

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 (СК), металличности (СМ) и ионности (СИ) 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 однотяжные, линейные квазиоднотяжные, 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 s -связей (т.е. электронной конфигурацией) цепеобразующих элементов. В случае гетероцепного ВМС – электронной конфигурацией структурно-координирующего, а не мостикового цепеобразующего элемента [4] и местом его положения в короткопериодном варианте Периодической системы (ПС). $M = (8 - N) - 1$, (1) где N – номер группы ПС, в которой находится цепеобразующий элемент; 8 – максимальное число валентных электронов. Соответственно, если число s -связей равно 2, то $M = 1$; если 3, то $M = 2$; если 4, то $M = 3$.

Максимальное число ковалентных s -связей (КСВ) в гомоцепном ВМС можно рассчитать по формуле: $КСВ = KB.Э. - KC.Э.$ (2) $KB.Э.$ – число валентных электронов на s - и p -орбиталях; $KC.Э.$ – число спаренных электронов (на цепеобразующем элементе). Для гетероцепного ВМС КСВ определяется по структурно-координирующему, а не мостиковому цепеобразующему элементу: $КСВ. = KN.В.Э. + КСВ.В.О.$ (3) где $KN.В.Э.$ – число неспаренных валентных электронов; $КСВ.В.О.$ – 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 цепеобразующих элементов V и VI групп с элементами III группы, имеющими свободную валентную орбиталь, позволяют реализовать получение дополнительной s -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

Примечание: Т(3) – трехмерная; Р или С(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 цепеобразующими 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 ($^{\circ}C-C^{\circ}C-$). 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 орбиталей (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) цепеобразующих 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 СК (51,73 - 49,39%), с одновременным ростом СИ (25,93 - 27,92%) и минимальным ростом СМ. 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 цепеобразующего элемента (кислород это уже мостиковый цепеобразующий 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 (СК = 67,71 - 46,75%; СИ = 12,71 - 30,19%) внутри периода происходит более заметное (приблизительно в 10 раз) изменение СМ (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 СИ. 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 очевидно напрашивается вывод, что именно СМ и определяет этот результат. Данный процесс связан с тем, что в ряду оксидов серы, фосфора и кремния с ростом СМ падает количество π -связей между элементом и кислородом, то есть 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 -связь и 1- π -связь), фосфор и кислород образуют 4 σ -связи и 1 π -связь, а кремний и кислород образуют только 4 σ -связи и, соответственно, образуют 3-мерную структуру. То есть с ростом делокализации ОЭ в межъядерном пространстве вдоль оси X и, соответственно, с ростом СМ гетероядерных связей внутри

периода ПС (справа налево) последовательно растет способность элемента к образованию большего числа мостиковых ковалентных σ -связей кислорода (2 для серы, 3 для фосфора и 4 для кремния), с одновременным уменьшением количества π -связей в тетраэдре ЭО₄ в этом ряду (2 - у серы, 1 - у фосфора и 0 - у кремния). Что в итоге приводит к росту мерности их ВМС, начиная с линейной одномерной макромолекулы оксида серы и кончая трехмерным объемносетчатым полимерным телом оксида кремния. Таким образом, в преимущественно ковалентных соединениях, с увеличением СМ число ковалентных мостиковых σ -связей кислорода увеличивается за счет преобразования двойных ковалентных σ - и π -связей кислорода в одинарные σ -связи. То есть можно говорить, что с ростом СМ в этом ряду оксидов π -связи преобразуются в дополнительные мостиковые σ -связи Э-О («сшивающие» индивидуальную элементооксановую макромолекулу и повышающие ее мерность). А, следовательно, наблюдается прямая корреляция между ростом СМ и общим уменьшением электронной плотности в межъядерном пространстве связей Э-О при переходе справа налево в ПС, что естественно должно приводить к уменьшению числа валентных (обобществленных) электронов структурно-координирующего элемента. Правильность раскрытия химического смысла изменения электронной структуры химически связанных элементов (атомных остовов) с увеличением СМ (то есть делокализации ОЭ) подтверждается уменьшением числа ОЭ в следующем ряду: сера - $s2p4$, фосфор- $s2p3$ и кремний - $s2p2$. Что, в данном случае, совпадает с характером изменения их электронной конфигурации, представляемым в соответствии с результатами традиционно используемых в химии квантовых теорий МВС и ММО. А затем (рис. 1), начиная с 13 группы, возрастает вклад ионной компоненты связи, которая становится по величине приблизительно равной СК, что приводит к большей локализации ОЭ на электроотрицательном элементе, способствуя преобразованию ковалентных s -связей в ионные связи ненаправленного и ненасыщаемого типа. При этом наименьшей мерностью неорганических макромолекул (линейная или одномерная структура) обладают те полимерообразующие оксиды (типа серы и селена), чья СК (~ 68%) фактически близка к верхней границе полимерообразования, присущей органическим (углеродным) карбоцепным полимерным веществам [4]. В результате впервые установлено, что рост металличности и снижение ковалентности гетеросвязи Э-О определяет изменение ее кратности (1, 2, 3 или промежуточная) и соответственно мерность гетероядерного высокомолекулярного соединения ($-[SO_3]_n$ -, $-[PO_3]_n$ -, $-[SiO_3]_n$ -). А ионность определяет характер распределения ЭП. Чем она выше, тем более неравномерен характер распределения ЭП и больше ее смещение в сторону более электроотрицательного элемента. Рис. 1 – Периодическая система соотношений (в %) основных компонент (СК, СМ, СИ) химических гетероядерных связей Э-О Анализ соединений со связями Э-С, где СМ варьирует от 12,70 (C-F) до

37,76% (Li-C) (см. рис. 2) по сравнению со связями Э-О, где СМ изменяется от 5,14 (O-F) до 26,20% (Cs-O) свидетельствует о большей доле в целом СМ связей Э-С (при относительно небольшом изменении СК) при одновременном уменьшении вклада степени ионности. Что и определяет в данном случае в подавляющем числе карбидов более сложную пространственную объемносетчатую их структуру (полимерные тела), в том числе и отсутствие линейных (1-мерных) и 2-мерных низкомолекулярных структур. Этот факт подтверждается более высокими физико-химическими и механическими свойствами (температура плавления, твердость, износостойкость и т.д.) карбидов по сравнению с оксидами [4, 8].

Рис. 2 – Периодическая система соотношений (в %) основных компонент (СК, СМ, СИ) химических гетероядерных связей Э-С. То есть, меньшая СМ в связях Э-О, чем в связях Э-С, свидетельствует о меньшей делокализации 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 СК и СМ 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 (СИ = 0), рост СМ приводит к обратному результату по сравнению с гетероцепными макромолекулами. С ростом СМ 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 един 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 соответствии 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 – γ), 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 CM 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] То есть в этом случае рост CM 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 CM в π -связи, которые, ввиду большей делокализации в них $ОЭ$, обеспечивают появление между индивидуальными макромолекулами межмолекулярного ван-дер-ваальсового взаимодействия. Отметим, что дальнейший рост CM 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 $13,2^{\circ}C$ металлическая ее форма переходит в полимерную алмазоподобную (CM 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