

В настоящее время особую актуальность приобретают безуглеродные (неорганические) высокомолекулярные соединения. Это связано, прежде всего, с комплексом их ценных физико-химических свойств (в том числе негорючестью, жаростойкостью, сверхпроводимостью и т.д.). Они обладают при этом обширной по объему (около 3/4 Земной коры составляют элементооксанные полимеры, а также готовые мономеры кислорода и азота воздуха) и разнообразной (более 70 элементов Периодической системы Д.И. Менделеева) сырьевой базой, особенно в сравнении с углеродными (органическими) полимерами. В результате, вслед за развитием химической технологии элементоорганических (смешанных) полимеров, встает задача расширения исследований в области неорганических (безуглеродных) полимеров. Особенно в плане выделения среди многообразия традиционных и перспективных неорганических (безуглеродных) технологий производств, связанных с синтезом, модификацией, переработкой (или их симбиозом) безуглеродных полимерных веществ с их последующим переосмыслением и дальнейшим совершенствованием с позиций их малоучитываемого в настоящее время качества - макромолекулярной природы соединений, образующих эти вещества и материалы на их основе [1-6]. При этом необходимо всегда помнить, что основное условие возможности образования макромолекулы полимера есть ковалентносвязанность элементов (а точнее химических элементов, атомных остовов или ядер), ее образующих [1,6]. Успехи современного развития представлений о структуре силикатов (Л.К. Полинг, В.Л. Брэгг, Ф. Махачки, Н.В. Белов) не как об ионных кристаллах, а как об ионно-ковалентных моно- и макромолекулярных структурах, в которых силоксановые макрорадикалы «приспосабливаются» к мономер-катионным мотивам (что свидетельствует о гибкости этих макрорадикалов), являются основой для переоценки технологии получения материалов на их основе как раздела химической технологии пластических масс и ВМС. Это подтверждает гениальность предвидения Д.И.Менделеева о полимерности силикатов на рубеже 19-20 столетий [6,7]. Особенностью современного этапа становления химии является появление у данной естественнонаучной дисциплины двух основных признаков, свидетельствующих о ее фундаментальном становлении: это единая теория строения основных классов химических веществ (теория химического строения вещества А.М. Бутлерова, развитая авторами настоящей статьи до единой теории строения химических соединений) и Система их объединяющая в виде «Химического треугольника» [8-11]. Целью настоящей работы является определение местоположения в Системе химических связей и соединений (СХСС) основных разновидностей неорганических веществ со связями Э-О, с конкретизацией расположения в ней высокомолекулярных соединений и полимеров на их основе. Предварительный анализ по определению положения различных классов и типов гетероядерных соединений в СХСС проведен в монографии [12]. Необходимость подобного исследования

опирается на все большее число фактов, свидетельствующих, что формализм квантово-механических подходов приводит не только к искажению таких понятий как молекула, но и к прямым ошибкам в расшифровке структур химических соединений [13,14]. Важность получения достоверных данных о природе химических связей (определяемых через соотношение компонент) достаточно очевидна, так как именно через эти компоненты наиболее доступно моделирование структуры и свойств реальных веществ и материалов, включая оксиды [6,8]. Количественные данные о соотношении компонент связи, определяемые по различным методикам, достаточно сильно отличаются друг от друга. Например, по результатам компьютерных исследований некоторых авторов [13,14] связи кремний-кислород и фосфор-кислород являются якобы преимущественно ионными, хотя сегодня нет сомнения, что они преимущественно ковалентные [6,7] и, соответственно, образуют молекулярные оксиды, существующие затем в виде мономерных и полимерных кислот. Современные классические взгляды, связанные с использованием результатов рентгеноструктурного анализа, также привели к тому, что пятый этап развития представлений о структуре силикатов стал рассматривать эти связи как преимущественно ковалентные [7]. В итоге, структура силикатов, фосфатов и некоторых других оксидов сегодня представляется не в виде ионных кристаллов, а в виде ВМС, построенных из макромолекулярных радикалов - $[\text{SiO}_3]_n^-$, $-\text{[PO}_3]_n^-$, обранных «мономер-катионами» модификаторов с соответствующим комплексом специфических свойств, присущих молекулярным веществам и материалам. Например, академик СССР Н.В. Белов показал, что цепочки минералов со связями $-\text{Si-O-}$ обладают способностью «приспосабливаться к катионным мотивам» [7], то есть, обладают гибкостью, проявляемой лишь в макромолекулярных веществах и материалах. Поэтому сегодня крайне важно, например, показать разницу между структурой силикатов и фосфатов как молекулярных (моно-, олиго- и макро-) веществ и материалов по сравнению с ионными оксидами типа Li-O, которая традиционно определяется прежде всего преобладанием либо СК, либо СИ связи Э-О. Ведь по существу речь идет не просто о разделении веществ на металлические и неметаллические, а о решении фундаментальной проблемы химии, материаловедения и теории строения вещества в целом - какие химические вещества являются реально молекулярными (с конечным числом элементов в их структуре), а какие немолькулярными («бесконечноядерными»). В результате сегодня необходимо уточнить количественное соотношение основных компонент химического взаимодействия элементов не только в связях Si-O и P-O с использованием различных методик. В таблице 1 приводятся результаты расчетов компонент упомянутых выше связей по всем известным и перечисленным сегодня методикам. Таблица 1 - Сравнение значений СК, СИ и СМ гетероядерных связей для ряда оксидных соединений

Связь	Значения
-------	----------

компонент связи СК СИ СК СИ СК СИ СК СИ С использованием компью-терного моделирования [200, 13-14] По Полингу с использованием одноименной шкалы ЭО По Полингу с использованием уточненной шкалы ЭО По методике авторов настоящей монографии с учетом СИ [55, 142] Si-O 9,00 91,00 59,44 40,56 65,00 35,00 51,73 22,35 25,93 P-O 32,00 68,00 79,27 20,73 73,91 26,09 57,90 21,41 20,69 Li-O - - 32,47 67,53 29,40 70,60 33,07 25,55 41,39 Данные, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что в отличие от результатов, полученных по методике Белашенко и др., связи кремний-кислород и фосфор-кислород как по методике Полинга, так и по нашим результатам, характеризуются преобладанием СК связи над ионной и металлической компонентами, в отличие от связи литий-кислород. Последнее предполагает принципиальную разницу в структуре и свойствах силикатов и фосфатов от ионных оксидов, подобных Li₂O. Первые являются молекулярными (моно-, олиго- и макро-) веществами и материалами, конечные свойства которых определяются не только тонкой (химической) структурой, но и надмолекулярной (макро-) структурой. Надмолекулярная структура (НМС) определяется способом упаковки индивидуальных молекул под действием остаточного (или вторичного) от химического ван-дер-ваальсового (ВДВ) или водородного межмолекулярного взаимодействия (ММВ). В случае преимущественно ионных веществ типа Li₂O учет второго типа взаимодействий не имеет смысла. Квантово-химические расчеты, проведенные авторами ранее методом Хартри-Фока-Рутана в приближении *ab-initio* при использовании программного пакета Gaussian [15] для этих связей, не противоречат вышеприведенным результатам о преобладании ковалентной компоненты химической связи в силикатах и фосфатах над ионной и металлической. Кроме того, основной массив данных о структуре и свойствах силикатов и фосфатов свидетельствует об их молекулярной (моно-, олиго- и макро-) - дальтонидной природе в отличие от немолькулярной - бертоллидной природы преимущественно ионных оксидных соединений типа Li₂O. Рис. 1 - Расположение в СХСС («ХТ») [8-10] связей кислорода с некоторыми элементами. Цифрами на рисунке обозначены следующие связи: 1. Н-О; 2. Li-О; 3. К-О; 4. Cs-О; 5. Be-О; 6. Mg-О; 7. Ca-О; 8. Tl-О; 9. Al-О; 10. F-О; 11. Cl-О; 12. Br-О; 13. I-О; 14. At-О; 15. Bi-О; 16. Si-О; 17. P-О; 18. S-О; 19. As-О; 20. Se-О; 21. Sn-О; 22. Sc-О; 23. La-О; 24. Ti-О; 25. V-О; 26. W-О; 27. Fe-О; 28. Co-О; 29. In-О; 30. Pt-О; 31. Cu-О; 32. Zn-О Кроме того, расположение интересующих молекулярных оксидов кремния и фосфора (точки 16 и 17) в верхней части СХСС, ближе к вершине К (рис. 1) окончательно ставит точку в споре о их ковалентной - молекулярной, а не ионной природе. Ведь в оксидах (рис. 1) при переходе по группам сверху вниз в классе р-элементов происходит переход от преимущественно ковалентных связей к преимущественно ионно-металлическим (13-15 группы) или умеренно-ковалентным (16-17 группы) (в этих элементах примерное равенство ковалентного и ионно-металлического типов связи) с одновременным сдвигом из

металлической области в ионную. Об этом свидетельствует, например, трансформация химических связей при переходе в ряду точек 10-14. При переходе по периоду слева направо при увеличении номера группы и увеличении СК также происходит переход от ионного к металлическому типу связи (переход в ряду точек 9 (Al-O) -16 (Si-O) - 17 (P-O) -18 (S-O) - 11 (Cl-O)). При переходе по группам сверху вниз у s-элементов (точки 5-6-7 и 2-3-4) наблюдается увеличение влияния преимущественно ионно-металлического типа связи над ковалентным взаимодействием. Таким образом, представляются пророческими слова Д.И. Менделеева о том, что «Строение кремнезема - есть полимерное сложное, а не простое..., выражаемое формулой SiO_2 .» и дважды Нобелевского лауреата Л. Полинга в предисловии к первому изданию (1939) своего фундаментального труда «Природа химической связи», где он прямо заявил: «... лишь в немногих случаях, результаты, представляющие непосредственный интерес для химии, были получены путем точного решения волнового уравнения Шредингера». Достигнутые успехи связаны в основном с использованием преимущественно химических соображений». Таким образом, в настоящей работе еще раз доказана важность и перспективность сохранения приоритета классических химических подходов в исследовании химических соединений (химических веществ) над часто «формально» универсальными физическими подходами [1-20] не позволяющими раскрыть химический смысл изучаемого объекта и явления в целом.