

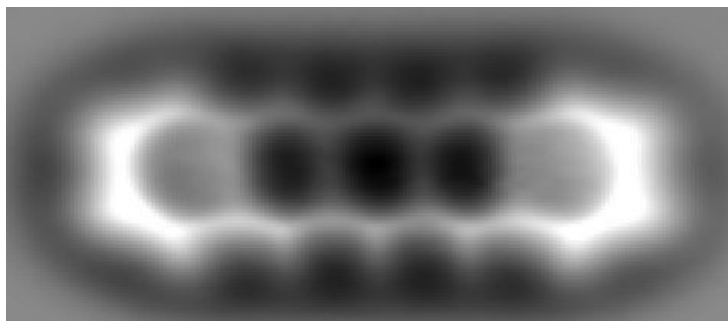
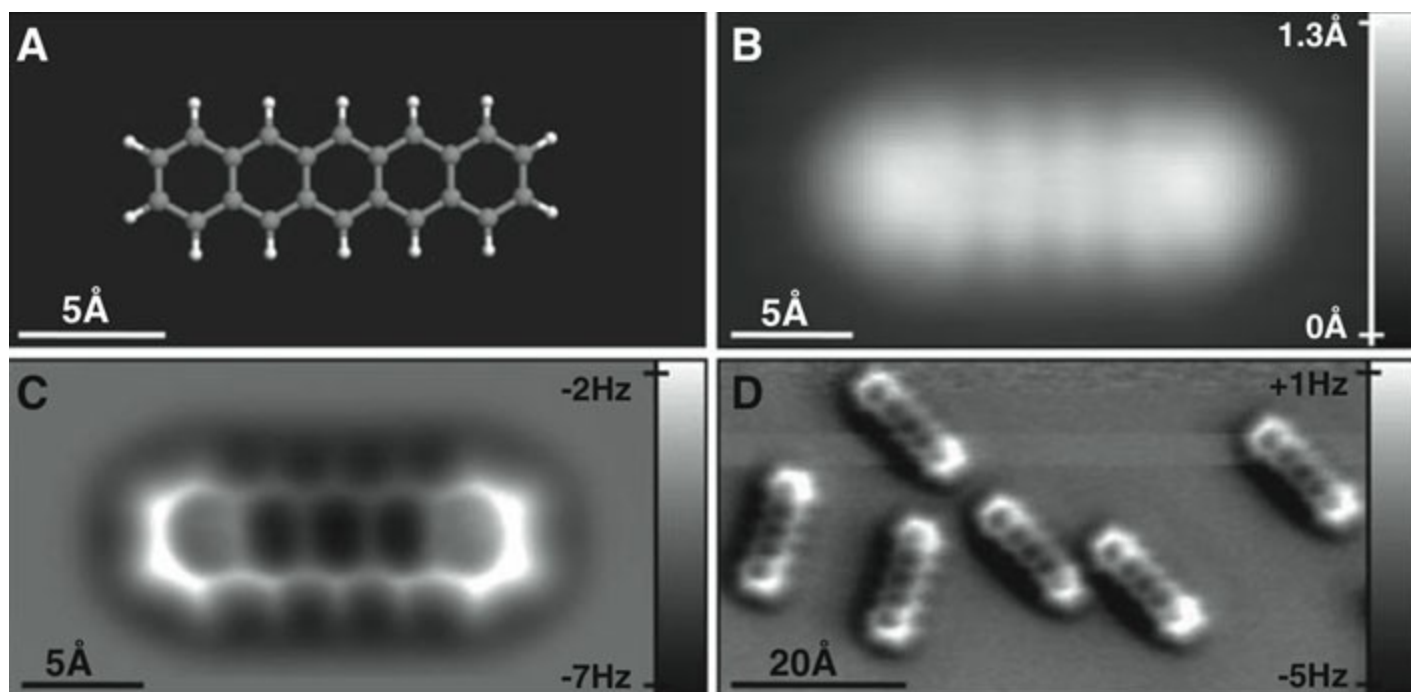
Экспериментальное подтверждение существования
трёхэлектронной связи и теоретическое обоснование её существования.

Безверхний Владимир Дмитриевич

e-mail: bezvold@ukr.net Украина

Трёхэлектронная связь в бензоле классическая "прямая", по оси связи (http://ru.scribd.com/doc/240667013/СТРОЕНИЕ-МОЛЕКУЛЫ-БЕНЗОЛА-С-ТОЧКИ-ЗРЕНИЯ-КОНЦЕПЦИИ-ТРЁХЭЛЕКТРОННОЙ-СВЯЗИ), а не по типу "банановой" связи, но за счет реального взаимодействия через цикл она должна отклоняться от оси, незначительно, возможно 0,1 Å - 0,2 Å, как-бы немного смещаться в центр цикла. Это смещение по сравнению с «банановой» связью незначительно.

Рассмотрим фотографии молекулы пентацена ("The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy," [Science, 325, 1110 \(2009\)](#)):



<https://baldscientist.wordpress.com/2013/09/01/do-you-believe-in-molecules/>

<http://education.mrsec.wisc.edu/SlideShow/slides/scanning/pentacene.html>

<http://physicsworld.com/cws/article/new ... microscope>

<https://en.wikipedia.org/wiki/Pentacene>

<https://laikaspoetnik.wordpress.com/tag/universe/>

<http://steissd.livejournal.com/712445.html>

<http://www.3dnews.ru/578989>

Атомно-силовой микроскоп (AFM — atomic-force microscope) позволяет получать такие фотографии молекул и фактически рассматривать отдельные молекулы и их связи, что нам и необходимо для определения наличия трёхэлектронной связи.

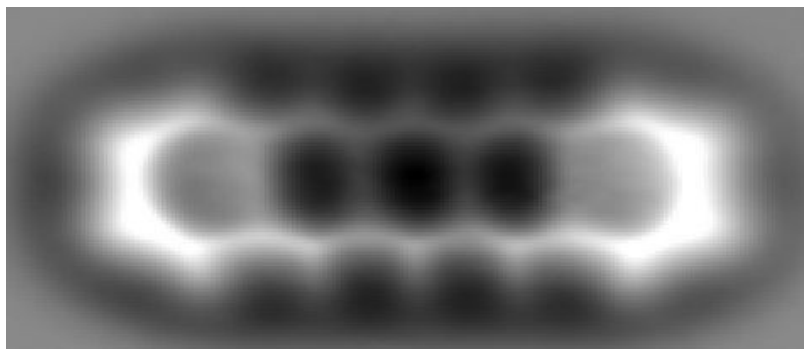
Вот ссылки на процесс циклизации 1,2-бис[(2-этинилфенил)этинил]бензола с фото (рисунок из Science 2013, DOI: 10.1126/science.1238187), <https://newscenter.lbl.gov/2013/05/30/atom-by-atom/>

а это еще дополнительные ссылки: <http://www.chemport.ru/datenews.php?news=3202>

<http://www.qwrt.ru/news/156>

<http://www.dailytechinfo.org/news/4868- ... heniy.html>

Наиболее показательна молекула пентацена см. фотографию



(<http://physicsworld.com/cws/article/new ... microscope>

<http://steissd.livejournal.com/712445.html>),

где отчетливо видно смещение химической связи, точнее связевого пути, в центр крайних циклов, что и должно наблюдаться по теории трёхэлектронной связи (ТТЗ) и взаимодействию через цикл.

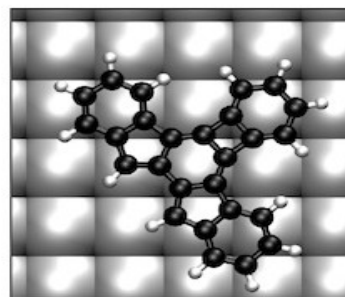
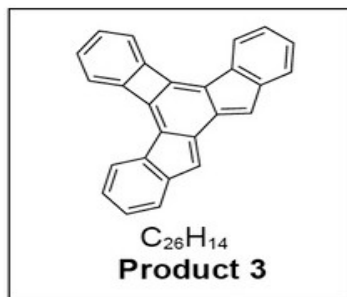
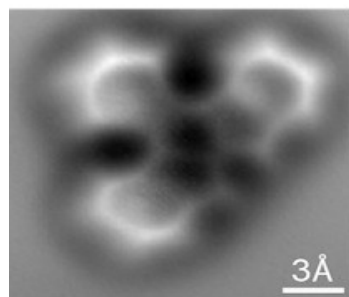
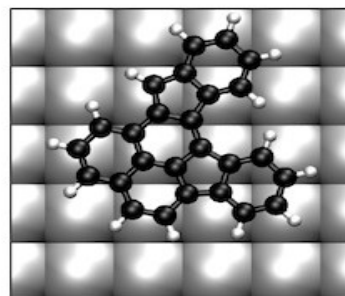
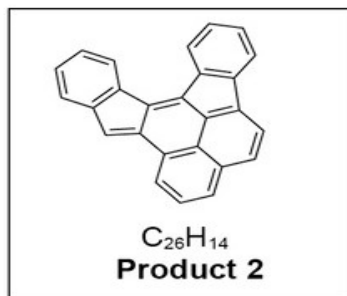
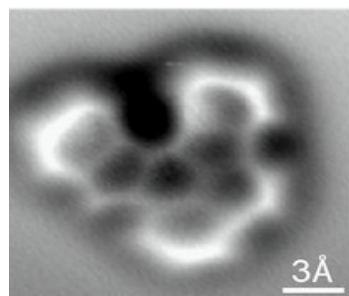
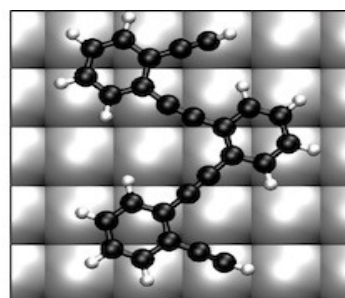
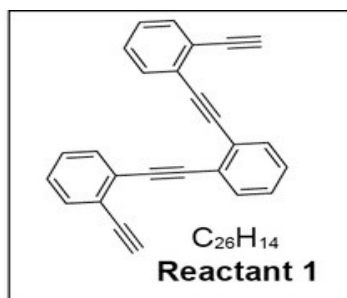
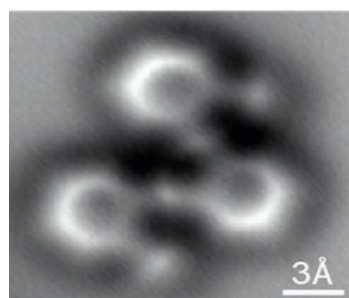
На стр. 16 (<http://ru.scribd.com/doc/240667013/СТРОЕНИЕ-МОЛЕКУЛЫ-БЕНЗОЛА-С-ТОЧКИ-ЗРЕНИЯ-КОНЦЕПЦИИ-ТРЕХЭЛЕКТРОННОЙ-СВЯЗИ>) изображены формулы нафталина и антрацена согласно ТТЗ, молекула пентацена будет иметь аналогичную структуру согласно теории трёхэлектронной связи.

Во внутренних циклах пентацена смещения химической связи не обнаруживается на фото, что и логично, учитывая взаимодействие центральных электронов трёхэлектронной связи внутренних циклов, так как соседние центральные электроны действуют в противоположные стороны поэтому и смещение в центр циклов минимально или отсутствует.

Распределение интенсивности химической связи в пентаcene видимое на фотографии логически объясняется сложением электронной плотности или более грубо сложением количества электронов участвующих в химической связи. Возле атома углерода электронная плотность не меньше нежели в центре химической связи, поэтому и нет выпячивания центра химической связи к центру цикла (и это несмотря на наличие трёхэлектронной связи), что вполне объяснимо учитывая две трёхэлектронные связи возле атома углерода а значит и два ближних электрона, которые имеют противоположные спины и будут взаимодействовать между собой.

В антиароматических системах мы также не увидим на аналогичных фотографиях выпячивания центра химической связи из цикла. Картина должна быть аналогична как в пентаcene но со смещением химической связи "из цикла".

Если рассматривать следующие молекулы



(см. ссылку <https://baldscientist.wordpress.com/2013/09/01/do-you-believe-in-molecules/http://www.qwrt.ru/news/156>), то можно сделать выводы:

см. фотографию reactant 1 - явно видно как акцепторная тройная связь вытягивает электронную плотность из бензольного цикла и за счет этого химические связи соответствующего атома углерода не будут (или в намного меньшей мере будут) вытягиваться в центр цикла бензола и если так можно сказать "не будут искривляться и напрягаться", что мы и видим на фото.

см. фотографию product 2 - тут отчетливо видно два бензольных ядра и один нафталиновый, и ситуация вновь повторяется: где возможно смещения химической связи (трёхэлектронных связей) в центр циклов это происходит и хорошо видно на фотографии. Где же за счет сопряжения с двойными связями происходит взаимодействие (откачка) электронной плотности мы снова не видим смещения химической связи в центр цикла. Поэтому отчетливо видно смещение химических связей внешних сторон бензола и нафталина и не наблюдается этот эффект для внутренних сторон.

см. фотографию product 3 - тут все аналогично как в product 2, просто имеем три бензольных ядра и отчетливо видно смещение химических связей внешних сторон бензольных ядер и не наблюдается этот эффект для внутренних сторон участвующих в сопряжении.

Анализ фотографий атомно-силовой микроскопии (АСМ) высокого разрешения в пентаcene и других ароматических системах показывает, что как и было предсказано ароматическая трёхэлектронная связь отклоняется к центру ароматических ядер, что однозначно подтверждает существование трёхэлектронной связи в бензоле, пентаcene и других ароматических системах. А также подтверждает её существование в карбоксилат-анионах и других подобных ионах и молекулах.

Фотографию АСМ бензола можно хорошо представить уже на основании фотографии пентацена, и если она существует или будет получена при соответствующем разрешении, то это будет еще одним подтверждением реального существования трёхэлектронной связи.

Нет сомнения, что фотографии АСМ циклобутадиена (плоского) и циклооктатетраена (плоского) или других антиароматических плоских систем, если таковые будут получены при соответствующем разрешении, будут еще одним подтверждением взаимодействия через цикл в ароматических и антиароматических системах. Важно отметить, что отклонение химической связи в антиароматике будет "из цикла" аналогично пентацену но в другую сторону.

Но с антиароматикой есть один нюанс: антиароматическая система (система ядер) должна быть плоской для того, чтобы было взаимодействие через цикл см. стр. 5

(<http://ru.scribd.com/doc/240667013/СТРОЕНИЕ-МОЛЕКУЛЫ-БЕНЗОЛА-С-ТОЧКИ-ЗРЕНИЯ-КОНЦЕПЦИИ-ТРЕХЭЛЕКТРОННОЙ-СВЯЗИ>).

Если же система не будет плоской (планарной), тогда в циклооктатетраене будет переход в ванну (четыре двойные связи), в циклобутадиене будет переход в бирадикал (двойная связь и два неспаренных электрона, система ядер должна быть не плоской и не квадратом). Тогда фотография АСМ и покажет соответствующую структуру, то есть двойные связи в циклооктатетраене и в циклобутадиене двойная связь плюс неспаренные электроны.

Поэтому для получения фотографии АСМ антиароматических циклобутадиена и циклооктатетраена необходимо на специальной матрице закрепить их атомы для придания системе идеальной планарности и только после этого сделать фотографию АСМ соответствующего разрешения, если это возможно, которая нет сомнения, подтвердит взаимодействие трёхэлектронных связей через цикл.

Теперь вопрос о том, как с точки зрения квантовой теории объяснить существование трёхэлектронной связи в бензоле и других молекулах и ионах. Само собой разумеется, что ни о каком размещении трёх электронов на одной АО или МО орбитали не может быть и речи.

Поэтому необходимо допустить существование трёхэлектронной связи реально в молекулах как аксиому. И тогда, трёхэлектронную связь в бензоле фактически можно считать полу-виртуальной частицей.

Реальная частица, например электрон, существует неограниченно долго в реальном мире.

Виртуальные частицы существуют время недостаточное для экспериментального фиксирования (сильное взаимодействия в ядрах атомов). Поэтому трёхэлектронную связь, которая существует реально неограниченно долго но только в молекулах и ионах, назовем полу-виртуальной частицей.

Трёхэлектронная связь как полу-виртуальная частица имеет вполне определенные характеристики:

масса равняется трем массам электронов,

заряд равняется трем зарядам электрона,

и спин полуцелый (плюс, минус $1/2$),

и еще реальная пространственная протяженность.

То есть наша полу-виртуальная частица (трёхэлектронная связь) является типичным фермионом.

Фермионы - это частицы с полуцелым спином, которые подчиняются статистике Ферми-Дирака,

и с соответствующими последствиями как запрет Паули и т.п. Электрон является типичным

фермионом и поэтому в атомах и молекулах принято (рассчитано) такое распределение по АО и МО.

Отсюда следует, что трёхэлектронная связь в бензоле это реальный фермион в бензоле и поэтому квантовые расчеты можно распространить на молекулу бензола (и другие системы) используя в расчетах не электрон, а соответствующий фермион (то есть трёхэлектронную связь, как частицу). Далее все как обычно: запрет Паули, распределение по МО, связывающие и разрыхляющие МО и т.п.

Тогда в химии будут три фундаментальных взаимодействия (между фермионами):

электрон - электрон;

электрон - фермион-трёхэлектронная связь;

фермион-трёхэлектронная связь - фермион-трёхэлектронная связь,

расчет которых в идеале приведет к расчету любых систем.

Следуя из вышесказанного, взаимодействие двух трёхэлектронных связей в бензоле (точнее трех пар) через цикл это типичное взаимодействие двух фермионов в молекуле на расстоянии в 2,4 Å аналогичное взаимодействию двух электронов при образовании химической связи.

Кстати, двухэлектронные связи, четырёхэлектронные связи и шестиэлектронные связи также можно рассматривать как типичные бозоны которые подчиняются статистике Бозе-Ейнштейна.

Рисование диаграмм, которые указывают как притягиваются электроны (при объяснении взаимодействия через цикл и т.п.), это попытка методами классической химии объяснить квантовохимическое взаимодействие электронов между собой. Так как ясно, что электроны между собой не притягиваются (гравитационным взаимодействием пренебрегаем) а даже наоборот. Если бы они притягивались, то должна бы быть сила и соответствующее уравнение этой силы. А в природе существуют только четыре фундаментальных взаимодействия:

1. Гравитационное.
2. Электромагнитное.
3. Сильное.
4. Слабое.

Если пренебречь гравитационным взаимодействием, то в молекуле (точнее между электронами и ядрами) действует только электромагнитное взаимодействие и если говорить более грубо, то кулоновское притяжение и отталкивание.