

О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин, А. Е. Бунтин,
П. Б. Шибаев

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТ СВЯЗИ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЛОКАЛИЗАЦИЮ-ДЕЛОКАЛИЗАЦИЮ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ МЕЖДУ НИМИ И КОЛИЧЕСТВО КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ В ИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Ключевые слова: химическая связь, электронная плотность, степени ковалентности, металличности и ионности, локализация и делокализация обобществленных электронов, ковалентные σ - и π -связи.

Установлено влияние компонент химической связи на специфику локализации - делокализации электронной плотности (обобществленных электронов), определяющих количество σ - и π -связей в преимущественно ковалентных (включая молекулярные) химических гомо- и гетероядерных соединений элементов.

Key words: chemical bond, electron density, covalent character, metallic character, ionic character, localization and delocalization of collectivized electrons, covalent σ - и π -bonds.

The effect of chemical bond components on specifics of localization-delocalization of electron density (collectivized electrons), which determines quantity of σ - и π -bonds in predominantly covalent (including molecular) chemical homo- and heteronuclear compounds of elements, was established.

Проблема эффективного описания химических связей с позиций чисто физических подходов, без учета химических фундаментальных их отличий от физических взаимодействий, к сожалению, до сих пор не привела к положительному результату. С позиций квантовой механики уже давно отмечалось, что концепция химической связи еще не приобрела фундаментального статуса, и ее дефиниция может быть представлена следующим образом: «Химическая связь представляет собой некоторую область общего объема молекулы, окружающую два (и более) соседних атомных остова, в которых мала флуктуация числа электронов» [1]. А далее подчеркивалось, «что в рамках квантовой механики довольно трудно определить понятие химической связи, поскольку химические связи относятся к индивидуальным молекулам, тогда как статистический аппарат квантовой механики оперирует с ансамблями частиц» [1]. Отметим, что невозможность описания химической связи с позиций чисто квантовых физических подходов подтвердил относительно недавно (в сентябре 2011 года) на Международном симпозиуме по органической химии на базе К(П)ФУ в своем докладе профессор М. Yu. Antipin («The "valence stick" in organic molecules: From Butlerov to modern understanding the nature of chemical bond»). Причем далее он даже высказал сомнение (поддержанное и некоторыми другими западными участниками конференции) в реальном существовании химического взаимодействия в принципе?! Однако в отличие от физиков, современные химики знают, что помимо молекулярных (преимущественно ковалентных) соединений, существуют и немолекулярные преимущественно металлические или ионные химические вещества [2,3], отличающиеся тремя разновидностями связей элементов, которые пока «не различаются» квантовыми подходами. А с другой стороны, именно в соответствии с позиций квантовой модели в виде ММО к середине XX века сложилась наглядная картина того, что химическая связь определяется характером распределения элек-

тронной плотности (ЭП) в межъядерном пространстве молекулы [4,5]. Причем «ионная связь отвечает предельной поляризации, когда электронная плотность отвечает сумме электронных плотностей не атомов, как таковых, а ионов, в общем случае несколько деформированных взаимным влиянием друг на друга (полярные молекулы)» [5]. Заметим, что здесь опять химическая связь сужается до уровня ее использования в приложении к молекулярным соединениям, без учета специфики преимущественно металлических и ионных немолекулярных веществ. И дополнительно здесь возникает сложность трактовки классических моделей валентных взаимодействий, изображаемых в виде одинарной, двойной или тройной химической ковалентной связи в рамках ее описания через пространственное распределение электронной плотности. А поэтому сегодня крайне актуальны попытки установления корреляции между этими двумя физическими и классическими химическими подходами к описанию химической связи.

Одна из причин противоречия в оценке возможностей реального описания и разделения химических и физических связей основывается на различии подходов в классической теории химического строения вещества и квантово-механическом моделировании этих взаимодействий. С позиций последовательного квантовомеханического подхода к оценке природы химических и физических взаимодействий часто приходят к выводу, что она одна и та же: это электростатическое взаимодействие [6,7]. Хотя этот вывод делается и с определенными оговорками: «но не в кулоновском понимании, подразумеваемом взаимодействии точечных зарядов, а в том смысле, который вытекает из уравнения Шредингера, где используется понятие волновой функции» [4]. А фактически в этой оговорке опускается важнейший вывод Гайтлера, сделанный им в 1963 году: «именно обмен играет в этой проблеме решающую роль», что позволило открыть «второй способ взаимодействия атомов» [8]. То есть химиче-

ская связь имеет двойственную обменно-электростатическую природу, отличающую этот тип взаимодействия от физических связей [3]. Мы уже не говорим об отсутствии всякого химического смысла в традиционном подходе физиков, формулируемом, например Р. Бейдером [9]: «Химия по существу есть исследование материи на атомном уровне» (а мы думаем, что химия это исследование материи на уровне ее химической организации, то есть химического вещества) или «Дальтон ... постулировал, что атомы сохраняют свою индивидуальность даже в химических комбинациях, то есть показал, что они продолжают сохраняться и внутри молекул»? В результате не делается разницы между индивидуальным атомом и молекулой на его основе, что представляет по сути «современную» попытку ревизии или ликвидации *атомно-молекулярного учения* как двухуровневого взгляда на строение вещества. А ведь такие выдающиеся ученые как Оствальд, Жерар, Бутлеров, Полинг и др. всегда четко разделяли атомы и молекулы, как два качественно разных уровня строения вещества [10]. Данные выводы авторов, кардинально отличные от Р. Бейдера и др., опираются на современные достижения естественнонаучной теории (в виде парадигмы многоуровневой организации материи, вещества и материальных тел) и на эволюционное развитие классической теории химической строения А.М. Бутлерова [10,11]. Причем, если рассматривать типичные ковалентные, ионные или металлические связи и типичные невалентные атом-атомные взаимодействия (последние ярче всего проявляются в межмолекулярных контактах), то обнаружатся весьма разные по величине энергетические эффекты, весьма различные структурные последствия этих двух взаимодействий» [3,4]. Напомним еще раз и о разнице в длине связи этих двух типов взаимодействий. И, следовательно, экспериментальные результаты (а практика всегда была критерием истины) свидетельствуют о более адекватном описании химической реальности с позиций классической теории химического строения, по сравнению с квантово-механическими подходами. Учитывая же вышерассмотренное, следует считать, что решение проблемы адекватного описания процессов локализации – делокализации валентных электронов в химической связи возможно лишь при разумном симбиозе использования классической химической теории строения вещества и квантово-механического моделирования этого взаимодействия при обязательном приоритете первой над второй составляющими этого подхода.

Целью настоящей работы является установление влияния компонент химической связи на специфику локализации – делокализации обобществленных электронов в межъядерном пространстве, определяющую количество σ - и π -связей в преимущественно ковалентных (включая молекулярные) химических гомо- и гетероядерных соединений элементов.

В качестве фундаментальной основы для решения поставленной задачи в работе использована единая модель химической связи О.С. Сироткина

в виде уравнения суммарной волновой функции Ψ обобществленных электронов (ОЭ), которые есть в любой разновидности химического взаимодействия элементов [3].

$$\Psi_{\text{ОЭ}} = C_1\Psi_{\text{ков}} + C_2\Psi_{\text{мет}} + C_3\Psi_{\text{ион}}$$

где c_1 , c_2 и c_3 – коэффициенты, определяющие долю составляющих связи: ковалентной (C_K), металлической (C_M) и ионной ($C_{\text{и}}$).

Она учитывает различные варианты реальных, то есть промежуточных (смешанных) типов связей между двумя (гомосвязь) или тремя предельными ее типами [3] с последующим расчетом вклада этих связей как составляющих компонент [10-16]. В результате рост C_K определяет увеличение локализации ЭП ОЭ в межъядерном пространстве на оси У, соединяющей центры ядер элементов, рост C_M – увеличение делокализации ЭП ОЭ по оси Х перпендикулярной оси У и рост $C_{\text{и}}$ – увеличение локализации ЭП ОЭ на более электроотрицательном элементе и одновременной ее делокализации с электроположительного элемента в сторону электроотрицательного в гетероядерных связях [3].

С целью решения поставленной задачи и установления взаимосвязи между упомянутыми характеристиками вначале был проведен анализ характера распределения зарядовой электронной плотности (ЭП) в карбоцепных (С-С) гомоядерных связях, образующих мономеры с различным числом ковалентных σ - и π -связей (рис. 1-3). Он показал, что с образованием π -связей в веществах, где присутствует С-С связь, ее длина укорачивается и возрастает энергия (табл. 1), что обусловлено ростом доли C_M химической связи и снижением доли C_K (рис. 1-3 и табл. 1,2). Это обусловлено тем, что рост C_M связи С-С в данном ряду связан с возникновением дополнительного, более металлического чем σ -связь по природе, π -взаимодействия между атомными остовами, возникающего при перекрывании их электронных оболочек вдоль оси металличности - Х. То есть в результате число ОЭ возрастает.

Подобный эффект можно объяснить на примере ряда трех углеводородов с использованием программы *HyperChem*. Как видно из рисунков 1-3 при переходе от этана к этилену и далее ацетилену происходит рост делокализации обобществленных электронов (ОЭ) в межъядерном пространстве связей С-С.

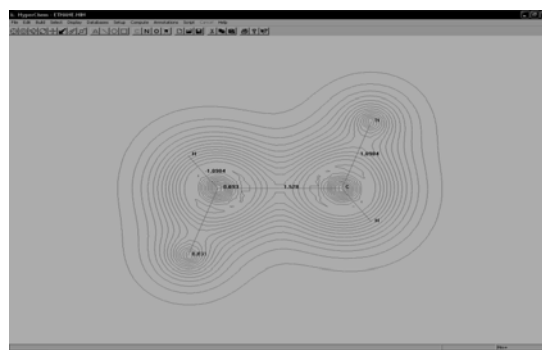


Рис. 1 – Карта распределения общей плотности зарядов С (-0.093), Н (0.031) и длин связей в молекуле этана (C_2H_6)

Соответственно происходит увеличение их C_M , подобно переходу трансформации связи C-C в ряду полимерных веществ алмаз, графен и карбен или карбин (табл.1). Это в свою очередь должно приводить к уменьшению отрицательного суммарного заряда на оси У в пространстве между атомными остовами углерода. Кроме того, ввиду уменьшения числа (менее электроотрицательных по сравнению с углеродом) атомных остовов водорода в этом ряду возрастает положительный заряд (уменьшается отрицательный) на атомных остовах углерода. Что должно привести к росту сил отталкивания и увеличению длины связи C-C.

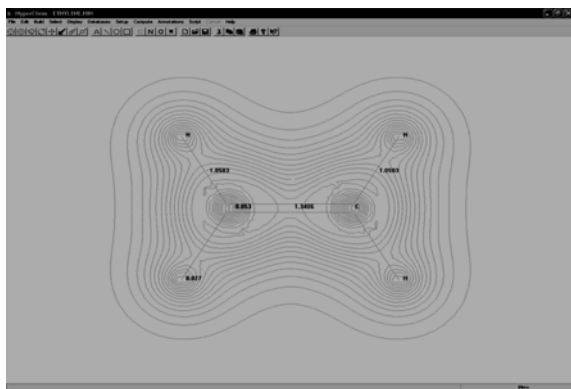


Рис. 2 – Карта распределения общей плотности зарядов C (-0.053) и H (0.027) и длин связей в молекуле этилена (C_2H_4)

Однако в данном случае с увеличением C_M растет интеграл перекрывания (S) связи C-C, расширение (размывание) ЭП с линии на оси У (локализация падает) в более широкую в среднем область ОЭ, приводя к росту обменной составляющей химической связи (видимо, коррелирующей с ростом числа π -связей), ее укорачиванию и росту энергии. Возникновение дополнительных π -связей и рост числа ОЭ между элементами обеспечивает компенсацию от уменьшения отрицательного заряда в результате общего роста C_M . Известно [3], что обменная составляющая химического связывания элементов дает ~ 90% энергии химической связи в сравнении со второй – классической физической электростатической составляющей (~10%). Тем же самым можно объяснить и значительную разницу в энергиях химической (до ~1250 кдж/моль) и физических ван-дер-ваальсовой или водородных связей (в среднем 2-40 кдж/моль). Ведь главное отличие в их природе как раз и заключается в отсутствии в последних обменной составляющей (обменный интеграл), определяемой эффективностью обмена между элементами обобществленными элементами. А это в итоге и приводит в них к резкому падению энергетических характеристик, по сравнению с химической связью. То есть из рис. 1-3 и таблиц 1 и 2 следует, что с ростом C_M и уменьшением C_K в ряду гомоядерных связей в рядах этих соединений закономерно увеличивается трансформация или преобразование ковалентных σ -связей в π -связи, число которых, при сохранении общего количества (4), закономерно изменяется в ряду: 4 (0), 3 (1) и 2 (2).

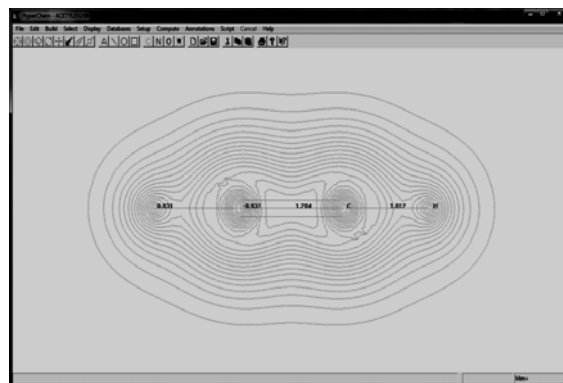


Рис. 3 – Карта распределения общей плотности зарядов C (-0.031) и H (0.031) и длин связей в молекуле ацетилена (C_2H_2)

Таблица 1 – Характеристика некоторых гомоядерных связей, входящих в состав макромолекул

Химическая связь	$C_M(C_K)$, $[C_H]\%$	Длина связи L, Å, (Энергия св.)
C-C	31,65 (68,35)	1,54 (343)
C-C (полуторная)	31.7 (68.3)	
C=C	40,52 (59,48))	1,34 (615)
C≡C	47,17 (52,83)	1,19 (812)
C-N	31.73 (65.33), [2.93]	1,42 (278)
C=N	35.91 (61.15), [2.93]	1,33
C≡N	42.98 (54.08), [2.93]	1,16
S-O	30.82 (56.47), [12.71]	1,66 (371)
S=O	38.89 (48.39), [12.71]	1,47
P-O	31.4 (47.9), [20.7]	1,70 (343)
P=O	38.7 (40.6), [20.7]	1,48

Таким образом, установлено (см. рис.1-3 и табл. 1, 2) что, в гомоядерных соединениях одного элементного состава, в случае роста C_M связи и уменьшения C_K наблюдается тенденция к образованию кратных ковалентных связей, путем постепенного преобразования σ -связей в π -связи.

В случае же разного элементного состава гомоядерных соединений в ряду F_2 , O_2 , N_2 и $[C]_n$ с ростом C_M и уменьшением C_K очевидно растет число ковалентных связей, с уменьшением числа σ -связей и ростом π -связей между элементами.

Из таблицы 1 также следует, что в случае постоянства химического состава соединения, при изменении кратности гетероядерной связи меняются значения C_K и C_M , а C_H не изменяется.

Провести анализ влияния изменения C_K , C_M и C_H на количество σ -связей и π -связей в гетероядерных соединениях постоянного химического состава пока не представляется возможным. Это связано с отсутствием данных об изменении этих соотношений компонент связей для конкретных соединений, например, для различных модификаций кремнезема. Можно только предположить, что при переходе от кристаллической к аморфной (стеклообразной) форме оксида кремния, в связи с ростом C_K связи Si-O, и видимо, симбатным уменьшением ее C_M и C_H , возможен рост локализации ОЭ на оси

У, и следовательно, уменьшается вероятность образования кратных π -связей.

Таблица 2. – Влияние C_K и C_M на количество ковалентных σ -связей в π -связях и свойства соединений

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 б) Лонсдейлит (стр-ра вюрцита)	2,60 (2,55)	65(35)	330	а) 1. Беспр., прозр. в-во. $\rho = 3,0–3,5$ 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) $[-C\equiv]_n$ б) $=[C\equiv]_n$ Карбин 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)

При анализе ряда цепообразующих ковалентных гетероядерных связей Э–О в оксидах серы, фосфора и кремния (рис. 4) отмечено, что с падением в них C_K и ростом C_M и C_I уменьшается число π -связей с сохранением числа (4) σ -связей на элементе. Так количество π -связей между элементом и кислородом изменяется в этом ряду оксидов в следующем порядке: сера и кислород образуют 4 σ -связи и 2 π -связи (два кислорода в тетраэдре SO_4 становятся мостиковыми, связанными 1 σ -связью, а два немостиковыми – 1 σ -связью и 1 π -связью), фосфор и кислород образуют 4 σ -связи и 1 π -связь, а кремний и кислород образуют только 4 σ -связи. Таким образом, в преимущественно ковалентных гетероядерных соединениях разного химического состава, с увеличением C_I (и C_M) и уменьшением C_K число ковалентных мостиковых σ -связей кислорода увеличивается за счет преобразования двойных ковалентных σ - и π -связей кислорода в одинарные мостиковые σ -связи. То есть можно говорить, что с ростом C_I (и C_M) и одновременным снижением C_K в этом ряду оксидов кратные π -связи преобразуются в дополнительные мостиковые σ -связи Э–О–Э, когда кислород связывается уже не с одним Э по двойной связи, а с двумя Э посредством двух σ -связей. Это изменение химической структуры можно объяснить ростом делокализации (C_M) по оси X и одновременно большей локализацией ОЭ (рост C_I) на кислороде как более электроотрицательном элементе, способствующих уменьшению числа π -связей и их кратности в целом.

С _K , С _M и С _I гетероядерных связей Э–О																
С _K , С _M и С _I гетероядерных связей Э–О																
С _K , С _M и С _I гетероядерных связей Э–О																
С _K , С _M и С _I гетероядерных связей Э–О																
С _K , С _M и С _I гетероядерных связей Э–О																

Рис. 4 – Периодическая система соотношений (в %) основных компонент (C_K , C_M , C_I) химических гетероядерных связей Э–О

Литература

- Жиндомирова Г. М. Локализация, делокализация в квантовой химии (атомы и молекулы в основном состоянии) / М.: Мир, 1978, 414 с.
- Хаускрофт К., Констебл. Современный курс химии. М.: Мр, 2002, т.1. 540с.
- 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.
- Зоркий П. М. Критический взгляд на основные понятия химии // Российский хим. журнал. 1996, т. 40, № 3, с. 5–25
- Химическая энциклопедия / под. ред. И. Л. Кнунянца, Н. С. Зефирова, Н. Н. Кулова и др. М.: Сов. энци., 1988, т. 1, 624 с.; 1990, т. 2, 672 с.; т. 3. Бол. Росс. энци., т. 3, 1992, 640 с.; 1995, т. 4, 640 с.; М.: Бол. Росс. энци., 1998, т. 5, 784 с.
- Угел Я. А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997, 527 с.
- Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия. М.: МГУ, 1987, 275 с.
- Дмитриев И. С. Электрон глазами химика (очерки о современной квантовой химии). М.: Химия, 1986, 228 с.
- Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. (Теоретические основы химии). М.: Мир, 2001, 532с.
- Сироткин О. С. Эволюция теории строения химического вещества А. М. Бутлерова в унитарную теорию строения химических соединений. М.:ИНФРА–М, 2013, 272 с.
- Сироткин О. С. Интегрально-дифференциальные основы унитарной концепции естествознания (Парадигма многоуровневой организации материи как естественная основа многообразия и единства природы объектов системы Мироздания). Казань: КГЭУ, 2011. – 268 с.
- Сироткин, О. С. О необходимости и методике учета металлической компоненты гетероядерной связи / О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин, А. М. Трубочева // Журнал неорганической химии. 2005, Т. 50. №1. С. 71.
- Сироткин О.С., Сироткин Р.О. Теоретические основы химии (индивидуальность и единство), Казань, КГЭУ, 2004, 168 с.
- Сироткин Р.О., Сироткин О.С. Химическая связь. Казань, КГЭУ, 2010, 168 с.
- Сироткин О.С., Сироткин Р.О. Обобществленные электроны и характер их локализации-делокализации в рамках единой модели химической связи. // Вестник Казанского технологического университета, №4 , 2012, с. 17–22.

16. *Сироткин О. С., Сироткин Р. О., Бунтин А. Е.* Специфика химической структуры неорганических полимерных веществ со связями Э-О, Э-С и С-С в зависимости от компонент связи цепообразующих элементов// Вест-

ник Казанского технологического университета, №2 , 2013, с. 10-14.

© **О. С. Сироткин** – д.т.н., проф., академик РАН, зав. каф. «Материаловедение и технологии материалов» КГЭУ, oleg_sirotkin@front.ru **Р. О. Сироткин** – д-р технологии (PhD), к.х.н., доц. каф. «Химия» КГЭУ, доц. каф. «Технологии пластических масс» КНИТУ, rsir@mail.ru; **А. Е. Бунтин** – препод. каф. «Материаловедение и технологии материалов» КГЭУ, ar4in@yandex.ru, **П. Б. Шибаев** – доц. каф. «Материаловедение и технологии материалов» КГЭУ, rand22@ya.ru.