУ, rsir90@hotmail.com; **А. Е. Бунтин** – преподаватель каф. «Материаловедение и технологии материалов» КГЭУ, ar4in@yandex.ru.