

Концепция электроотрицательности. Современное состояние проблемы

А.Р.Черкасов, В.И.Галкин, Е.М.Зуева, Р.А.Черкасов

Казанский государственный университет

420008 Казань, ул. Кремлевская, 18, факс (843) 231–5186

Систематизированы современные представления об атомарных и групповых электроотрицательностях и проанализированы тенденции развития концепции электроотрицательности. Особое внимание уделено новейшим подходам к определению электроотрицательности — концепции «орбитальных» электроотрицательностей и теории функционала плотности. Предложен способ определения «индуктивных» электроотрицательностей, который позволяет проводить корректный теоретический расчет электроотрицательностей заместителя на основе электроотрицательностей отдельных атомов и пространственного строения. Показано, что разработанный подход обладает рядом важных преимуществ, например, позволяет рассчитывать групповые электроотрицательности изомерных заместителей, избегая принципа выравнивания электроотрицательностей. Обобщение литературного материала и предложенного авторами метода позволило сформулировать представление об электроотрицательности как неизменной фундаментальной имманентной характеристике химического элемента.

Библиография — 222 ссылки.

Оглавление

I. Электроотрицательность атомов	423
II. Электроотрицательность групп	426
III. Концепция «орбитальных» электроотрицательностей и принцип выравнивания	428
IV. Электроотрицательность и теория функционала плотности	431
V. Концепция «индуктивных» электроотрицательностей	435
VI. Заключение	439

I. Электроотрицательность атомов

История изучения электроотрицательности (ЭО) отражена в серии работ теоретического, методологического и ретроспективного характера.^{1–6} Понятие и сам термин «электроотрицательность» были введены в 1932 г. Полингом, охарактеризовавшим ее как силу, с которой атом в молекуле притягивает электроны. В работах Полинга электроотрицательность атомов определялась на основе термодинамических данных из энергий их одинарных связей⁷

$$\Delta E(AB) = E(AB)_{\text{экс}} - \frac{1}{2} [E(AA) + E(BB)], \quad (1)$$

где $\Delta E(AB)$ — дополнительная энергия взаимодействия атомов А и В сверх аддитивного ковалентного вклада. Полинг обнаружил, что функции $\Delta E^{1/2}$ присуща атомарная

аддитивность и она может служить характеристикой разности ЭО (χ) атомов, участвующих в образовании связи

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.208 \Delta E^{1/2} \text{ (эВ)}.$$

Приняв ЭО для водорода $\chi_H = 2.1$, Полинг вычислил значения χ для большого числа атомов. Полученные им данные легли в основу первой шкалы электроотрицательностей. Практически такую же шкалу можно получить, если использовать в уравнении (1) среднегеометрическое значение ковалентной составляющей энергии связи.⁸

Плодотворность идеи Полинга и практическая значимость его шкалы получили убедительное подтверждение в работах различных авторов, опубликовавших результаты термохимических исследований (см., например, работу⁸ и цитируемую в ней литературу).

Позже одни исследователи модифицировали саму схему расчета, другие на основе собственных экспериментальных данных переопределили найденные Полингом значения ЭО и нашли новые величины χ . В результате шкала Полинга была существенно расширена и, что особенно важно, определены ЭО атомов в различных валентных состояниях. Таким образом был ликвидирован один из наиболее существенных пробелов в оригинальной концепции Полинга, предполагавшей единственное значение χ для каждого атома, вне зависимости от его гибридизации.

Тем не менее все последующие работы не внесли принципиальных изменений в полинговскую систему ЭО и метод их определения. Более того, долгое время главной причиной появления других подходов к вычислению χ из физических характеристик атомов и молекул считалась невозможность термодинамического описания значений ЭО для всех элемен-

А.Р.Черкасов. Кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений КГУ. Телефон: (843) 231–5186.

В.И.Галкин. Доктор химических наук, профессор той же кафедры. Е.М.Зуева. Аспирант той же кафедры.

Р.А.Черкасов. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же кафедрой. E-mail: rafael.cherkasov@ksu.ru

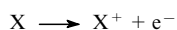
Область научных интересов авторов: синтез, строение и реакционная способность элементоорганических соединений.

Дата поступления 13 мая 1997 г.

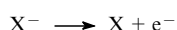
тов во всех их химических проявлениях из-за отсутствия значений энергий отдельных связей.⁸

Шкала ЭО Полинга получила всеобщее распространение и стала своеобразным эталоном для новых методов расчета χ , при этом масштаб многих из вновь созданных шкал приводился к масштабу шкалы Полинга.⁹ Более того, некоторые современные авторы считают оригинальную шкалу ЭО Полинга не только наиболее удачной, но и достаточной,¹⁰ а его метод до сих пор является одним из основных для определения ЭО.

Другой не менее известный подход к определению электроотрицательностей был разработан в 1934 г. Малликоном,¹¹ который определил значения «абсолютных» электроотрицательностей, выразив их через полусумму энергий ионизации нейтрального атома



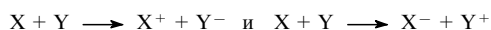
(первый потенциал ионизации I) и отрицательного иона



(сродство к электрону F) при отсутствии перекрывания электронных оболочек взаимодействующих атомов

$$\chi_M = \frac{I + F}{2}. \quad (2)$$

Малликен рассмотрел две нейтральные системы X и Y , имеющие одинаковые электроотрицательности. В этом случае изменения энергии в двух реакциях диспропорционирования



должны быть одинаковыми. Энергия первой реакции — $I_X - F_Y$, второй — $I_Y - F_X$, следовательно, в пересчете на один валентный электрон получается уравнение (2), в котором ЭО выражается в единицах энергии.

Шкалы Полинга и Малликена оказались линейно связанными (разные авторы приводят различающиеся параметры соответствующей линейной регрессии),^{9, 12–15} хотя размерности ЭО и не совпадают. Кроме того, как уже отмечалось, ЭО атомов в шкале Полинга считаются неизменными, в то время как ЭО в шкале Малликена должны зависеть от гибридизации атома (так же как потенциал ионизации и сродство к электрону). Это обстоятельство послужило впоследствии основой для создания шкал, содержащих ЭО атомов в различных валентных состояниях.⁸ Вместе с тем некоторые авторы отмечают, что система Малликена не имеет строгого теоретического обоснования.^{3, 9} Использование значений потенциала ионизации и сродства к электрону делает малликоновские ЭО не только легкодоступными, но и легко объяснимыми, отражающими усредненную способность атома удерживать собственный валентный электрон (описывается I) и притягивать электрон партнера по связи (описывается F).

Однако в ряде последующих работ при рассмотрении ЭО атомов использован только один из параметров уравнения Малликена. Так, Верещагин,¹⁵ например, полагал, что ЭО атома непосредственно выражается его сродством к электрону F , поскольку ЭО отражает «стремление» атома в молекуле притягивать электроны. На практике же наибольшее распространение получили способы вычисления ЭО, оперирующие потенциалом ионизации (ПИ) атома.¹⁶ Так, использование средних ПИ для расчета ЭО по уравнению

$$\chi = -\frac{I_n}{n} + F,$$

где I_n — потенциал ионизации атома n -й валентности, F — его сродство к электрону, позволило найти значения χ , хорошо коррелирующие с ЭО, найденными Полингом.¹⁷

В работе¹⁸ высказано предположение о целесообразности с физической точки зрения определять ЭО как среднюю энергию, приходящуюся на один валентный электрон и выраженную через среднее арифметическое всех ПИ всех валентных электронов $\left(\sum_{i=1}^m I_i\right)/m$. Среднюю энергию одного ва-

лентного электрона Аллен¹⁹ отождествил со средневзвешенным значением энергий s - и p -электронов (соответственно ε_s и ε_p)

$$\chi_{\text{спек}} = \frac{m\varepsilon_s + n\varepsilon_p}{m+n}.$$

Здесь $\chi_{\text{спек}}$ — «спектроскопическая» ЭО.

В более позднем обзоре³ он отмечает, что именно потенциал ионизации валентного электрона следует считать объективной физической характеристикой, отражающей ЭО атома, и записывает приведенное выше уравнение в форме

$$\chi_{\text{спек}} = \frac{mI_s + nI_p}{m+n},$$

где I_s и I_p — ПИ s - и p -электронов соответственно.

Использование для расчета ЭО первых ПИ атомов (по Малликону некоторым образом усредненных величин I) или значений последних ПИ^{20, 21} приводит к результатам, согласующимся с полученными Полингом.⁸ Данная ситуация, очевидно, объясняется тем, что и сродство к электрону, и различные функции ПИ и, следовательно, сама ЭО определяются одним и тем же фактором — индивидуальным электронным строением атома.

Эта идея, по сути, лежит в основе другого широко распространенного способа определения ЭО — нахождения χ из геометрических зависимостей типа

$$\chi = aZR^{-n} + b, \quad (3)$$

где a , n , b — константы, Z — эффективный заряд ядра, R — ковалентный радиус атома.

Впервые «геометрическая» шкала ЭО была предложена в работе²². Горди отождествил ЭО с электростатическим потенциалом, создаваемым эффективным зарядом ядра Z на ковалентной сфере с радиусом R ,

$$\chi = 0.62 \frac{Z}{R} + 0.5. \quad (4)$$

Эффективный заряд ядра Z — заряд ядра, частично экранированного электронами

$$Z = Z^* - \sigma,$$

где Z^* — формальный заряд ядра, σ — константа экранирования.

Существует несколько способов определения σ , из которых наиболее известным является полуэмпирический метод Слэтера. Согласно этому методу электронным оболочкам присущи их собственные значения σ_i , сумма которых и определяет константу экранирования атома σ .

По Горди²² для внутренних электронов $\sigma = 1$, для валентных — 0.5. Таким образом, уравнение (4) принимает вид

$$\chi = 0.31 \frac{n+1}{R} + 0.5, \quad (5)$$

где n — число валентных электронов.

Расчет ЭО по Горди прост; немаловажно также, что данный метод позволяет выразить электроотрицательность через фундаментальные характеристики атома — Z и R , демонстрируя «периодический» характер χ , отличающий, по мнению многих исследователей, ЭО от других количест-

венных характеристик внутримолекулярных взаимодействий.¹⁵ Даже в рамках одной и той же «геометрической» системы элементам, относящимся к разным периодам, присуши различающиеся параметры a и b в уравнении (3).

К несомненным достоинствам метода Горди необходимо отнести и то, что он для вычисления ЭО впервые использует электростатический потенциал. Эта идея впоследствии оказалась очень плодотворной.⁹

Аллен¹⁹ предложил рассматривать периодическую таблицу в трехмерном отображении и ввести в качестве третьего измерения спектроскопическую электроотрицательность элементов. По мнению Аллена, это позволит рационализировать диагональное разделение периодической таблицы на металлы и неметаллы. С помощью значения $\Delta\chi_{\text{спес}}$ можно систематизировать свойства обширного круга известных материалов: ионных кристаллов, ковалентных соединений, металлов, минералов, неорганических и органических полимеров, полупроводников и т.д.

Близкий по идеологии подход был использован Спрулом,^{23, 24} предложившим простой графический способ определения характера связей в бинарных двухкомпонентных молекулах A_nB_m . Откладывая разность электроотрицательностей $\chi_A - \chi_B$ от среднего значения $\bar{\chi}$ для широкого круга соединений A_nB_m , Спрул обнаружил, что точки на получаемом графике формируют три различающиеся области, соответствующие ионному, металлическому и ковалентному характеру связей между А и В. При этом независимо от используемой шкалы ЭО, характер распределения и разделение точек каждый раз воспроизводился.

Строго говоря, вывод о том, что электроотрицательности атомов-партнеров по связи определяют ее характер, вытекал из работы самого Полинга. Однако, опираясь на эмпирические данные, Спрул показал, что наилучшее графическое разделение достигается при использовании шкал Аллена¹⁹ и Негла.²⁵ Негл в качестве меры ЭО изолированных атомов рассматривал соотношение $(n/\alpha)^{1/3}$, где n — число валентных электронов, а α — поляризуемость изолированного атома. Поскольку известно, что значение $\alpha^{1/3}$ изолированного атома пропорционально его радиусу,^{26, 27} то шкалу ЭО Негла, как и шкалу Горди, можно отнести к разряду «геометрических».

Известно немало подходов к определению χ , в которых используется число валентных электронов²⁸ или непосредственно номер группы.^{14, 29}

Возвращаясь к истории развития «геометрических» систем, рассмотрим широко известную работу Притчарда и Скиннера,³⁰ которые более строго подошли к вычислению параметра Z в уравнении (4), и в рамках метода Горди получили шкалу ЭО, хорошо согласующуюся со шкалой Полинга.

Луо и Бенсон³¹ отождествили ЭО с энергией притяжения валентного электрона, находящегося на расстоянии ковалентного радиуса от ядра,

$$\chi_{\text{LB}} = \frac{m + n}{R},$$

где m и n — число s - и p -электронов соответственно, R — ковалентный радиус. Они создали шкалу значений χ_{LB} , названных ими «ковалентными потенциалами». Шкала Луо — Бенсона — одна из наиболее известных и часто используемых при интерпретации экспериментальных данных по ЭО.³² Авторы работы³³, основываясь на результатах анализа частотного распределения элементов по интервалу значений χ , из множества известных массивов ЭО выделили именно шкалу «ковалентных потенциалов» и рекомендовали ее как наиболее удобную для практического использования.

В работе³⁴ была предложена другая современная шкала ЭО, отражающая свойства внешних валентных электронов изолированных атомов. Авторы статьи³⁴ определили ЭО,

как средний ядерный потенциал последнего валентного электрона

$$\chi = \frac{Z^*}{\langle r \rangle_{nl}}.$$

Здесь $\langle r \rangle_{nl}$ — средний радиус, являющийся специфической мерой расстояния от валентного электрона до ядра (усреднение проводилось не только по значениям орбитального радиуса, но и по всевозможным эффектам ядерного остова), Z^* — заряд ядра, действующий на валентный электрон, удаленный на расстояние $\langle r \rangle_{nl}$ от ядра, и, строго говоря, не совпадающий с зарядом ядра по Слэтеру. Введенная авторами работы³⁴ шкала ЭО свободных атомов коррелирует со шкалой Малликена.

Основой для создания первой неэмпирической шкалы в рамках квантово-механического метода FSGO (Floating Spherical Gaussian orbital)³⁵ послужила зависимость

$$\chi_A - \chi_B = k(f_{AB} - 0.5),$$

где k — масштабный множитель, f_{AB} — орбитальный множитель, определяемый расстояниями от атомов А и В до центра орбитали связи (r_A и r_B соответственно)

$$f_{AB} = \frac{r_A}{r_A + r_B},$$

разность $f_{AB} - 0.5$ — мера различия в силе притяжения электронов атомами.

Следует отметить, что неэмпирический метод FSGO дает разумные и надежные значения ЭО, коррелирующие со значениями на шкале Полинга, однако при этом требуются большие объемы вычислений.

Очень близок к FSGO метод оценки ЭО в терминах электронной плотности:³⁶ полученная на его основе шкала учитывает топологические свойства плотности электронного распределения в молекуле. В рамках этого метода рассматриваются системы Н–Х (где Х — атом или группа атомов) с расстояниями r_H и r_X до критической точки связи (КТС). Эквивалентом ЭО атома Х может служить параметр F_X :

$$F_X = \frac{r_H}{n_X \rho(r_i) r_{HX}},$$

где n_X — число валентных электронов, отданных атомом Х молекуле НХ, $\rho(r_i)$ — электронная плотность в КТС. Если привести значения F_X к шкале с граничными значениями $\chi(\text{Li}) = 1.0$ и $\chi(\text{F}) = 4.0$, то χ_X можно найти по уравнению

$$\chi_X = 1.938 F_X^{-0.2502}.$$

Полученные таким образом значения коррелируют как с величинами, найденными Полингом, так и с χ_{FSGO} .

Отметим, что в системах, аналогичных Н–Х, электроотрицательность атома Х выражается через изменение длины связи Н–Х при ионизации.³⁷ Марриотт с соавт.,³⁸ рассматривая производные НХ, показал, что в качестве простой меры электроотрицательности Х можно использовать зарядовую плотность на атоме водорода, получаемую в рамках расчетов *ab initio*.

Работа Оллреда и Рохова³⁹ положила начало целому направлению развития «геометрических» методов расчета ЭО. Они впервые представили ЭО в виде силы взаимодействия незранированного атомного ядра и валентного электрона, находящегося на расстоянии ковалентного радиуса R

$$\chi = 0.36 \frac{Z_{\text{ef}}}{R^2} + 0.74.$$

Величину Z_{ef} определяют по правилу Слэтера. Числовые коэффициенты приводят χ к масштабу шкалы Полинга.

Очевидно, что способ описания ЭО как «силы» в наибольшей степени соответствует ее первоначальному определению, данному Полингом, да и сопоставление значений, найденных Оллредом и Роховым, со значениями других систем демонстрирует высокое качество их подхода.^{8,9} Система ЭО Оллреда–Рохова — одна из наиболее известных и часто употребляемых. Аллен, например, выделяет ее, наряду с системой Полинга, как наиболее обоснованную и приемлемую в настоящее время.³ Использование в уравнении Оллреда–Рохова экспериментальных значений Z_{ef} , полученных на основе данных рентгеноструктурного анализа, позволяет предложить шкалу ЭО,⁴⁰ согласующуюся со шкалой Полинга.

«Силовой» подход к определению ЭО впоследствии был развит во многих работах.^{8,41,42} Бойд и Маркус⁴³ предложили теоретический метод расчета ЭО, основанный на неэмпирической электростатической модели, согласно которой между эффективным ядерным зарядом и электронами, находящимися на определенном расстоянии r от ядра, действуют электростатические силы, определяющие χ ,

$$\chi = cNr^{-2} \left[1 - \int_0^r D(r)dr \right],$$

где c — нормирующий коэффициент, приводящий ЭО к масштабу шкалы Полинга, N — атомный номер, $D(r)$ — функция радиальной плотности. Применение волновой функции Хартри–Фока позволило авторам получить ЭО, хорошо коррелирующие со значениями эмпирических шкал.⁹

Действующая на электрон сила (соответственно и ЭО) может быть также определена⁴² в рамках обратной квадратичной зависимости от радиуса R с использованием значения потенциала ионизации валентного электрона I и эффективного главного квантового числа n^*

$$\chi = 0.241 \frac{n^*(I/R)^{1/2}}{r^2} + 0.775$$

(R — константа Ридберга).

«Геометрическая» система Сандерсона,^{44–54} основанная на обратной кубической зависимости, связывает ЭО атома с его объемной электронной плотностью (ЭП), определяемой атомным номером N и ковалентным радиусом R

$$\text{ЭП} = \frac{3N}{4\pi R^3}.$$

В качестве меры ЭО Сандерсон предлагает использовать безразмерную величину, названную им «отношением стабильности» (ОС). Она получается при делении ЭП атома на ЭП инертного газа данного периода (значение R последнего интерполируется). Определенные таким образом значения ОС, характеризующие, по мнению Бацанова,⁸ не изолированные атомы (как полагал сам Сандерсон), а атомы в молекулах, образуют собственную шкалу электроотрицательности (ОС), которая может быть приведена к масштабу шкалы Полинга по следующему уравнению:^{8,9}

$$\chi_P = (0.21\text{ОС} + 0.77)^2.$$

Значения ОС хорошо коррелируют с экспериментальными данными.⁹

Известно более 20 различных «геометрических» систем ЭО.⁵⁵ Считается, что повышение точности таких систем связано с увеличением показателя степени n в уравнении (3). Бацанов,⁸ однако, отмечает, что точность повышается и с увеличением свободного члена b . Увеличение обусловлено симбатным возрастанием различия в размерностях термодинамических и геометрических ЭО.

Чтобы свести к минимуму это различие, Бацанов предложил новую геометрическую систему ЭО. Взяв за основу формулу Коттрела–Саттона

$$\chi = 0.5 \left(\frac{Z}{R} \right)^{1/2} + 0.2$$

(одна из самых ранних геометрических систем), он привел следующее соотношение, максимально приближающее получаемые значения χ к масштабу шкалы Полинга:

$$\chi = \alpha \left(\frac{Z^*}{R} \right)^{1/2},$$

где α — корректировочный множитель

$$\alpha = \frac{1 + 0.1n}{1 + 0.01(n^*)^3},$$

n — номер группы элемента в периодической системе.

Модифицируя данное уравнение, можно рассчитывать ЭО атомов в кристаллическом состоянии, необходимые для интерпретации природы связей в бинарных и комплексных соединениях.

Как отмечалось выше, известно несколько десятков шкал ЭО, базирующихся на различных свойствах атомов и молекул, которые не всегда совпадают. Как правило, каждая шкала удовлетворительно коррелирует с некоторыми другими шкалами ЭО. Это, по-видимому, отражает единство их природы, несмотря на то что значения ЭО, предложенные разными авторами, могут различаться как по размерности, так и по методологии определения, и даже по приписываемому им физическому смыслу.

Отметим, что критерии истинности того или иного подхода к определению ЭО отсутствуют, что, пожалуй, является основной проблемой концепции ЭО. Поэтому корректность любой новой системы ЭО авторы проверяют, сопоставляя ее с уже имеющимися шкалами. Достичь необходимого соответствия удается далеко не со всеми шкалами, и авторам приходится, как правило, довольствоваться более или менее приемлемым воспроизведением их части.

Действительно, какую физическую (или химическую) характеристику или свойство считать наиболее адекватным выражением χ ? Чем измерять ЭО? Какова ее размерность? Чтобы ответить на эти вопросы, необходимо понять, что же такое ЭО? Как ни парадоксально, несмотря на более чем солидный с научной точки зрения возраст концепции ЭО, дискуссия на тему «что есть ЭО» не закончена и в настоящее время. Большинство авторов склонно принимать оригинальную трактовку Полинга: «ЭО — это сила, с которой атом в молекуле притягивает электроны». Однако современное содержание этого понятия много шире. Поскольку ЭО — это, безусловно, индивидуальная атомарная характеристика, то естественно возникает вопрос, какое индивидуальное свойство атома определяет его способность притягивать электроны в молекуле? И, наконец, является ли это свойство аддитивным и в какой мере? Очевидно, это свойство должно быть присуще индивидуальному свободному атому (большинство подходов базируются именно на этом представлении), но в то же время оно должно сохраняться или изменяться пропорционально исходной величине при образовании связей. Надо сказать, что на большинство этих вопросов не получено точного однозначного ответа и по сей день.

II. Электроотрицательность групп

Развитие концепции ЭО неизбежно привело к появлению представления об ЭО группы (заместителя).

В 1951 г. Сандерсон выдвинул постулат, согласно которому ЭО молекулы равняется ЭО любого атома в ней и предложил способ усреднения значений ЭО на основе их среднего геометрического.⁹ Принцип полного выравнивания ЭО Сандерсона положил начало целому направлению развития концепции ЭО и позволил на основе атомарных χ рассчитывать ЭО групп и заместителей.

Если ЭО является характеристикой не только атома, но и группы, правомерен вопрос о количественном определении групповой ЭО. Последняя в соответствии с классическим определением Полинга представляет собой силу, с которой группа притягивает валентные электроны в молекуле.

Впервые ЭО групп атомов были рассчитаны Притчардом и Скиннером³⁰ при рассмотрении термодинамических характеристик реакций диспропорционирования производных ртути.

Позднее Финеманн⁵⁶ модифицировал классический метод Полинга для получения ЭО углеводородных радикалов

$$\Delta E = E(AR) - \frac{1}{2} [E(AA) + E(RR)],$$

где А — атом, R — радикал. За стандарт была принята величина $\chi_{\text{Me}} = \chi_{\text{C}}$.

Впоследствии данный термодинамический подход развивался и часто применялся на практике. Результаты анализа термодинамических параметров различных реакций и экспериментальные данные об энергиях связей подробно описаны в монографии⁸.

При использовании метода Полинга часто учитывают результаты других физико-химических исследований. Так, авторы работ^{57, 58} использовали уравнение

$$D(AB) = [D(AA)D(BB)]^{1/2} + k|\chi_A - \chi_B|^2,$$

где силовая постоянная k оптимизируется по значениям χ_B , полученным из параметров спектров ЯМР. Известны примеры аналогичного использования констант гидролиза,⁵⁹ основности, потенциалов окисления и пр.¹⁵

1. Определение электроотрицательности по корреляциям с физическими свойствами

Концепция ЭО непосредственно связана с представлениями об энергиях связей. В свою очередь, энергия химических связей обуславливает многие физические характеристики соединений, например спектральные. Таким образом, многочисленные корреляции ЭО с различными спектральными параметрами, часто используемые для нахождения новых значений χ , имеют физическое обоснование.

Авторы работ^{8, 15} отмечают, что наиболее целесообразно использовать силовые постоянные связей, которые определяются лишь энергией взаимодействия атомов. Впервые такое соотношение было установлено Горди,⁶⁰ который выразил силовую постоянную k как функцию, пропорциональную произведению ЭО атомов, участвующих в связи. Кроме того, силовая постоянная k_{AB} связи А—В, как и в методе Полинга, может быть выражена через соответствующие значения для однородных связей k_{AA} и k_{BB} и разность ЭО атомов А и В⁶¹

$$k_{AB} = (k_{AA}k_{BB})^{1/2} + (\chi_A - \chi_B)^2.$$

Однако значения силовых постоянных малодоступны, поэтому наибольшее распространение получили корреляции, связывающие ЭО с частотами колебаний атомов.

Еще в 1954 г. Белл с соавт.⁶² нашел линейную связь между частотой колебания связи Р=О в соединениях АВСР(О) и суммой ЭО групп А, В, С. Впоследствии этот подход был распространен⁶³ на карбонильные производные АВС=О.^{64, 65}

Широко известны соотношения, связывающие частоты колебаний функциональной группы не только с ЭО заместителей, но и с ЭО соединенного с ней атома. Так, было показано,⁶⁶ что в соединениях $\text{CH}_2=\text{CHX}$ имеется линейная зависимость между частотами неплоских деформационных колебаний CH_2 -групп и ЭО атомов X по Полингу. Для валентных колебаний $\nu(\text{H}-\text{Hal})$ характерна такая же зависимость от ЭО атома Hal.

Впоследствии аналогичные зависимости были выявлены не только для соединений HR ,^{67, 68} но и для метильных производных CH_3X .⁶⁹ Получены также корреляции, связывающие ЭО с частотами колебаний групп OH ,⁷⁰ CN , CH и др.¹⁵ Как показано в работе⁷¹, частоты колебаний фрагмента $-\text{CH}_2-$ в молекулах $\text{A}-\text{CH}_2-\text{B}$ прямо связаны с суммой электроотрицательностей А и В. В то же время для этих систем найдена зависимость ν от χ^2 (см.⁷²). Подобные соотношения отмечались и в ряде других работ (см., например, монографию¹⁵ и цитируемую в ней литературу). Для частот колебаний связей $\text{C}-\text{Si}$ в производных силана были установлены зависимости ν от $\chi^{1/2}$ (см.⁷³). Верещагин¹⁵ отмечает, что корреляции параметров колебательных спектров с ЭО могут быть распространены на сколь угодно сложные соединения.

Большое число работ посвящено изучению закономерностей, связывающих ЭО атомов и групп с данными ЯМР-спектроскопии. Для вычисления неизвестных χ используются константы спин-спинового взаимодействия, особенно для олефиновых производных.^{74, 75} Найдены многочисленные линейные соотношения, связывающие ЭО с вицинальными константами.¹⁵ В качестве характеристики ЭО рассматриваются также и величины химических сдвигов протонов. Например, для производных монозамещенного этана EtX установлено⁷⁶ соотношение между разностью сдвигов протонов метиленовой и метильной групп и ЭО заместителя X

$$\chi = 1.71 + 0.02315[\delta(\text{CH}_3) - \delta(\text{CH}_2)].$$

В работах Инамото с сотр.^{77, 78} показано, что химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C некоторых алифатических (EtX) и ароматических (PhX) производных отражают влияние ЭО соответствующего заместителя X. При этом для объяснения экспериментальных данных ЯМР был предложен новый «индуктивный» параметр заместителей, вычисляемый по формуле, схожей с уравнением Горди (4),

$$i = \frac{Z_{\text{ef}} + 1}{n_{\text{ef}}}.$$

Соотношения, описывающие влияние ЭО заместителя на экранирование ядер и по сей день широко используются в спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H (см.⁷⁹), ^{13}C (см.^{80–82}), ^{19}F (см.^{83, 84}), ^{31}P (см.⁸⁵), ^{119}Sn (см.^{15, 86}) и др.

Известны корреляции ЭО со смещениями максимумов поглощения соединений в УФ-спектрах, частотами в спектрах ЯКР ^{35}Cl и другими физико-химическими параметрами.¹⁵

2. Теоретические подходы к количественной оценке групповых электроотрицательностей

Несомненно, изложенные выше экспериментальные методы сыграли и продолжают играть важную роль в количественной оценке групповых ЭО. В то же время очевидно и закономерно, что в теоретическом плане из всего разнообразия подходов к решению этой проблемы наибольший интерес представляют способы расчета ЭО групп с использованием значений ЭО составляющих их атомов.

Большинство работ в этой области можно отнести к двум основным направлениям. Первое отождествляет донорно-акцепторные свойства заместителя с природой его центрального атома (ЦА). Таким образом, задача определения груп-

повой ЭО (χ_g) сводится к нахождению некоторого значения ЭО первого (центрального) атома группы, модифицированного в зависимости от окружения

$$\chi_g = \chi(\text{ЦА}) + \delta\chi(\text{ЦА}).$$

Так, в методе Горди²² при переходе от расчета ЭО атомов к вычислению ЭО групп число валентных электронов (n) в уравнении (5) заменяют на эффективную величину n^* , отражающую «электронную атмосферу» первого атома. Последняя вычисляется исходя из значения ЭО первого атома и ряда независимых параметров, вводимых различными авторами достаточно произвольно.^{87,88} Соответствующее уравнение имеет вид

$$\chi = a \frac{n^* + 1}{R} + b.$$

Аналогичный «геометрический» подход к определению ЭО центрального атома как меры ЭО группы реализуется в методе «ковалентных потенциалов» (U_X) Луо–Бенсона^{31,88–92}

$$U_X = \frac{n_X}{R_X}.$$

где n_X — число валентных электронов центрального атома, R_X — его ковалентный радиус.

Принципиальное отличие данного метода от других заключается в том, что в качестве переменной величины рассматривается ковалентный радиус центрального атома (R_X). Поскольку эта экспериментально определяемая физическая величина характеризует размер атома в «ковалентной» молекуле, т.е. атома в энергетически оптимальном валентном, а не свободном состоянии, то можно полагать, что вычисленные значения U_X достоверны. Данное предположение подтверждается хорошей корреляцией U_X с результатами других авторов.^{91–93}

Вклад окружения центрального атома в брутто-ЭО группы в рамках некоторых подходов вычисляется на основе некоего подобия аддитивной схемы, не имеющей, правда, строгого физического и математического обоснования. Так, для расчета ЭО группы AX_m предложено использовать уравнение⁹⁴

$$\chi(AX_m) = \chi(A) + \frac{m}{6} [\chi(X) - \chi(A)].$$

Если заместители при А различны, использовались близкие соотношения. Например, ЭО для группы $CX^1X^2X^3$ (см.^{64,65}) вычислялось по уравнению

$$\chi(CX^1X^2X^3) = 0.5\chi(C) \sum \frac{\chi^2(X)}{12\chi(H)}.$$

Другое направление, развитое в работах Сандерсона,^{44–54} базируется на постулированном им принципе выравнивания электроотрицательностей. Такой подход рассматривает групповую ЭО как функцию усреднения ЭО всех атомов, составляющих заместитель. Кроме функции среднего геометрического, предложенной самим Сандерсоном,^{95,96} в этом качестве рассмотрены функции среднего арифметического,^{8,15} среднего гармонического⁹⁷ и др.⁹⁸

Все названные теоретические методы определения групповых ЭО объединяет представление об изменении ЭО свободного атома при образовании им ковалентной связи. Таким образом, «связанному» атому приписывается некоторое значение внутренней выравненной *in situ* электроотрицательности, которая должна определяться в том числе и его окружением. В свою очередь, *in situ* ЭО атомов обуславливают донорно-акцепторные свойства самой группы.

Логическое развитие всей теории ЭО заключалось в том, что сначала каждому атому приписывалось его собственное и единственное значение ЭО, как это было сделано в оригинальной работе Полинга, затем были введены ЭО атомов в различных валентных состояниях, и, наконец, возникало представление об *in situ* ЭО связанного атома, зависящей от его окружения, т.е. от состояния атома в молекуле.

Следовательно, любая попытка обозначить связь между «свободной» ЭО и ЭО *in situ* затрагивает основную проблему в химии — что есть атом в молекуле? В практическом плане рассмотрение ЭО химических групп и атомов в них приводит к необходимости учета распределения электронной плотности.

III. Концепция «орбитальных» электроотрицательностей и принцип выравнивания

Как было отмечено выше, определение ЭО, данное Малликоном,¹¹ предполагает зависимость ЭО от валентного состояния атома, что позволило отказаться от идеи существования единственного значения ЭО для каждого атома независимо от его гибридизации. При этом возникает необходимость учета орбитали, на которой находится валентный электрон.

Исследуя данный вопрос, Хинзе и Джаффе^{99–101} ввели понятие «орбитальной» ЭО и разработали полуэмпирический метод расчета потенциала ионизации (I_v) и сродства к электрону (F_v) для любого валентного состояния v . Это позволило находить ЭО по методу Малликена с учетом соответствующих валентных состояний атомов

$$\chi_M = \frac{I_v + F_v}{2}. \quad (6)$$

Вычисленные значения оказались линейно связанными со значениями, определенными по методу Полинга.

Следует отметить, что квантово-механические расчеты используются при вычислении орбитальных ЭО чистых s -, p - и d -состояний. Затем для получения ЭО атома их суммируют в соответствии со степенью гибридизации атома¹⁵

$$\chi = n_s\chi_s + n_p\chi_p + n_d\chi_d + \dots$$

Орбитальные ЭО (χ_l) могут быть выражены¹⁰² также через радиус валентной оболочки и квантовое число l

$$\chi_l = \frac{l}{R}.$$

Если χ_1, χ_2, χ_3 — ЭО соответственно s -, p - и d -орбиталей, то атомарная ЭО выражается следующим образом:

$$\chi_a = 0.43 \sum \chi_l + 0.24.$$

Предложено также вычислять орбитальные ЭО по методу Малликена с помощью модифицированного уравнения (6)^{103–107}

$$a = \frac{I_v + F_v}{2} = \frac{I_0 + P_0 + P^+ + P^-}{2},$$

где I_0 и P_0 — соответственно потенциал ионизации свободного атома и энергия перехода свободного атома в данное валентное состояние, P^+ и P^- — энергии промотирования катиона и аниона, образованных из атома в валентном состоянии v .

Следует особо отметить работу Ичковского и Магрейва,¹⁰⁸ которая в значительной степени определила дальнейшее развитие представлений об орбитальной ЭО. В

1961 г. эти авторы впервые представили энергию изолированного атома (E) как функцию заполнения электронной оболочки

$$E(\delta) = E_0 + a\delta + b\delta^2 + c\delta^3 + d\delta^4, \quad (7)$$

где E_0 — энергия ионизированного остова, δ — парциальный заряд атома, a, b, c, d — эмпирические коэффициенты, зависящие от природы атома и его валентного состояния.

По мнению самих авторов, в уравнении (7) достаточно ограничиться слагаемыми второго порядка (по крайней мере для s - и p -элементов)

$$E(\delta) = E_0 + a\delta + b\delta^2. \quad (8)$$

Если принять $E_0 = 0$, а $E(1) = I$ и $E(2) = I + F$, то получатся значения a и b , выраженные в малликовских терминах

$$a = \frac{3I - F}{2}, \quad b = \frac{F - I}{2}.$$

Ичковский и Магрейв рассматривали $E(\delta)$ как непрерывную и дифференцируемую функцию от δ и отождествляли ЭО изолированного атома с первой производной энергии по числу заполнения валентных орбиталей

$$\chi = \frac{dE}{d\delta}. \quad (9)$$

В таком представлении ЭО атома может быть выражена как линейная функция δ

$$\chi(\delta) = a + 2b\delta. \quad (10)$$

Впоследствии предлагалось использовать более строгое трехчленное уравнение¹⁰⁹

$$\chi(\delta) = a + b\delta + c\delta^2$$

с эмпирическими коэффициентами, заметно отличающимися от таковых в уравнении (10) (при этом вклад квадратичного члена относительно мал). Тем не менее наиболее широкое распространение и известность получило именно линейное соотношение (10). Подставив в него параметры a и b , выраженные в малликовских формах, можно получить следующие выражения для ЭО катиона, нейтрального атома и аниона соответственно:

$$\chi(0) = \frac{3I - F}{2}, \quad \chi(1) = \frac{I + F}{2}, \quad \chi(2) = \frac{3F - I}{2}.$$

С одной стороны, совпадение уравнения для ЭО нейтрального атома $\chi(1)$ с выражением Маллика послужило, по мнению Ичковского и Магрейва, подтверждением правильности их подхода. С другой стороны, как отметил Мюллер,⁹ такие результаты дали дополнительное теоретическое обоснование самой шкале Маллика, что, возможно, делает ее лучшей среди прочих.

Следует отметить, что Ичковский и Магрейв не первыми связали *in situ* ЭО атома с его парциальным зарядом δ . Еще в 1951 г. Сандерсон⁹⁵ предложил, исходя из принципа полного выравнивания электронной плотности, простую схему вычисления δ . При этом *in situ* χ рассчитывалась как среднее геометрическое.

Тем не менее именно уравнения (9) и (10) стали «отправной» точкой дальнейшего развития теории и методов вычисления ЭО.

Хинзе, Уайтхед и Джаффе¹¹⁰ разработали представления об орбитальных ЭО и отождествили донорно-акцепторные свойства изолированного атома с ЭО его валентной орбитали. Взяв за основу определение Ичковского и Магрейва, выразивших ЭО изолированного атома через потенциал, действующий на валентную орбиталь (уравнение (9)),

авторы предложили использовать аналогичное соотношение для орбитальной ЭО (χ_{aj}):

$$\chi_{aj} = \frac{\partial E_a}{\partial n_j}, \quad (11)$$

где E_a — энергия атомной орбитали j , n_j — ее заселенность.

Далее, предположив непрерывность и дифференцируемость функции $E_a(n)$ и ограничившись ее квадратичной зависимостью от n , они получили линейное уравнение, связывающее ЭО орбитали с ее заселенностью

$$\chi_{aj} = a_a + 2b_a n_{aj}. \quad (12)$$

Это уравнение аналогично уравнению (10). Параметры a_a и b_a по данным работы¹¹¹ могут, как и в уравнении (10), быть выражены через потенциал ионизации и сродство к электрону, но в данном случае не атома, а соответствующей орбитали j . Кроме того, Уайтхед показал, что параметры a_a и b_a можно определить, используя параметры заселенности всех валентных орбиталей атома, кроме j .

Как отмечалось выше, уравнения (10) и (11) отождествляют ЭО (соответственно изолированного атома и орбитальную) с потенциалом, который *a priori* обладает свойством выравнивания. Это обстоятельство закономерно привело создателей теории орбитальных ЭО к идее о их выравнивании. В соответствии с предположением Меека,¹⁰⁵ при образовании связи А–В орбитальные ЭО атомов А и В выравниваются

$$\frac{\partial E_A}{\partial n_A} = \frac{\partial E_B}{\partial n_B},$$

следовательно, равными становятся и функции зарядов на каждом из этих атомов

$$a_A + 2b_A n_{Aj} = a_B + 2b_B n_{Bj}.$$

Таким образом, с учетом того, что в образовании связи участвуют два электрона, т.е. $n_{Aj} + n_{Bj} = 2$, полученное уравнение может быть использовано для установления распределения зарядов. На основе изложенного выше был разработан¹¹⁰ итеративный метод расчета ЭО для галогеналкильных групп, с помощью которого удалось рассчитать значения некоторых групповых χ .

Впоследствии Хьюи^{112,113} предложил простую схему определения ЭО групп, базирующуюся на уравнении (10) Ичковского–Магрейва, но при этом оперирующую значениями a_A и b_A , взятыми из работ Хинзе, Уайтхеда и Джаффе. Автор, опираясь на работы Сандерсона, постулировал равенство ЭО группы и составляющих ее атомов. Таким образом, для заместителя AB_n было получено:

$$\begin{aligned} \chi_{AB_n} &= \chi_A = \chi_{B_1} = \dots = \chi_{B_n} = a_A + 2b_A \delta_A = \\ &= a_B + 2b_B \delta_{B_1} = \dots = a_B + 2b_B \delta_{B_n}. \end{aligned}$$

Решив данные уравнения, можно получить, как и в методе Хинзе, Уайтхеда и Джаффе, заряды и групповые ЭО. При этом решения могут быть найдены для нейтральной группы, катиона и аниона (при условии что $\delta_g = \sum \delta$ соответственно равны 0, +1, –1). Применив свой подход, Хьюи рассчитал ЭО почти ста заместителей, и, что не менее важно, проанализировал смысл коэффициентов в уравнении, связывающем ЭО группы (атома) с зарядом, и отождествил a_A с собственным значением ЭО атома, а b_A с чувствительностью ЭО к изменению заряда.

Аналогичный подход, в основе которого лежит предположение о равенстве a_A и b_A , т.е. $\chi_a = a_a + b_a \delta_a = a_a(1 + \delta_a)$ и принцип полного выравнивания ЭО, позволил получить следующее выражение для групповой ЭО:⁹

$$\chi = (N + \delta_g) / \sum_1^N \frac{n_i}{\chi_{a_i}}, \quad (13)$$

где N — общее число атомов, $N = \sum n_i$; n_i — число атомов в группе, χ_i — ЭО i -го атома в шкале Полинга до образования молекулы.

Впоследствии Мюллей¹¹⁴ установил другое соотношение между коэффициентами a_a и b_a , а именно $b_a = 1.5a_a$, и выразил *in situ* орбитальную ЭО следующим образом:

$$\chi_{a_j} = a_a(1 + 1.5 \sum \sigma_a). \quad (14)$$

При этом ЭО химической группы АВ определяется как ЭО ее центрального атома, на котором аккумулируется эффективный заряд $\delta_j \ll 0$ за счет орбитали j , обеспечивающей связь центрального атома с остатком молекулы. При условии сохранения электронейтральности $\delta_A + \delta_B = 0$ и выравнивания орбитальных ЭО $\chi_A = \chi_B$, можно получить выражение для расчета групповых ЭО, аналогичное уравнению (13):³

$$\chi_g = \frac{N + 1.5\sigma_g}{\sum_1^N n_i / \chi_i}.$$

Групповые ЭО, полученные в рамках данного метода, учитывающего гибридизацию валентной орбитали и эффективный заряд на группе, имеют разумные значения.

Впоследствии данный подход был усовершенствован: в уравнение (14) было добавлено слагаемое, учитывающее межатомное электронное отталкивание валентных орбиталей^{115, 116}

$$\chi_{a_j} = a_{a_j}(1 + 0.5 \sum \delta_{a_i} + 1.5 \sum \delta_{a_i}).$$

Таким образом, представление об орбитальных ЭО стало основой современной концепции ЭО, с помощью которой не только созданы новые легкодоступные методы расчета ЭО, но и в значительной степени проявилась ее физическая природа. Некоторые основные положения такой концепции ЭО в разное время подвергались серьезной критике;³ ставилась под сомнение сама правомерность отождествления ЭО только с орбиталями;⁹ в некоторых работах было показано, что идея использования орбиталей при обсуждении ЭО не всегда соответствует необходимости.¹¹⁷ Отмечалась также произвольность лежащего в основе теории орбитальных ЭО допущения о непрерывности и дифференцируемости зависимости энергии системы (атома, молекулы) от числа заполнения орбиталей валентными электронами — функции $E(q)$.⁶ Данное предположение, строго говоря, несправедливо для изолированного атома: в этом случае значения аргумента q могут быть только дискретными.

Слэйтер¹¹⁸ подчеркнул, что в фундаментальных уравнениях X_α -метода ССП нет ограничений, связанных с требованием целочисленности q , поскольку атомные и электронные системы подчиняются статистике Ферми, для которой характерны дробные числа заполнения энергетических уровней. При этом он обосновал разложение функции $E(q)$ в ряд

$$E(q) = E(0) + \left(\frac{\partial E}{\partial q}\right)q + \frac{1}{2!} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q^2}\right)q^2 + \frac{1}{3!} - \left(\frac{\partial^3 E}{\partial q^3}\right)q^3 + \dots \quad (15)$$

Уравнение (15) аналогично эмпирическому уравнению Ичковского — Магрейва (7). Сравнение показывает соответствие коэффициентов a и b в уравнении Ичковского — Магрейва первой и второй производным энергии по числу заполнения в формуле Слэйтера.

Клопман^{119–121} также показал, что можно разложить энергию в ряд, аналогичный ряду уравнения (7). В рамках теории атомных спектров он выразил энергию свободного атома уравнением

$$E_a = \sum_i B_a^i + \frac{1}{2} \sum_{ij} A_a^+ \delta_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ij} A_a^- (1 - \delta_{ij}), \quad (16)$$

где B_a^i — энергия i -го электрона на атомной спин-орбитали в электронной оболочке с квантовым числом l , A_a^+ и A_a^- — энергии взаимодействия электронов с одинаковыми и противоположными спинами соответственно, δ_{ij} — параметр Кронекера.

Если электроны находятся на одной орбитали, $A_a^+ = A_a^- = A_a$, уравнение (16) приобретает вид

$$E_{a_j} = n_{a_j} B_a^i + \frac{1}{2} n_{a_j} (n_{a_j} - 1) A_a. \quad (17)$$

Обозначив $a_a = B_a^i - A_a/2$, $2b_a = A_a/2$, получим из уравнения (17) выражение для ЭО

$$\chi_{a_i} = \frac{\partial E_{a_j}}{\partial n_{a_j}} = B_a^i - \frac{A_a}{2} + \frac{A_a}{2} n_{a_j},$$

которое полностью соответствует формуле (12) Хинзе — Джаффе.

Позже Мюллей¹¹⁴ показал, что соотношение между параметрами Клопмана B_a^i и A_a линейное. Это позволило ему выразить орбитальную ЭО, используя лишь один из параметров

$$\chi_{a_j} = A_a(0.5 + 0.15Ns_j).$$

Здесь N — число валентных электронов, s_j — доля s -характера орбитали j .

Из этого выражения автор получил формулу, по которой был определен ряд значений ЭО в масштабе шкалы Полинга

$$\chi_{a_j}^0 = 1.67 \frac{G_j Z_{\text{ef}}^2}{n_{\text{ef}}^2} + 041,$$

где G_j — функция, линейно зависящая от p -характера орбитали j , Z_{ef} и n_{ef} — эффективный заряд ядра и эффективное главное квантовое число по Слэйтеру.

Кроме того, следует отметить, что Клопман в рамках своего подхода подтвердил справедливость принципа выравнивания для орбитальных ЭО, описав их не только в атомарных, но и в молекулярных терминах¹²²

$$\frac{\partial E_m}{\partial n_j^i} = \frac{\partial E_m}{\partial n_k^i},$$

где E_m — энергия молекулы, n_j^i — электронная плотность орбитали j , соответствующая i -му электрону, n_k^i — электронная плотность орбитали k , соответствующая i -му электрону.

Таким образом, Клопман пришел к выводу об эквипотенциальности всех орбиталей в молекуле и даже предложил термин «молекулярная орбитальная ЭО».

Принцип полного выравнивания, ставший неотъемлемой частью концепции орбитальных ЭО, был подвергнут разно-сторонней критике.^{3, 9, 15} Одним из его основных недостатков считается невозможность дифференцированного определения ЭО изомерных групп, хотя их донорно-акцепторные свойства, безусловно, должны различаться. Некоторые авторы отмечают, что принцип выравнивания, обладая несомненной простотой, не отражает ряда фундаментальных химических представлений, например резонансный и электростатический эффекты.^{15, 112, 113, 123, 124} Существует также мнение, что в условиях смещения электронной плотности принцип полного выравнивания не работает вовсе, поскольку возникающий при этом электростатический потенциал тормозит дальнейшее смещение электронной плотности и в лучшем случае можно говорить лишь о частичном выравнивании ЭО.

Так, Притчард¹²³ полагал, что реальное различие в электроотрицательностях связанных атомов, с учетом перекрытия их орбиталей, достигает ~10% от первоначальной разницы $\Delta\chi$. Впоследствии были введены квантовые поправки на это перекрытие,¹⁵ что позволило произвести аддитивный расчет электронного распределения в ряду производных фторметана.

Хьюи,¹²⁵ модифицируя свой метод определения ЭО, предположил 80%-ное выравнивание электронной плотности и ввел в расчеты соответствующий коэффициент, равный 0.8.

Метод неполного выравнивания ЭО был развит также в работах^{126,127}, основанных на электростатической модели, предполагавшей разложение энергии в степенной ряд. Авторы умножали атомные заряды, полученные минимизацией полной энергии, на произвольную постоянную, которая учитывает потенциал, возникающий при сдвиге электронов а также влияние удаленных атомов. Итерационная процедура расчета ЭО проводилась до постоянства их значений, которые были названы «остаточными» ЭО. Строгое определение таких ЭО оказалось возможным лишь при условии отмены ограничения зависимости E от q квадратичным членом.¹²⁸

Таким образом, концепция орбитальных ЭО, безусловно, способствовала развитию и пониманию проблемы ЭО в целом, позволив теоретически обосновать и увязать воедино многие общие представления и постулаты (например, определение ЭО Малликена, принцип выравнивания ЭО Сандерсона, зависимость ЭО от валентного состояния атома, зависимость энергии атома от заряда и т.д.). Вместе с тем нельзя не отметить и целый ряд оставшихся открытыми для дискуссии важных вопросов, таких как возможность непрерывного разложения E по q для изолированного атома, правомерность полного выравнивания ЭО и конкретный алгоритм выравнивания (среднее геометрическое, арифметическое и пр.), физический смысл *in situ* ЭО атома в молекуле и некоторые другие, не нашедшие пока достаточно строгого обоснования.

Многие из этих вопросов были решены в рамках недавно появившейся и чрезвычайно динамично развивающейся теории функционала плотности (ТФП), которая позволила дать современную интерпретацию многим фактам, имевшим недостаточно строгое обоснование и трактовку.

IV. Электроотрицательность и теория функционала плотности

Любое свойство, характеризующее состояние молекулы, является функцией параметров, в значениях которых проявляется индивидуальность данного соединения. Теория функционала плотности рассматривает молекулу как набор ядер и электронов. В качестве параметров используют число электронов N и энергию взаимодействия ядерного остова с i -м электроном $v(r)$ в какой-либо точке молекулярной системы (ее ядерный потенциал)¹²⁹

$$v(r) = \sum_n \frac{Z_n}{r_{n_i}},$$

где n — индекс ядра, Z_n — заряд ядра, r_{n_i} — расстояние от ядра n до i -го электрона.

Если $N = \text{const}$, то энергия системы определяется как функционал $E[N, v(r)]$, а задача описания взаимодействия между ядрами и электронами заключается в нахождении аналитического выражения энергии E как функции независимых параметров N и $v(r)$.

В рамках ТФП, согласно теоремам Хюэнберга и Кона,¹²⁹ вводится функция распределения электронной плотности основного состояния $\rho(r)$, одновременно определяющая N и $v(r)$, и, следовательно, содержащая всю информацию о самой системе и ее энергии

$$E(N, v) = E(\rho) = \int \rho(r) v(r) dr + F(\rho).$$

Применяя вариационный принцип к функционалу $E_{el}(\rho(r))$ (E_{el} — электронная энергия системы), можно получить уравнение Эйлера, аналогичное уравнению Шредингера

$$v(r) + \frac{\delta F(\rho)}{\delta \rho(r)} = \mu,$$

где $F(\rho)$ — сумма электронной кинетической энергии и энергии электронного отталкивания, $\rho(r)$ — функционал электронной плотности, а μ — множитель Лагранжа, называемый электронным химическим потенциалом, который имеет единственное значение по всей системе и определяется как частная производная энергии E по числу электронов N при постоянном внешнем потенциале v :

$$\mu = \left(\frac{\partial E(r)}{\partial \rho(r)} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)}.$$

Таким образом, $\mu[N, v(r)]$ — глобальная характеристика, являющаяся, наряду с энергией, фундаментальным свойством основного состояния системы.

Развитие представлений как ТФП, так и всей современной концепции ЭО, в значительной степени обусловлены исследованиями Парра и Пирсона с соавт.^{130–136}

В работе¹³¹ Парр с соавторами сделал принципиально важное допущение об идентичности отрицательного значения химического потенциала и ЭО

$$\chi = -\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v. \quad (18)$$

Впоследствии Парр и Пирсон¹³² определили вторую производную энергии по числу электронов как абсолютную жесткость (η)

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right), \quad (19)$$

отражающую «сопротивление» химического потенциала μ (или электроотрицательности χ) изменению числа электронов

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial N} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right). \quad (20)$$

Соответственно мягкость системы определяется как величина, обратная жесткости

$$S = \frac{1}{2\eta}. \quad (21)$$

Предположив квадратичную зависимость энергии системы от числа электронов (в отсутствие перекрытия валентных орбиталей), электроотрицательность атома χ^0 и его жесткость η^0 можно выразить через потенциал ионизации I и сродство к электрону F

$$\chi^0 = \frac{I+F}{2}, \quad \eta^0 = \frac{I-F}{2}. \quad (22)$$

Таким образом, определение ЭО в рамках ТФП совпадает с представлениями Малликена об «абсолютной» ЭО, а параметр η , определяемый на основе уравнения (20), является¹³² «абсолютной» жесткостью.

1. Принцип жестких и мягких кислот и оснований

Понятия химической жесткости и мягкости были впервые введены при изучении свойств льюисовских кислот (акцепторов электронов) и оснований (доноров электронов). Пирсон^{133–135} разделил их на мягкие (легко поляризуемые) и жесткие (плохо поляризуемые). Он же сформулировал принцип «жестких и мягких кислот и оснований» (ЖМКО), согласно которому жесткие кислоты предпочтительно объединяются в комплексы (реагируют) с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями.^{133, 134} Данный принцип широко применяется в различных областях химии, однако количественная характеристика «жесткости» кислот и оснований долгое время отсутствовала.⁶

Определение жесткости η в рамках ТФП легко раскрывает физический смысл этого параметра. Согласно теореме Клопмана, потенциал ионизации I и сродство к электрону F могут быть выражены через энергии граничных орбиталей: верхней занятой (ВЗМО) и нижней вакантной (НВМО)^{134, 136, 137}

$$-E_{\text{ВЗМО}} = I, \quad -E_{\text{НВМО}} = F.$$

Таким образом, жесткость системы определяется разностью энергетических уровней

$$\eta = \frac{E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}}{2}. \quad (23)$$

Понятно, что «жесткая» молекула должна обладать большой энергетической щелью между НВМО и ВЗМО, а «мягкая» — малой, чем и объясняется различие их поляризуемостей.

Другим важным постулатом, выдвинутым Пирсоном,¹³⁸ является принцип максимальной жесткости, согласно которому система стремится приобрести наибольшую жесткость. Этот принцип, как и ЖМКО первоначально был основан на экспериментальных закономерностях и лишь затем получил математическое обоснование в рамках ТФП.^{136–140} Согласно выражению (22) величина η увеличивается с ростом потенциала ионизации и с уменьшением сродства к электрону. Таким образом, система стремится не отдавать свои электроны и не принимать чужие, т.е. быть стабильной.

Принцип максимальной жесткости Пирсона объединяет целый ряд известных эмпирических закономерностей, правил и понятий: принцип октета, постулированный Льюисом и Ленгмюром, правило 18-ти электронов, $(4n + 2)$ -правило ароматичности Хюккеля для органических систем и $(2n + 2)$ -правило Уэйда–Мингоса для неорганических систем, а также представления о наибольшей термодинамической стабильности молекулы в том случае, когда все ее связывающие орбитали полностью заняты, а разрыхляющие — вакантны.¹³⁷ Вообще в литературе утвердилось мнение, что химическая жесткость является количественной характеристикой стабильности электронных систем и может быть использована вместо общей энергии.^{141–151}

Наряду с химическим потенциалом (ЭО) и жесткостью в рамках ТФП был введен еще один параметр, играющий важную роль в современном изучении реакционной способности и селективности, — функция Фукуи $f(r)$, определенная Парром и Янгом¹⁵² (см. также^{148–153}),

$$f(r) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v(r)} \right)_N = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}.$$

Янг, Парр и Пуччи¹⁵⁴ установили, что большему значению функции Фукуи в точке молекулы r соответствует большая локальная реакционная способность. Значит $f(r)$ — важный индекс реакционной способности. Функция Фукуи — внутримолекулярная характеристика, она может служить для определения внутримолекулярных реакционных индек-

сов, в частности локальной жесткости и локальной мягкости $s(r)$. Последняя, определяется следующим образом:

$$s(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(r)} = f(r)S,$$

где S — глобальная мягкость (см. уравнение (21)), которая может быть вычислена через локальные мягкости $s(r)$

$$S = \int s(r) dr.$$

Очевидно, что локальные характеристики молекулы должны определять селективность реакций с ее участием.^{155–158} Так, при взаимодействии с жестким реагентом предпочтительным реакционным центром должен быть «локально жесткий» атом, а с мягким — «локально мягкий».

Таким образом, ТФП дает хорошее качественное обоснование принципу ЖМКО Пирсона и открывает возможности для количественной оценки соответствующих параметров.

2. Теория функционала плотности и принцип выравнивания электроотрицательности

Теория функционала плотности обосновывает не только непрерывность разложения энергии E в степенной ряд по заряду q , но также подтверждает справедливость полного выравнивания ЭО, которое вытекает из вариационного принципа для электронной плотности основного состояния.^{159, 160} Более того, ТФП отождествляет ЭО с химическим потенциалом μ , которому, как и любому другому потенциалу, по определению присуще свойство выравнивания.

Математический формализм принципа полного выравнивания ЭО, основанный на представлениях ТФП, стал базой для создания разнообразных подходов, позволяющих рассчитывать парциальные заряды на атомах,^{161–167} моделировать химическую связь,^{6, 168–170} интерпретировать реакционную способность различных соединений^{164, 171–176} и т.п. Мы рассмотрим подходы, касающиеся математической интерпретации принципа выравнивания ЭО и способов определения ЭО атомов и групп на ее основе.

Так, Парр и Бартолотти,¹⁷⁷ используя математический аппарат ТФП, обосновали не только предложенный Сандерсоном принцип полного выравнивания ЭО, но и его способ усреднения ЭО на основе среднего геометрического.

При описании связанного атома авторы рассмотрели его валентное состояние как основное, возмущенное окружением и предположили следующую схему образования молекулы.

Исходная гипотетическая молекула АВ, состоящая из атома А с параметрами $\mu_A^0, \rho_A^0, N_A^0, v_A^0$ и атома В с параметрами $\mu_B^0, \rho_B^0, N_B^0, v_B^0$ обладает собственными значениями $\mu_{AB}, \rho_{AB}, N_{AB} = N_A + N_B$ и $v_{AB} = v_A^0 + v_B^0$. До переноса заряда атомы А и В находятся в валентных состояниях A^* и B^* , характеризующихся параметрами μ_A^* и μ_B^* , ρ_A^* и ρ_B^* , N_A^0 и N_B^0 , v_A^* и v_B^* соответственно. После переноса заряда атомы А и В находятся в состояниях, которым соответствуют параметры μ_A, ρ_A, N_A и μ_B, ρ_B, N_B . При этом (согласно принципу полного выравнивания) для молекулы можно записать

$$\mu_{AB} = \mu_A + \mu_B,$$

$$\rho_{AB} = \rho_A + \rho_B,$$

$$N_{AB} = N_A + N_B = N_A^0 + N_B^0.$$

Таким образом, переносу заряда соответствует $\Delta N = N_A - N_A^0 = N_B - N_B^0$, что пропорционально $\mu_A^* - \mu_B^* = \mu_A^0 - \mu_B^0$. В этих условиях выравненная ЭО определяется как среднее геометрическое ЭО нейтральных атомов до переноса заряда

$$\mu_{AB}^2 = \mu_A^2 = \mu_B^2 = \mu_A^* \mu_B^* \simeq \mu_A^0 \mu_B^0.$$

Принимая во внимание, что химический потенциал μ отождествляется с ЭО, для молекулы АВ получаем

$$\chi_{AB} = (\chi_A \chi_B)^{1/2}.$$

В то же время согласно определениям, данным химическому потенциалу (ЭО) и абсолютной жесткости в рамках ТФП (уравнения (18)–(20)), можно записать для *in situ* ЭО выражение

$$\chi = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = \chi^0 + 2\eta^0 \Delta N, \quad (24)$$

где χ^0 — собственная орбитальная ЭО атома, η^0 — его абсолютная жесткость, ΔN — число электронов, участвующих в переносе заряда. Таким образом, несложно показать, что перенос заряда по связи АВ будет определяться значениями ЭО и жесткости атомов А и В

$$\Delta N = \frac{\chi_A^0 - \chi_B^0}{2(\eta_A^0 + \eta_B^0)}. \quad (25)$$

Уравнения (24) и (25) впервые были получены еще Хьюи и Ватсом,^{178, 179} которые вместо жесткости η использовали параметр зарядовой емкости $k = 1/2\eta$, характеризующий способность атома к делокализации парциального заряда, т.е. «мягкость».

Соответствующая данному переносу заряда энергия стабилизации может быть выражена через те же параметры¹³²

$$\Delta E = \frac{(\chi_A^0 - \chi_B^0)^2}{4(\eta_A^0 + \eta_B^0)}. \quad (26)$$

Выражение (26), как и оригинальная формула Полинга, показывает пропорциональность полярной составляющей энергии квадрату разности ЭО атомов-партнеров по связи.

Коморовский и соавт.¹⁸⁰ отождествили ΔE со способностью атомов А и В к переносу заряда (они ввели параметр СТА — charge-transfer affinity) и подчеркнули, что полярность связи определяется не только ЭО атомов А и В, но и их жесткостями, и пренебрегать ими, как это сделано в уравнении (26), нельзя. Более того, рассматривая парные взаимодействия заместителей с реперным реакционным центром, авторы нашли интересное линейное соотношение между индуктивными (σ_F) константами заместителей и соответствующими значениями параметров СТА. С одной стороны, это делает последние адекватными характеристиками групп, а с другой — демонстрирует невозможность прямого (не учитывая жесткости) сопоставления индуктивных постоянных σ и электроотрицательностей χ . Аллен с соавт.,^{3, 181, 182} описывая *in situ* полярность связи АВ в молекуле, пренебрегли жесткостями А и В и ввели индекс полярности связи ВРІ (bond polarity index), напрямую связанный с разностью ЭО. Коморовский с соавт.^{180, 183} находят в ВРІ противоречие как оригинальной концепции Полинга, так и ее ТФП-обоснованию.

При переходе от простой двухатомной молекулы АВ к системе из L атомов авторы работы¹⁸⁴, принимая во внимание принцип электронейтральности ($\sum \Delta N_i = 0$) и условие полного выравнивания ЭО ($\chi_i = \chi$), получили следующее выражение для усреднения атомарных ЭО:¹⁰

$$\chi = \frac{\sum_i \chi_i^0}{\sum_i \eta_i^0} / \frac{1}{\sum_i \eta_i^0}. \quad (27)$$

Это уравнение можно записать также с использованием значений мягкости атомов¹⁷⁶

$$\chi = \frac{\sum_i \chi_i^0 s_i}{\sum_i s_i}. \quad (28)$$

Аналогичные соотношения вида (27) и (28) были получены независимо разными авторами при рассмотрении выравненных ЭО на основе обоснованных ТФП-подходов.^{185–188} В то же время многие исследователи при описании ЭО связанных атомов указывают на необходимость учета их взаимодействия и внесения соответствующих поправок.

Мортье с соавт.^{161–163, 173} предложил схему выравнивания *in situ* ЭО, учитывающую влияние на электроотрицательность χ_A заряда на соседнем атоме q_B

$$\chi_A = \chi_A^0 + \Delta \chi_A + 2(\eta_A^0 + \Delta \eta_A) + \sum \frac{q_B}{r_{AB}}.$$

Последнее слагаемое (потенциал Маделунга) включает параметр межатомного расстояния r_{AB} , который учитывает влияние геометрических параметров молекулы на выравнивание ЭО составляющих ее атомов.

В рамках модели Реппе–Годдарда¹⁶⁴ взаимодействие зарядов на атомах учитывается путем введения в уравнение (18) дополнительного параметра, содержащего кулоновский интеграл J_{AB} , который описывает потенциал между А и В

$$\chi_A = \chi_A^0 + 2\eta_A^0 + \sum J_{AB} q_B.$$

Подобный дополнительный член используется также в работе¹².

Как уже отмечалось, уравнение (25) позволяет рассчитывать перенос заряда по связи. Такой расчет часто используют для определения параметров ионности, однако получаемые при этом значения примерно вдвое занижены по сравнению с традиционными оценками по методу Полинга.⁶ Это связано с отсутствием учета взаимодействия между атомами. Поэтому Урусовым⁶ был предложен подход, названный «моделью взаимодействующих сфер», согласно которому электронная плотность молекулы рассматривается как суперпозиция электронных плотностей атомов с эффективными зарядами q^+ и q^- . Данное приближение в известной степени позволяет учесть отталкивание между электронами разных атомов и их притяжение к «чужому» ядру. В рамках этого метода было получено выражение для параметра ионности

$$\Delta N = \frac{\chi_A^0 - \chi_B^0}{\eta_A^0 + \eta_B^0},$$

дающее вдвое большие значения по сравнению с определенными по уравнению (25). Кроме того, по мнению Урусова,⁶ применение принципа выравнивания ЭО в модели взаимодействующих сфер осуществляется более точно и корректно, чем в ТФП.

Особо следует отметить работу¹⁸³, авторы которой разработали квантово-химический метод выражения *in situ* ЭО и жесткости, без прямого использования принципа выравнивания ЭО. Они считали, что ЭО молекулы χ_m может быть разделена на аддитивные вклады от составляющих ее атомов χ_a

$$\chi_m = -\frac{dE_m}{dN} = -\sum \frac{dE_m}{dN_a} \frac{dN_a}{dN} = \sum \chi_a K_a, \quad (29)$$

где χ_a — ЭО связанного атома, равная $-(dE_m/dN)$, K_a — индекс функции Фукуи ($K_a = dN_a/dN$).¹⁸⁹

При переходе к ЭО групп можно записать¹⁸⁰

$$K_g = -\frac{dN_g}{dN} = \sum \frac{dN_a}{dN} = \sum K_a;$$

поскольку $\sum N_a = N_g$, то

$$\chi_g = \frac{\sum \chi_a K_a}{\sum K_a}. \quad (30)$$

Очевидно, что данное выражение практически совпадает с уравнениями (27) и (28), основанными на принципе выравнивания ЭО; индекс Фукуи K_a связан с мягкостью s_i в уравнении (28) соотношением $s = K_a/\eta_m$ (см.¹⁸³), где η_m — жесткость молекулы. Кроме того, авторы показали, что в уравнении (30) *in situ* χ_a можно заменить на χ_a^0 — ЭО для свободных атомов (групп)

$$\chi_g^0 = \frac{\sum \chi_a^0 K_a}{\sum K_a}.$$

Очевидно и то, что при переходе к молекуле, т.е. при $\sum K_a = 1$, полученное выражение воспроизведет формулу (29).

Как отмечают сами авторы работы¹⁸⁰, представленный подход предполагает любой уровень аддитивности — ЭО молекулы может быть разделена не только на вклады атомов, но и групп, или даже на «смешанные» вклады

$$\chi_m = \sum \chi_a K_a + \sum \chi_g K_g.$$

Возможен также орбитальный аддитивный уровень представления формулы (29).

Заметим, что к аналогичным выводам и соотношениям, но с использованием классического аппарата ТФП (и, очевидно, принципа полного выравнивания ЭО), пришли Лиу и Парр,¹⁹⁰ рассмотревшие химический потенциал (ЭО) на орбитальном уровне.

Наряду с методами, базирующимися на положениях ТФП, следует выделить другой примечательный подход — квантовую топологическую модель Бейдера, также оперирующую функцией электронной плотности $\rho(r)$, понятиями ЭО и жесткости, но при этом обладающую рядом принципиальных отличий и особенностей.^{191–194}

Концепция топологических атомов Бейдера основана на разбиении молекулярного пространства на неперекрывающиеся атомарные области, разделенные граничными поверхностями, соответствующими нулевому потоку электронной плотности.

Данная процедура также предполагает классификацию межатомных взаимодействий (химических связей) по типам так называемых «критических точек связей» (КТС), в которых соблюдается приведенное выше условие. При этом оказалось, что позиция КТС и электронная плотность в ней отражают полярность соответствующей связи и позволяют определять значения ЭО как для атомов, так и для групп.^{36,195,196} Одним из наиболее весомых аргументов в пользу такого приближения является факт, что атомы в данном валентном состоянии и молекулярные фрагменты зачастую сохраняют неизменными свою форму, объем, поляризуемость и прочие характеристики в составе различных соединений. Собственно это и определяет их химическую индивидуальность.

Коморовский с соавт.,¹⁹⁷ используя характеристики атомов, полученные на основе метода Бейдера (атомарные объемы и параметры КТС) в комплексе с классическими уравнениями ТФП, рассчитал значения ЭО и жесткостей для большого числа химических групп.

В завершение данной главы подчеркнем, что ТФП, опираясь на единую теоретическую базу, интегрирует методы количественного выражения донорно-акцепторных свойств химических систем, объединяет представления об абсолютной ЭО Малликена,¹¹ разложение энергии изолированного атома Ичковского и Магрейва,¹⁰⁸ концепцию орбитальных ЭО Хинзе–Джаффе,^{99–101,110} принцип полного выравнивания ЭО Сандерсона,⁹⁵ концепцию ЖМКО и пр. Введенные в рамках ТФП глобальные и локальные характеристические параметры (жесткость, мягкость, индекс Фукуи и др.) позволяют адекватно описывать количественные данные о реак-

ционной способности и селективности взаимодействия разнообразных соединений.

В то же время разночтения, имеющиеся в определении выравненной *in situ* ЭО на основе подходов, обоснованных ТФП, Аллен³ относит к недостаткам ТФП-определения ЭО, данного Парром и Пирсоном. Более того, он подвергает аргументированной, на наш взгляд, критике выражение для ЭО Малликена, которое стало критерием истинности для целого ряда подходов, в том числе и для ТФП. Кроме того, Аллен считает неправомерным отождествление ЭО с химическим потенциалом и поэтому не принимает идею выравнивания ЭО. Парр, в свою очередь, полагает, что критика Аллена вызвана главным образом расхождением в понимании электронного состояния связанного атома.¹⁹⁰

По нашему мнению, суть противоречий заложена глубже. Дело не в недостатках малликеновского определения ЭО и не в разногласиях различных авторов по поводу состояния атома в молекуле. Как не было изначально, так нет и сейчас четкого представления, чем же является ЭО (и как следствие — какова точная математическая форма ее описания). Действительно, весь изложенный в предыдущих разделах материал свидетельствует об отсутствии у авторов различных концепций ЭО единого мнения относительно ее природы даже на атомарном уровне. Строго говоря, состояние данного вопроса на сегодняшний день даже не позволяет считать ЭО физической величиной. Это лишь качественное, в известном смысле концептуальное понятие, отражающее скорее «свойство», «способность» и не имеющее строго определенных размерности и математического выражения. Несмотря на это изначальное противоречие, представления об ЭО развивались, появились понятия ЭО группы, а позднее — и молекулы. Действительно, если отождествить ЭО с энергиями ВЗМО и НВМО, то ЭО (химический потенциал) молекулы можно легко рассчитать. Однако при этом она отнюдь не становится более обоснованной и однозначной.

Известно, что химический потенциал молекулы зависит от внешних факторов, таких как растворитель,^{198,199} внешнее поле¹⁵⁹ и др. Следовательно, говорить об ЭО молекулы как о характеристической индивидуальной величине не приходится. И если применительно к люисовским кислотам и основаниям молекулярная ЭО наряду с жесткостью может быть использована для интерпретации свойств комплексообразования, то в общем случае ее физический смысл не вполне ясен. Да и сама жесткость, используемая наряду с ЭО как независимый параметр, очевидно, таковым не является, поскольку как χ , так и η выражаются с помощью одних и тех же параметров — потенциала ионизации I и сродства к электрону F .

Другим свидетельством неоднозначности параметров χ и η является упоминаемая в обзоре взаимозависимость (а в ряде подходов и идентичность) параметров a и b в квадратных уравнениях, связывающих E и q , отождествленных позднее с ЭО и жесткостью. Более того, логично предположить, и это уже отмечалось выше, что сами параметры I и F определяются одинаковыми факторами элементарного строения атома и являются лишь одним из многих проявлений ЭО как более фундаментального свойства.

На наш взгляд, ЭО приобрела чрезмерно емкую и как следствие — размытую трактовку, не отражающую ее значающего физического смысла. Причина в том, что ЭО как фундаментальная характеристика, определяющая электронные свойства атомов и молекул, не может быть измерена иначе как через эти (измеряемые) свойства, т.е. не может быть определена непосредственно. Именно поэтому измеряемому параметру (например, потенциалу ионизации) зачастую придают основополагающее значение.

Мы считаем, что насущной проблемой современного этапа развития концепции ЭО является «возвращение к истокам»: необходимо ограничить понятие ЭО как фундаментального неизменного свойства химического элемента и создать на

этой основе простые и понятные методы количественного определения электронных свойств атомно-молекулярных ансамблей (заместителей, групп, молекул и т.д.) Одному из таких возможных подходов посвящена следующая глава обзора.

V. Концепция «индуктивных» электроотрицательностей

Разработано большое число разнообразных методов оценки ЭО (основные из них были описаны в предыдущих разделах обзора). На их основе создано несколько десятков шкал ЭО, которые широко используются при анализе физико-химических свойств и реакционной способности соединений.

В то же время общие методы оценки ЭО на основе данных о реакционной способности практически не получили распространения. А именно такие прямые подходы, на наш взгляд, являются наиболее интересными и перспективными для оценки электронных свойств атомов и групп, аналогично тому, как на основе принципа линейности свободных энергий определяются индуктивные, стерические и другие константы заместителей.^{14, 15, 200, 201}

В литературе утвердилось мнение, что значения ЭО и индуктивных констант отражают общее фундаментальное свойство, обуславливающее распределение электронной плотности в молекуле.¹⁵ Подтверждение тому — существование многочисленных корреляций индуктивных констант и ЭО с одними и теми же параметрами. Кроме того, известно немало примеров использования ЭО атомов и групп при количественной интерпретации реакционной способности молекул, особенно в химии металлоорганических соединений.¹⁵

В связи с этим неоднократно предпринимались попытки связать между собой величины σ и χ , однако полученные корреляции носили локальный характер, исключающий установление функциональной взаимосвязи этих параметров.²⁰²

1. Новая модель индуктивного эффекта

В серии работ^{203–206} мы предложили новый метод определения ЭО «индуктивных» атомов и групп, получаемых на основе индуктивных констант заместителей, прямо связанных с реакционной способностью молекул.

Метод разработан на базе новой модели индуктивного эффекта, позволяющей с высокой точностью рассчитывать индуктивные константы различных заместителей у любых реакционных центров. Рассчитанные значения индуктивных констант Тафта для 427 заместителей образуют с соответствующими экспериментальными данными линейную зависимость с коэффициентом корреляции 0.99.²⁰⁶

Используя модель индуктивного эффекта, можно решить ряд важных теоретических вопросов, связанных с проблемой индуктивных взаимодействий, таких как индуктивное влияние алкильных заместителей,²⁰⁷ индуктивный эффект в химии элементоорганических соединений²⁰⁸ и т.п., что невозможно сделать в рамках каких-либо других подходов. Некоторые из полученных в новой модели закономерностей позволили по иному взглянуть на проблему количественного определения ЭО и ее физический смысл.²⁰⁹ Основные результаты разработанного нами подхода обобщены в обзоре²⁰².

Фундаментальным положением модели индуктивного эффекта является рассмотрение индуктивных постоянных на атомарном уровне аддитивности

$$\sigma^* = \sum_i^n \frac{(\sigma_a)_i}{r_i^2}, \quad (31)$$

где σ^* — индуктивная константа заместителя в шкале Тафта; n — число атомов в заместителе; $(\sigma_a)_i$ — введенная нами

эмпирическая величина, определяющая имманентную способность i -го атома заместителя к проявлению индуктивного эффекта и зависящая от химической природы элемента и его валентного состояния; r_i — расстояние от этого атома до реакционного центра, в качестве которого при построении модели был выбран атом четырехкоординированного углерода.

Очевидно, данный подход, по существу, является формальным. Однако высокое качество корреляций, связывающих рассчитанные индуктивные константы с экспериментальными данными, свидетельствует о том, что постоянные σ_a реально отражают способность атомов к проявлению индуктивного эффекта. Вследствие этого актуален вопрос о факторах, обуславливающих такую способность, т.е. о физическом смысле элементарных констант σ_a .

Для решения данного вопроса мы исследовали количественные зависимости констант σ_a от различных физических и геометрических параметров и установили при этом ряд важных закономерностей.

В частности, было получено соотношение, связывающее величины σ_a с разностью ЭО данного элемента и углерода (реакционного центра) и квадратом ковалентного радиуса элемента в соответствующем валентном состоянии

$$\sigma_a = 7.840(\Delta\chi + 0.45)R^2. \quad (32)$$

Эта зависимость хорошо объясняет как величину, так и знак индуктивных констант.

Чтобы исключить систематическую поправку 0.45 в выражении (32), мы приняли для «индуктивной» ЭО атома углерода значение, равное 2.1. При этом выражение (32) приобретает более простой вид

$$\sigma_a = 7.840\Delta\chi R^2. \quad (33)$$

Данное значение «индуктивной» ЭО углерода ($\chi_C = 2.1$) значительно отличается от соответствующего значения в шкале Полинга ($\chi_C = 2.55$), и это не случайно. Предложенное нами значение отражает реальные донорно-акцепторные свойства углерода, проявляющиеся в его реакционной способности. Аргументом в пользу такого утверждения является то, что полученные данные базируются на конкретных характеристиках реакционной способности молекул — индуктивных константах заместителей. О некотором завышении значения ЭО углерода в шкале Полинга свидетельствует и то, что величина $\chi_C = 2.55$ предполагает наличие электроноакцепторных свойств у углерода по отношению к иоду ($\chi_I = 2.4$) и фосфору ($\chi_P = 2.2$), а это не соответствует действительности. Кроме того, незначительная полярность связи C—H свидетельствует о близости электроотрицательностей атомов углерода и водорода, что также не соответствует их значениям в шкале Полинга ($\chi_H = 2.1$).

Анализируя уравнение (33), можно понять физический смысл индуктивных взаимодействий. Константа (σ_a), отражающая способность атома к проявлению индуктивного эффекта, зависит не только от его ЭО — движущей силы смещения электронной плотности, — но и от площади его валентной оболочки (R^2), т.е. способности делокализовать возникающий заряд. Таким образом, индуктивный эффект того или иного элемента (заместителя) определяется как «разность потенциалов» ($\Delta\chi$) этого элемента и реакционного центра, так и «емкостью» последнего.

Отметим также, что уравнение (33) позволяет выразить ЭО элемента через его постоянную σ_a и квадрат ковалентного радиуса

$$\Delta\chi = a\sigma_a R^{-2}.$$

Очевидно, что данный способ выражения ЭО по сути идентичен «геометрическим» системам ЭО, а эмпирические константы σ_a по своей физической природе близки к эффективным ядерным зарядам атомов. Кроме того, нами получена близкая по смыслу корреляция константы $\sigma_a(C)$

элемента Е, связанного с атомом углерода как реакционным центром, с дипольным моментом (μ) связи $C_{sp^3}-E$ (см.²⁰³)

$$\sigma_a(C) = 9.370 R^2 \frac{\mu}{l}, \quad (34)$$

где l — длина связи.

Поскольку $\mu/l = q$, можно полагать, что суперпозиция зависимостей (33) и (34) «раскрывает» соответствие между разностью ЭО атомов-партнеров по образованию связи ($\Delta\chi$) и величиной возникающего на них частичного заряда q

$$q = 0.836 \Delta\chi.$$

Мы уже упоминали об аналогичных соотношениях, связывающих атомные заряды в системах X–H и X–Me, рассчитанные квантово-химическими методами, с ЭО элемента X, приведенных в работе Марриотта с соавт.³⁸ Известны также зависимости q от χ для галогенидов щелочных металлов.⁸

Особенно примечателен факт, что уравнения (31) и (33) позволяют выразить индуктивную константу заместителя через фундаментальные физические и геометрические параметры составляющих его атомов по аддитивной схеме

$$\sigma^* = 7.840 \frac{\sum \Delta\chi_i R_i^2}{r_i^2}. \quad (35)$$

Данный способ определения индуктивных постоянных позволяет решить многие теоретические вопросы, касающиеся количественного определения индуктивного эффекта (подробнее см. обзор²⁰²).

Примечательно, что уравнение (35) связывает вместе два члена — движущую силу смещения электронной плотности (ЭО) и способность делокализовывать возникающий заряд (R_i^2/r_i^2 , фактически мягкость). Но эти параметры часто используют в качестве независимых для описания реакционной способности в рамках ТФП (см., например,^{210–213}). Таким образом, прослеживается аналогия, в которой параметр R_i^2/r_i^2 приобретает смысл некоторой «эффективной мягкости».

Кроме того, воспроизводимость и устойчивость решений свидетельствуют о неизменности физической природы аддитивной модели индуктивного эффекта. А это позволяет провести анализ физического смысла установленных закономерностей на основе фундаментальных физических законов. Так, обращает на себя внимание очевидная аналогия математического аппарата обсуждаемой модели с известными уравнениями теории электростатической индукции. В частности, в рамках этой теории поток вектора электростатической индукции $\vec{N}$ через сферическую поверхность определяется следующим образом:

$$\vec{N} = \frac{q}{4r^2} R_s^2, \quad (36)$$

где R_s — радиус сферы, q — величина точечного заряда, r — расстояние от центра сферы до этого заряда.

Если индуктивное влияние заместителя рассмотреть в рамках базового уравнения (31) с учетом полученного соотношения (34), то для значения индуктивной константы одноатомного заместителя в шкале Тафта оно определится выражением

$$\sigma^* = 9.370 \frac{q}{r^2} R^2, \quad (37)$$

где q — заряд, возникающий на атоме при образовании им ковалентной связи, r — расстояние от атома до реакционного центра, R — ковалентный радиус атома.

Подобие уравнений (36) и (37) придает индуктивной константе одноатомного заместителя физический смысл потока вектора электромагнитной индукции, проходящего через поверхность соответствующего атома и создаваемого зарядом на реакционном центре. В работе²⁰⁹ проанализирован физический смысл индуктивного эффекта. Не детализируя это исследование, отметим лишь, что установлено следующее выражение для вычисления заряда, возникающего на i -м атоме в несопряженной молекуле

$$q_i = 0.172 \sum_j \frac{\Delta\chi_{i-j}(R_i^2 + R_j^2)}{r_{i-j}^2}, \quad (38)$$

где значения q_i выражаются в единицах элементарного заряда e , а расстояния r_{i-j} между i -м и j -м центрами и радиусы атомов i и j — в Å.

Отметим явную аналогию полученного соотношения и уравнения (25), выражающего заряд через ЭО и жесткости атомов-партнеров по связи. В модели индуктивного эффекта величина заряда, как и его индуктивная константа прямо пропорциональны $\Delta\chi$ и способности системы делокализовать заряд (отношение $(R_i^2 + R_j^2)/r_{i-j}^2$). В ТФП величина q также прямо пропорциональна $\Delta\chi$ и обратно пропорциональна сумме жесткостей $\sum \eta$, т.е. фактически той же способности делокализовать заряд.

Продemonстрируем возможность вычисления частичных зарядов в молекуле на базе полученных нами соотношений на следующем примере. В табл. 1 представлены значения эффективных атомных зарядов (δ) в молекулах галогеноводородов, полученные на основе метода Сандерсона (см.²¹⁴), приведенные дипольные моменты молекул галогеноводородов μ/l , а также заряды q , рассчитанные по уравнению (38). Видно, что величины δ и q достаточно близки между собой. Кроме того, значения приведенных дипольных моментов молекул H–Hal и распределение их электронной плотности коррелируют с рассчитанными значениями q

$$\frac{\mu}{l} = (-1.351 \pm 0.071) + (19.523 \pm 0.645)q.$$

Таблица 1. Заряды на атомах в молекулах галогеноводородов, рассчитанные методом Сандерсона и в рамках новой модели индуктивного эффекта, а также значения приведенных дипольных моментов.

Молекула	δ, e	q, e	$\mu/l, \text{\AA}$
HF	0.16	0.177	2.09
HCl	0.09	0.108	0.81
HBr	0.06	0.099	0.56
HI	0.04	0.084	0.26

Таким образом, можно говорить о том, что установленные в рамках разработанной модели эмпирические закономерности позволяют достаточно адекватно оценивать смещение электронной плотности в молекулах.

2. Определение «индуктивных» электроотрицательностей атомов и групп

Результаты проведенных нами исследований показывают, что разработанная модель в значительной степени проясняет природу и физический смысл индуктивного эффекта, связывая его с фундаментальными законами электростатики и электромагнитной индукции. Это, в свою очередь, открывает новые возможности для количественной теоретической оценки внутримолекулярного распределения электронной плотности и реакционной способности органических и элементорганических соединений.

Кроме того, полученные выражения для индуктивной постоянной (уравнения (33)–(35)) позволяют проводить обратную процедуру вычисления групповых «индуктивных» ЭО.^{215–217}

Так, путем обратного пересчета на основе уравнения (33) мы нашли значения χ для ряда наиболее распространенных атомов в различных валентных состояниях. Таким образом, нами была создана шкала «индуктивных» ЭО. Полученные величины с хорошей точностью воспроизводят шкалу Полинга (за исключением атома углерода) и неплохо коррелируют с рядом других известных шкал.²¹⁵

Переходя к определению групповых ЭО и опираясь на принцип полного выравнивания Сандерсона, мы предположили, что $\Delta\chi_i$ в уравнении (35) для атомов заместителя будет постоянной величиной, отражающей ЭО всего заместителя. Тогда можно записать

$$\Delta\chi = \frac{\sigma^*}{7.84 \sum R_i^2/r_i^2}.$$

При сопоставлении данного выражения и уравнения (33), получена конечная формула для вычисления групповых «индуктивных» ЭО

$$\Delta\chi_g = \frac{\sum_i^n \Delta\chi_i R_i^2/r_i^2}{\sum_i^n R_i^2/r_i^2}. \quad (39)$$

Примечательно, что и в этом случае наблюдается очевидная аналогия с выражением (30) для групповой ЭО в ТФП. Это еще раз подтверждает правомерность отождествления параметра R_i^2/r_i^2 с эффективной мягкостью атома.

Соотношение (39) позволяет проводить расчет значений групповых ЭО для любых групп, заместителей или лигандов при любых реакционных центрах исходя из фундаментальных характеристик составляющих их атомов. Вместе с тем очевидно, что подобное выражение групповой ЭО обладает рядом несомненных достоинств.

Во-первых, оно позволяет в аналитическом виде выявить при прочих равных условиях определяющую роль центрального атома заместителя. Именно в этом случае параметр r_i имеет наименьшую величину, и вклад соответствующего слагаемого будет наиболее значимым. Кроме того, представленное выражение позволяет получать значения ЭО как групп, так и отдельных атомов в едином масштабе, поскольку последние в данном случае могут рассматриваться в качестве одноатомных заместителей.

Во-вторых, значения «индуктивных» ЭО самых разнообразных несопряженных заместителей,²¹⁶ рассчитанные в приближении углеродного реакционного центра в рамках уравнения (39), хорошо коррелируют с известными шкалами, основанными на принципе полного выравнивания ЭО (например, шкалами Мюллена,¹¹⁵ Сандерсона,²¹⁸ Профта с соавт.²¹⁹). С другими шкалами χ наблюдается неплохое качественное соответствие (коэффициенты корреляций — 0.91–0.95).²¹⁶ Уравнение (39), в отличие от других уравнений, учитывает пространственное строение заместителя, что позволяет корректно рассчитывать значения групповой ЭО для изомерных фрагментов, избегая одного из наиболее существенных недостатков принципа выравнивания ЭО.

В-третьих, при анализе выражения для групповой ЭО нельзя оставить без внимания вопрос о зависимости ЭО заместителя от его конформации. Существование подобной зависимости для индуктивного эффекта неоднократно отмечалось и не вызывает сомнения.¹⁵ Электроотрицательность в данном контексте никогда не рассматривалась, хотя ЭО заместителя и его индуктивное влияние имеют одну физическую природу.

В-четвертых, уравнение (39) дает возможность выявить взаимосвязь между тремя основными характеристиками заместителей — индуктивной (σ^*), стерической (R_s) константами и значением групповой ЭО (χ_g).

В рамках разработанной нами модели фронтального стерического эффекта^{220–222} предложено следующее выражение для определения стерической константы:

$$R_s = 30 \lg \left(1 - \sum_i^n \frac{R_i^2}{4r_i^2} \right), \quad (40)$$

где R_i — радиус i -го атома заместителя, а r_i — расстояние от этого атома до реакционного центра.

Полученная таким образом шкала констант R_s хорошо коррелирует с различными экспериментальными шкалами (например, E_s , E_s^0 и V), адекватно описывая стерический эффект различных заместителей. Модель позволяет с высокой степенью точности рассчитывать стерический эффект любого заместителя у любого реакционного центра.

Уравнение (40) можно упростить с учетом того, что при малых значениях x функция $\lg(1-x)$ линейна. Для подавляющего большинства заместителей (за исключением слишком объемных) значение суммы в скобках мало, поэтому можно записать

$$R_s = \text{const} \sum_i^n \frac{R_i^2}{r_i^2}. \quad (41)$$

Поскольку различие между атомными и ковалентными радиусами элементов (используемыми соответственно в стерической и индуктивной моделях), как правило, несущественно, из уравнений (35) и (41) получается конечная формула, связывающая фундаментальные физические параметры заместителя

$$\sigma^* = A \Delta\chi_i R_s, \quad (42)$$

где $A = \text{const}$.

Для подтверждения корректности данного выражения и определения значения нормировочного множителя мы рассчитали групповые ЭО и для ряда других часто встречающихся в органических и элементоорганических соединениях групп, не содержащих кратных связей. В рамках регрессионного анализа все полученные величины $\Delta\chi_i$ сопоставлены с соответствующими константами σ^* и R_s . Теоретические значения последних для заместителей, находящихся у углеродного реакционного центра взяты из работы²⁰². В результате получена зависимость,²¹⁶ подтверждающая справедливость изложенных выше рассуждений на экспериментальном уровне и указывающая на универсальность соотношения (42)

$$\sigma^* = (0.067 \pm 0.034) + (0.435 \pm 0.024) \Delta\chi_i R_s \quad (43)$$

(коэффициент корреляции равен 0.9868 для 64 точек).

При этом точное значение нормировочного коэффициента в выражениях типа (43) может несколько меняться при переходе от одной реакционной серии к другой в зависимости от природы конкретного реакционного центра.²¹⁷

Существование зависимости (43) позволяет обосновать уравнение (39), избегая прямого использования принципа выравнивания.

Поскольку стерическая константа R_s , определяемая по уравнению (41), обладает аддитивностью, мы можем записать

$$R_{si} = B \frac{R_i^2}{r_i^2}, \quad (44)$$

где $B = \text{const}$, R_{si} — параметр, описывающий экранирование реакционного центра i -м атомом группы.

Используя уравнения (44) и (35), можно представить индуктивную константу заместителя в следующем виде:

$$\sigma^* = \text{const} \sum_i^N \Delta\chi_i R_{si}.$$

Однако, принимая во внимание соотношение (43), индуктивную константу заместителя можно выразить через ЭО группы и ее константу стерического экранирования

$$\sigma^* = \text{const} \Delta\chi_g R_{sg}. \quad (45)$$

Таким образом, с учетом уравнений (35) и (45) мы получаем выражение для групповой ЭО, вернее для разности ЭО заместителя и реакционного центра $\Delta\chi_g = \chi_g - \chi_{rc}$, полностью совпадающее с уравнением (39), но уже без использования принципа полного выравнивания ЭО

$$\Delta\chi_g = \frac{\sum_i^n \Delta\chi_i R_i^2 / r_i^2}{R_{sg}} = \frac{\sum_i^n \Delta\chi_i R_i^2 / r_i^2}{\sum_i^n R_i^2 / r_i^2}. \quad (46)$$

Примечательно, что уравнение (45) аналогично соотношению, связывающему между собой и основные характеристики заместителя — индуктивную постоянную σ , групповую ЭО и константу стерического экранирования R_s , — полученному на основе принципа полного выравнивания.

С учетом полученных соотношений можно сделать вывод, что математический принцип полного выравнивания ЭО всех атомов, составляющих заместитель, как расчетный метод способен дать корректные результаты. Вопрос состоит лишь в необходимости установления оптимального алгоритма усреднения атомарных ЭО, учитывающего химическую природу атомов и пространственное строение заместителя. Очевидно, что предложенный нами подход в полной мере соответствует этим требованиям.

3. «Индуктивные» электроотрицательности заместителей у различных реакционных центров

В полученном нами выражении для «индуктивной» ЭО фигурируют параметры, зависящие от выбора конкретного реакционного центра — расстояние от i -го атома заместителя до этого центра и разность их ЭО. Поэтому представлялось логичным и целесообразным рассчитать на основе уравнения (39) значения $\Delta\chi_g$ для наиболее распространенных несопряженных заместителей у различных реакционных центров.²¹⁷

Мы сопоставили их с соответствующими «индуктивными» ЭО ($\Delta\chi_g(C)$), полученными нами ранее в приближении углеродного реакционного центра,²¹⁶ используя линейную регрессию вида

$$\Delta\chi_g(E) = a\Delta\chi_g(C) + b. \quad (47)$$

Это позволило показать, что между значениями $\Delta\chi_g$ для заместителей, находящихся у различных реакционных центров, наблюдается строгая линейная зависимость; коэффициенты корреляции составляют 0.98–0.99. При этом коэффициенты a оказались практически равными 1, а b — разности ЭО углерода и элемента E ($\chi_C - \chi_E$), откуда следует, что χ_g — постоянная величина. Это приводит к однозначному выводу о постоянстве значений «индуктивных» ЭО заместителей χ_g независимо от природы реакционного центра, что соответствует утвердившемуся мнению об универсальной природе понятия «электроотрицательность».

Разработанный нами метод учитывает очевидную зависимость разности ЭО группы и реакционного центра $\Delta\chi_g$ от природы последнего, однако сами значения «индуктивных» ЭО при этом не меняются в отличие от констант σ , характеризующих парное электронное взаимодействие между заместителем и реакционным центром.

При анализе найденных закономерностей возникает вопрос об универсальности соотношения между индуктив-

ной константой, групповой ЭО и стерической постоянной (уравнение (45)), и о его зависимости от природы реакционного центра. Так, ранее нами было показано,²⁰² что константы R_s при переходе от одного реакционного центра к другому изменяются пропорционально, однако индуктивные постоянные в общем случае не связаны линейной зависимостью. Кроме того, установленная в данной работе линейная взаимосвязь между значениями $\Delta\chi_g(E)$ предполагает наличие значимого свободного члена в соотношениях типа (47). Для оценки универсальности выражения (45) и определения его нормировочного множителя мы экспериментально проверили выполнение соотношения (45) на широком круге различных реакционных центров E. Значения констант σ и R_s брали из работ^{202, 220}.

Анализ полученных данных показал соблюдение строго линейного соотношения между исследованными параметрами и постоянство угловых коэффициентов во всех корреляционных уравнениях. Следовательно, соотношение (45) универсально и справедливо независимо от выбора реакционного центра. Усреднив полученные значения a , можно записать следующее конечное выражение:

$$\sigma^* = -2.1\Delta\chi_g R_s.$$

Таким образом, предложенные нами способы выражения стерической R_s и индуктивной σ констант, а также ЭО через фундаментальные физические и геометрические параметры (уравнения (35), (40), (46)) не только позволяют проводить корректный теоретический расчет этих характеристик, но выявляют также их генетическую взаимосвязь.

Возможность простого описания электронного и стерического влияния заместителей в рамках разработанных моделей определяется тем, что они базируются на обширнейшем экспериментальном материале — индуктивных и стерических константах. Такой «сугубо эмпирический» базис разработанных нами теоретических подходов — весомый аргумент в пользу их адекватности. О том же свидетельствует и соответствие экспериментальных и рассчитанных по уравнениям (35) и (44) значений констант заместителей.

Концепция «индуктивных» ЭО выявила ряд новых аспектов применения групповой ЭО: ее взаимосвязь с конформацией, отсутствие зависимости от природы реакционного центра, «генетическое родство» с индуктивной и стерической константами. Следует особо подчеркнуть выявленную нами количественную взаимосвязь «индуктивных» ЭО с парциальными атомными зарядами, а также соответствие с другими известными методами расчета ЭО. Это позволяет прояснить некоторые спорные вопросы и расставить новые акценты в концепции ЭО.

Так, в рамках разработанного нами подхода выражение для групповой ЭО (уравнение (46)) получено двумя независимыми способами, один из которых предполагает выравнивание ЭО атомов заместителя. С одной стороны, это позволяет объяснить существующую неоднозначность взглядов на принцип выравнивания ЭО. Как математический способ расчета он, безусловно, «работает», хотя выражение (46) предполагает более сложную формулу выравнивания, чем просто среднее геометрическое, арифметическое и т.п. С другой стороны, существование выражения, позволяющего рассчитывать ЭО группы из значений ЭО составляющих ее атомов с учетом геометрии системы, ставит под сомнение целесообразность использования принципа выравнивания ЭО. Мы согласны с критикой Аллена,³ указавшего на то, что выравнивание *in situ* ЭО находится в противоречии с неизменностью химической природы атома, и отвергающего отождествление ЭО с химическим потенциалом.

Как мы уже подчеркивали, «индуктивные» ЭО получены из значений соответствующих эмпирических атомных постоянных σ_a . Это позволяет полагать, что рассчитанные «индуктивные» ЭО атомов отражают их реальные электронодонорные (акцепторные) свойства. Однако поскольку σ_a

является имманентной, неизменной атомарной характеристикой (что и позволяет использовать ее в аддитивных расчетах), мы неизбежно приходим к выводу, что ЭО также должна быть величиной, постоянной для атома, независимо от его окружения (как, впрочем, и от каких-либо «внешних» факторов вообще)

$$\chi = \frac{\sigma_a}{R} = \text{const}.$$

Таким образом, можно констатировать осуществление перехода от количества накопленных методов определения χ (в том числе и в рамках нашего подхода), а также способов трактовки самого термина «электроотрицательность» к качественно новому представлению о ее сущности, причем не как концепции, а как свойства, определяемого лишь природой элемента и его валентным состоянием.

VI. Заключение

В ограниченных рамках обзорной статьи мы не смогли охватить всего многообразия работ, выполненных в области количественного определения ЭО и ее практического использования.

С нашей точки зрения, весь опыт исторического развития концепции ЭО показывает, что она является универсальным свойством химического элемента, зависящим лишь от его природы и валентного состояния и остающимся неизменным при образовании молекулы. Действительно, во всех действующих шкалах при всем их многообразии ЭО химических элементов в пределах каждой шкалы является величиной постоянной и дифференцируется лишь по валентному состоянию. При этом она хорошо описывает физические и химические свойства разнообразных молекулярных систем. С одной стороны, большинство шкал, которые зачастую созданы на основе существенно (порой, и принципиально) различающихся подходов, удовлетворительно коррелирует между собой, подчеркивая универсальный характер ЭО как свойства химического элемента.

С другой стороны, все известные методы «усреднения» или выравнивания ЭО при рассмотрении донорно-акцепторных свойств групп и молекул так или иначе все равно оперируют «собственными» (или «нулевыми») значениями ЭО составляющих их химических элементов. Таким образом, постоянных базовых наборов ЭО вполне достаточно для адекватного количественного описания электронных свойств любых атомных ансамблей, а принцип выравнивания (на каком бы конкретном алгоритме он ни был основан) — лишь удачный инструмент такого описания. Придание ему реального физического смысла как раз и ведет к размыванию понятия ЭО и его подмене другими (пусть и близкими) понятиями.

К изложенному следует добавить, что методологически ЭО вводятся как константы: каждому абстрактному атому или заместителю приписывается собственное неизменное значение χ ; их массивы составляют шкалы ЭО.

Итак, ЭО — фундаментальное свойство атома притягивать электроны, проявляющееся при образовании молекулы. Мы полагаем, что оно настолько же фундаментально и неизменно, насколько неизменна химическая природа элемента, его заряд ядра и масса, постоянные в любых молекулах. Как фундаментальное свойство подобной категории ЭО, на наш взгляд, следует рассматривать в качестве характеристики химического элемента, зависящей от его природы и валентного состояния. В свою очередь, ЭО формирует остальные электронные свойства атомов и молекул — потенциал ионизации, сродство к электрону, химический потенциал, распределение зарядов, жесткость, мягкость и т.д. (сюда же следует отнести групповую ЭО), — которые опре-

деляются балансом ЭО химических элементов, составляющих данную систему.

Эти свойства могут меняться и выравниваться, однако сама ЭО должна оставаться неизменной. Как только мы допускаем зависимость ЭО элемента от его окружения в молекуле, заряда и пр., мы неизбежно размываем само понятие ЭО, подменяя его (пусть и логически непротиворечиво) другими, производными величинами (например, химическим потенциалом). Еще одной важной причиной такого «смешения» понятий, является то, что ЭО может быть измерена только через измеряемые свойства, вследствие чего измеряемому параметру обычно придается неоправданно большое значение. В этой связи наиболее корректным представляется определение ЭО, данное Полингом: «ЭО — сила, с которой атом в молекуле притягивает электроны».

Однако с учетом изложенного выше постулата о постоянстве ЭО как фундаментального свойства химического элемента в данном валентном состоянии мы склонны под «атомом в молекуле» в формулировке Полинга понимать состояние атома на начальный момент взаимодействия. Такая интерпретация, с нашей точки зрения, более проста, логична и рациональна хотя бы в силу того, что она определена и недвусмысленна. Поэтому определение, данное ЭО Полингом, корректное по своей сути, в любом случае нуждается в уточнении. Нам представляется, что его можно сформулировать следующим образом: «ЭО — это зависящая от природы и валентного состояния, присущая элементу способность притягивать электроны при образовании химических связей».

Такое уточненное определение ЭО представляется наиболее полным и однозначным, позволяет отличать ее от других близких параметров, характеризующих электронное состояние атомно-молекулярных систем, и подразумевает неизменность ЭО как фундаментального свойства элемента в данном валентном состоянии.

Литература

1. W.B.Jensen. *J. Chem. Educ.*, **73**, 11 (1996)
2. J.Malito. *Chim. Oggi*, **13**, 57 (1995)
3. L.C.Allen. *Int. J. Quantum Chem.*, **49**, 253 (1994)
4. P.Bergman, J.Hinze. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 150 (1996)
5. J.N.Harvey, H.G.Viehe. *J. Prakt. Chem.*, **337**, 253 (1995)
6. В.С.Урусов. *Журн. структурн. химии*, **35**, 111 (1994)
7. Л.Паулинг. *Природа химической связи*. (Под ред. Я.К.Сыркина). Госхимиздат, Москва, Ленинград, 1947
8. С.С.Бацанов. *Электроотрицательность элементов и химическая связь*. Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1962
9. J.Mullay. *Struct. Bonding (Berlin)*, **66**, 1 (1987)
10. R.S.Drago. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 382 (1992)
11. R.S.Mulliken. *J. Chem. Phys.*, **2**, 782 (1934)
12. P.R.Wells. *Progr. Phys. Org. Chem.*, **6**, 111 (1968)
13. J.Hinze, H.N.Jaffe. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1501 (1963)
14. А.Н.Верещагин. *Константы заместителей для корреляционного анализа*. Наука, Москва, 1988
15. А.Н.Верещагин. *Индуктивный эффект*. Наука, Москва, 1987
16. J.L.Reed. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10477 (1994)
17. А.С.Поваренных. *Зап. Всесоюз. минер. о-ва*, **84**, 469 (1955)
18. А.И.Мартынов, С.С.Бацанов. *Журн. неорг. химии*, **25**, 3171 (1980)
19. L.C.Allen. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9003 (1989)
20. Б.В.Некрасов. *Журн. общ. химии*, **16**, 1797 (1946)
21. Б.В.Некрасов. *Докл. АН СССР*, **185**, 1062 (1969)
22. W.Gordy. *Phys. Rev.*, **69**, 604 (1946)
23. G.Sproul. *J. Phys. Chem.*, **98**, 6699 (1994)
24. G.Sproul. *J. Phys. Chem.*, **98**, 13221 (1994)
25. J.K.Nagle. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4741 (1990)
26. S.Hati, D.Datta. *J. Phys. Chem.*, **99**, 10742 (1995)
27. D.R.Rosseinsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1063 (1994)
28. R.L.Williams. *J. Phys. Chem.*, **60**, 1016 (1956)
29. K.Ohwada. *Polyhedron*, **2**, 423 (1983)

30. H.Pritchard, H.Skinner. *Chem. Rev.*, **55**, 745 (1955)
31. Y.R.Luo, S.Benson. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2480 (1989)
32. Y.R.Luo, J.L.Holmes. *J. Phys. Chem.*, **98**, 303 (1994)
33. Г.Г.Филиппов, А.И.Горбунов. *Российский хим. журн.*, **39**, 3964 (1995)
34. W.Z.Neng, S.L.Guo. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3964 (1994)
35. G.Simons, M.E.Zander, E.R.Talaty. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7869 (1976)
36. R.J.Boyd, K.E.Edgecombe. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4182 (1988)
37. P.H.Blustin, W.T.Raynes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1237 (1981)
38. S.Marriott, W.R.Reynolds, R.W.Taft, R.D.Topsom. *J. Org. Chem.*, **49**, 959 (1984)
39. A.L.Allred, E.G.Rochov. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 264 (1958)
40. G.Mande, P.Deshmukh, P.Deshmukh. *J. Phys. B, At. Mol. Phys.*, **10**, 2293 (1977)
41. E.Little, M.Jones. *J. Chem. Educ.*, **37**, 231 (1960)
42. Y.Zhang. *Inorg. Chem.*, **21**, 3886 (1982)
43. R.J.Boyd, G.E.Markus. *J. Chem. Phys.*, **75**, 5385 (1981)
44. R.T.Sanderson. *J. Chem. Educ.*, **29**, 539 (1952)
45. R.T.Sanderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 272 (1952)
46. R.T.Sanderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4792 (1952)
47. R.T.Sanderson. *J. Chem. Educ.*, **31**, 2 (1954)
48. R.T.Sanderson. *J. Chem. Educ.*, **31**, 238 (1954)
49. R.T.Sanderson. *J. Chem. Phys.*, **23**, 2467 (1955)
50. R.T.Sanderson. *J. Chem. Phys.*, **24**, 266 (1956)
51. R.T.Sanderson. *J. Chem. Educ.*, **32**, 140 (1955)
52. R.T.Sanderson. *J. Chem. Educ.*, **33**, 443 (1956)
53. R.T.Sanderson. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 157 (1958)
54. R.T.Sanderson. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 288 (1958)
55. С.С.Бацанов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 32 (1993)
56. M.Finemann. *J. Phys. Chem.*, **62**, 947 (1958)
57. D.Datta, N.S.Singhs. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2187 (1990)
58. S.Hati, D.Datta. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2177 (1994)
59. A.F.Clifford. *J. Phys. Chem.*, **63**, 1277 (1959)
60. W.Gordy. *J. Chem. Phys.*, **15**, 305 (1947)
61. G.Samayajulu. *J. Chem. Phys.*, **28**, 814 (1958)
62. J.V.Bell, J.Heisler, H.Tannenbaum, J.Goldenson. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5185 (1954)
63. L.C.Thomas, R.D.Chittenden. *Spectrochim. Acta*, **20**, 467 (1964)
64. R.E.Kagarise. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1377 (1955)
65. W.A.Seth-Paul, A.Van Duyse. *Spectrochim. Acta*, **28**, 211 (1972)
66. L.Bellamy. *J. Chem. Soc.*, 4221 (1955)
67. J.K.Wilmschurst. *J. Chem. Phys.*, **26**, 426 (1957)
68. J.K.Wilmschurst. *Can. J. Chem.*, **38**, 467 (1960)
69. L.Bellamy, R.Williams. *J. Chem. Soc.*, 2753 (1956)
70. R.West, R.Baney. *J. Phys. Chem.*, **64**, 822 (1960)
71. J.K.Wilmschurst. *Can. J. Chem.*, **35**, 937 (1957)
72. R.G.Jones, W.J.Orville-Thomas. *Spectrochim. Acta*, **20**, 291 (1964)
73. Ю.П.Егоров. *Изв. АН СССР, Отд-е хим. наук*, 1553 (1960)
74. С.В.Ялымова, Ю.Ю.Самитов. *Журн. орг. химии*, **6**, 1945 (1970)
75. С.В.Ялымова, Ю.Ю.Самитов. *Журн. орг. химии*, **8**, 441 (1972)
76. B.P.Dailey, J.N.Schoolery. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5858 (1955)
77. N.Inamoto, S.Masuda. *Tetrahedron Lett.*, 3287 (1977)
78. N.Inamoto, S.Masuda, K.Tory, Y.Yoshimura. *Tetrahedron Lett.*, 4547 (1978)
79. Y.Chauvin, F.Dimarcovantiggelen, H.Oliver. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1009 (1993)
80. M.Charisse, M.Mathes, D.Simon, M.Drager. *J. Organomet. Chem.*, **445**, 39 (1993)
81. C.G.Screttas, G.A.Heropoulos. *J. Org. Chem.*, **58**, 1794 (1993)
82. G.A.Olah, G.Rasul, L.Heiliger, G.K.S.Prakash. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3580 (1996)
83. C.J.Cobos, A.L.Capparelli. *J. Fluorine Chem.*, **70**, 155 (1995)
84. Д.Н.Кравцов, А.С.Переудов, О.В.Щербакова, Ю.А.Борисов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1921 (1995)
85. A.Dransfeld, P.V.D.Schleyer. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **111**, 675 (1996)
86. Ю.Ю.Самитов. *Стереоспецифичность констант ядерного спин-спинового взаимодействия и конформационный анализ*. Изд-во КГУ, Казань, 1990
87. J.K.Wilmschurst. *J. Chem. Phys.*, **27**, 1129 (1957)
88. S.Chandra, S.Chandra. *Tetrahedron*, **22**, 3403 (1966)
89. N.Inamoto, S.Masuda. *Chem. Lett.*, 1003 (1982)
90. Y.R.Luo, P.Pacey. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1465 (1991)
91. Y.R.Luo, S.W.Benson. *J. Phys. Chem.*, **94**, 914 (1990)
92. Y.R.Luo, S.W.Benson. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 375 (1992)
93. Y.R.Luo, S.W.Benson. *Inorg. Chem.*, **30**, 1676 (1991)
94. M.A.Whitehead, H.H.Jaffe. *Theor. Chim. Acta*, **1**, 209 (1963)
95. R.T.Sanderson. *Science*, **114**, 670 (1951)
96. R.T.Sanderson. *Chemical Bonds and Bond Energies*. Academic Press, New York, 1976
97. R.F.Nalewajski. *J. Phys. Chem.*, **89**, 2831 (1985)
98. N.K.Ray, L.Samuels, R.G.Parr. *J. Chem. Phys.*, **70**, 3680 (1979)
99. J.Hinze, H.H.Jaffe. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1501 (1963)
100. J.Hinze. *Fortschr. Chem. Forsch.*, **93**, 448 (1968)
101. J.Hinze, H.H.Jaffe. *Can. J. Chem.*, **41**, 1315 (1963)
102. J.St.John, A.N.Bloch. *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 1095 (1974)
103. S.G.Bratsch. *J. Chem. Educ.*, **61**, 588 (1984)
104. S.G.Bratsch. *J. Chem. Educ.*, **62**, 101 (1985)
105. T.L.Meek. *J. Chem. Educ.*, **70**, 799 (1993)
106. T.L.Meek. *J. Chem. Educ.*, **72**, 17 (1995)
107. Chen Zhoong. *J. Chem. Educ.*, **70**, 25 (1993)
108. R.P.Iczkowski, I.L.Margrave. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3547 (1961)
109. C.K.Jorgensen, S.M.Horner, W.E.Harfield, S.Y.Tyree. *Int. J. Quantum Chem.*, **1**, 191 (1967)
110. J.Hinze, M.A.Whitehead, H.H.Jaffe. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 148 (1963)
111. M.A.Whitehead, N.C.Baird, M.Kaplansky. *Theor. Chim. Acta*, **3**, 135 (1965)
112. J.E.Huheey. *J. Phys. Chem.*, **69**, 3284 (1965)
113. J.E.Huheey. *J. Phys. Chem.*, **70**, 2086 (1966)
114. J.Mullay. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5842 (1984)
115. J.Mullay. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7271 (1985)
116. J.Mullay. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1770 (1986)
117. P.Politzer, H.Woinstein. *J. Chem. Phys.*, **71**, 4218 (1979)
118. Дж.Слэтер. *Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел*. Мир, Москва, 1978
119. G.Klopman. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1463 (1964)
120. G.Klopman. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4550 (1964)
121. G.Klopman. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3300 (1965)
122. G.Klopman. *J. Chem. Phys.*, **43**, 5124 (1965)
123. H.O.Pritchard. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1875 (1963)
124. J.L.Reed. *J. Phys. Chem.*, **85**, 148 (1981)
125. J.E.Huheey. *J. Org. Chem.*, **31**, 2365 (1996)
126. J.Gasteiger, M.Marsili. *Tetrahedron*, **36**, 3219 (1980)
127. M.D.Guillen, J.Gasteiger. *Tetrahedron*, **39**, 1331 (1983)
128. M.G.Hutchings, J.Gasteiger. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2541 (1983)
129. P.Hohenberg, W.Kohn. *Phys. Rev.*, **136**, 864 (1964)
130. R.G.Parr, W.Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Clarendon Press, Oxford, 1989
131. R.G.Parr, R.A.Donnelly, M.Levy, W.E.Palke. *J. Chem. Phys.*, **68**, 3801 (1978)
132. R.G.Parr, R.G.Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7512 (1983)
133. *Hard and Soft Acids and Bases*. (Ed. R.G.Pearson). Hutchinson and Ross, Stroudsville, PA, 1973
134. R.G.Pearson. *Inorg. Chem.*, **27**, 734 (1988)
135. R.G.Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963)
136. R.G.Pearson. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 250 (1993)
137. R.G.Parr, Z.Zhou. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 256 (1993)
138. R.G.Pearson. *J. Chem. Educ.*, **64**, 561 (1987)
139. J.L.Gazquez, A.Martinez, F.Mendez. *J. Phys. Chem.*, **97**, 4059 (1993)
140. R.G.Parr, P.K.Chattaraj. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1854 (1991)
141. P.K.Chattaraj, A.Cedillo, R.G.Parr. *J. Org. Chem.*, **60**, 4707 (1995)
142. G.I.Cardenas-Jiron, A.Toro-Labbe. *J. Phys. Chem.*, **99**, 12730 (1995)
143. F.De Proft, W.Langaenaeker, P.Geerlings. *J. Phys. Chem.*, **97**, 1826 (1993)
144. M.J.S.Dewar. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **10**, 761 (1971)
145. K.P.S.Vollhardt, L.S.Yee. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2010 (1977)
146. I.Willner, M.Rabinovitz. *J. Org. Chem.*, **45**, 1628 (1980)
147. A.Minsky, Y.Cohen, M.Rabinovitz. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1501 (1985)
148. A.Minsky, A.Y.Meyer, M.Rabinovitz. *Tetrahedron*, **41**, 785 (1985)
149. Y.Cohen, N.G.Roelofs, G.Reinhardt, L.T.Scott, M.Rabinovitz. *J. Org. Chem.*, **52**, 4207 (1987)
150. C.Minot. *J. Phys. Chem.*, **91**, 6380 (1987)
151. J.Cioslowski, O.E.Polansky. *Theor. Chim. Acta*, **74**, 55 (1988)
152. R.G.Parr, W.Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4049 (1984)

153. B.G.Baekelandt, A.Cedillo, R.G.Parr. *J. Chem. Phys.*, **103**, 8548 (1995)
154. W.Yang, R.G.Parr, R.Pucci. *J. Chem. Phys.*, **81**, 2862 (1984)
155. F.Mendez, J.L.Gazquez. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9298 (1994)
156. J.L.Gazquez, F.Mendez. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4591 (1994)
157. P.K.Chattaraj, A.Cedillo, R.G.Parr. *J. Chem. Phys.*, **103**, 10621 (1995)
158. Y.Li, J.N.S.Evans. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7756 (1995)
159. D.M.York, W.Yang. *J. Chem. Phys.*, **104**, 159 (1996)
160. D.M.York. *Int. J. Quantum Chem.*, **29**, 385 (1995)
161. W.J.Mortier, S.K.Ghosh, S.Shankar. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4315 (1986)
162. W.J.Mortier. *Struct. Bonding (Berlin)*, **66**, 126 (1987)
163. W.J.Mortier, K.V.Genechten, J.Gasteiger. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 829 (1985)
164. A.K.Rappe, W.A.Goddard. *J. Phys. Chem.*, **95**, 3358 (1991)
165. Z.-Z.Yang, E.-Z.Shen, L.-H.Wang. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **312**, 167 (1994)
166. K.T.No, J.A.Grant, H.A.Scheraga. *J. Phys. Chem.*, **94**, 4732 (1990)
167. J.A.Grant, M.S.Shik, H.A.Scheraga. *J. Phys. Chem.*, **94**, 4740 (1990)
168. J.Cioslowski, B.B.Stefanov. *J. Chem. Phys.*, **99**, 5151 (1993)
169. T.K.Ghanty, S.K.Ghosh. *J. Phys. Chem.*, **97**, 4951 (1993)
170. T.K.Ghanty, S.K.Ghosh. *J. Phys. Chem.*, **98**, 1840 (1994)
171. S.W.Rick, S.J.Stuart, B.J.Berne. *J. Chem. Phys.*, **101**, 6141 (1994)
172. U.Dihur. *J. Phys. Chem.*, **97**, 7894 (1993)
173. H.Toufar, B.G.Baekelandt, G.O.Janssens, W.J.Mortier, R.A.Schoonheijt. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13876 (1995)
174. F.De Proft, W.Langaenaeker, P.Geerlings. *Int. J. Quantum Chem.*, **55**, 459 (1995)
175. A.Baeten, F.De Proft, P.Geerlings. *Chem. Phys. Lett.*, **235**, 17 (1995)
176. A.Baeten, F.De Proft, P.Geerlings. *Int. J. Quantum Chem.*, **60**, 931 (1996)
177. R.G.Parr, L.Bartollotti. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3801 (1982)
178. J.E.Huheey. *J. Org. Chem.*, **36**, 204 (1971)
179. J.E.Huheey, J.C.Watts. *Inorg. Chem.*, **10**, 7512 (1971)
180. L.Komorowski, J.Lipinski, M.J.Pyka. *J. Phys. Chem.*, **97**, 3166 (1993)
181. L.H.Reed, L.C.Allen. *J. Phys. Chem.*, **96**, 157 (1992)
182. L.C.Allen, D.A.Egolf, E.T.Knight, C.Liang. *J. Phys. Chem.*, **94**, 5603 (1990)
183. L.Komorowski, J.Lipinski. *J. Chem. Phys.*, **157**, 45 (1991)
184. W.Yang, C.Lee, S.K.Ghosh. *J. Phys. Chem.*, **89**, 5412 (1985)
185. N.K.Ray, L.Samuels, R.G.Parr. *J. Chem. Phys.*, **157**, 45 (1991)
186. J.P.Perdew, R.G.Parr, M.Levy, J.L.Balduz. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3680 (1979)
187. R.F.Nalewajski. *J. Phys. Chem.*, **89**, 2837 (1985)
188. L.Komorowski. *J. Chem. Phys.*, **114**, 55 (1987)
189. M.Berkowitz, R.G.Parr. *J. Chem. Phys.*, **88**, 2554 (1988)
190. G.-H.Liu, R.G.Parr. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3179 (1995)
191. R.F.W.Bader. *J. Chem. Phys.*, **85**, 3133 (1986)
192. R.F.W.Bader. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **49**, 13348 (1994)
193. R.F.W.Bader, M.T.Carroll, J.R.Cheeseman, C.J.Cheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7968 (1987)
194. R.F.W.Bader. *Chem. Rev.*, **91**, 893 (1991)
195. K.E.Edgecombe, R.J.Boyd. *Int. J. Quantum Chem.*, **29**, 959 (1986)
196. R.J.Boyd, S.L.Boyd. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1652 (1992)
197. L.Komorowski, R.J.Boyd, S.L.Boyd. *J. Phys. Chem.*, **100**, 3448 (1996)
198. J.Cioslowski, M.Martinov. *J. Chem. Phys.*, **103**, 4967 (1995)
199. J.Lipinski, L.Komorowski. *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 449 (1996)
200. В.А.Пальм. *Основы количественной теории органических реакций*. Химия, Ленинград, 1977
201. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин. *Корреляционный анализ в органической химии*. Изд-во РГУ, Ростов, 1966
202. А.Р.Черкасов, В.И.Галкин, Р.А.Черкасов. *Успехи химии*, **65**, 695 (1996)
203. В.И.Галкин, А.Р.Черкасов, Р.Д.Саяхов, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **65**, 458 (1995)
204. В.И.Галкин, А.Р.Черкасов, Р.Д.Саяхов, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **65**, 469 (1995)
205. В.И.Галкин, А.Р.Черкасов, Р.Д.Саяхов, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **65**, 474 (1995)
206. В.И.Галкин, А.Р.Черкасов, Р.Д.Саяхов, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **65**, 477 (1995)
207. В.И.Галкин, А.Р.Черкасов, Р.А.Черкасов. *Журн. орг. химии*, **31**, 1362 (1995)
208. В.И.Галкин, А.Р.Черкасов, И.М.Сибгатуллин, Р.А.Черкасов. *Журн. орг. химии*, **31**, 1352 (1995)
209. В.И.Галкин, А.Р.Черкасов, Р.Д.Саяхов, Р.А.Черкасов. *Журн. орг. химии*, **31**, 1617 (1995)
210. W.Langaenaeker, N.Coussement, F.De Proft, P.Geerlings. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3010 (1994)
211. F.De Proft, W.Langaenaeker, P.Geerlings. *Tetrahedron*, **51**, 4021 (1995)
212. S.Damoun, W.Langaenaeker, Van de Woude, P.Geerlings. *J. Phys. Chem.*, **99**, 12151 (1995)
213. Г.А.Зисман, О.М.Тодес. *Курс общей физики. Т.2*. Наука, Москва, 1972
214. J.E.Huheey. *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*. Harper and Row, New York, 1983
215. А.Р.Черкасов, В.И.Галкин, Е.М.Зуева, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **66**, 488 (1996)
216. А.Р.Черкасов, В.И.Галкин, Е.М.Зуева, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **66**, 411 (1996)
217. А.Р.Черкасов, В.И.Галкин, Е.М.Зуева, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **67**, 92 (1997)
218. R.T.Sanderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2259 (1983)
219. F.De Proft, S.Amira, K.Choho, P.Geerling. *J. Phys. Chem.*, **98**, 5227 (1994)
220. В.И.Галкин, Р.Д.Саяхов, Р.А.Черкасов. *Успехи химии*, **60**, 1617 (1991)
221. В.И.Галкин, Р.А.Черкасов. В кн. *Реакционная способность орг. соединений (Тарту)*, **18**, 111 (1981)
222. В.И.Галкин, Р.Д.Саяхов, Р.А.Черкасов. *Металлоорг. химия*, **5**, 986 (1990)

PRINCIPLE OF ELECTRONEGATIVITY. STATE-OF-THE ART

A.R.Cherkasov, V.I.Galkin, E.M.Zueva, R.A.Cherkasov

Kazan State University

18, Kremlevskaya ul., 420008 Kazan, Fax +7(843)231-5186

Modern views on atomic and group electronegativity are classified. Trends in the electronegativity concept development are analysed. Special attention is paid to the latest approaches to the electronegativity determination such as concept of an «orbital» electronegativity and density functional theory. A method for determination of «inductive» electronegativities is suggested. This provides for correct theoretical calculation of a substituent electronegativities based on electronegativities of individual atoms and a substituent spatial structure. It is shown that the approach developed possesses a number of important advantages, e.g. allows for the calculation of group electronegativity of isomeric substituents avoiding utilisation of an electronegativity equalisation principle. A utilisation of literature data summary and the method proposed by us allows to formulate a view on electronegativity as invariable fundamental immanent characteristic of a chemical element.

Bibliography — 222 references.

Received 13th May 1997