

ОКСИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ И СОЕДИНЕНИЙ

Ключевые слова: оксиды, химическая природа, система химических связей и соединений.

Опора на единую модель трех разновидностей химической связи и Систему, их объединяющую (СХСС), позволила впервые разделить оксиды на молекулярные (преимущественно ковалентные) и немолькулярные - ионные.

Key words: oxides, chemical nature, system of chemical bonds and compounds.

The use of the unified model of the three types of chemical bond and the System, which unites them (SCBC), as a basis allowed for the first time to divide oxides into molecular (primarily covalent) and nonmolecular – ionic ones.

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 элементооксидные 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 $-\text{[SiO}_3\text{]}_n^-$, $-\text{[PO}_3\text{]}_n^-$, 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 -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 C_K , либо C_M 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 C_K , C_M и C_{Si} гетероядерных связей для ряда оксидных соединений

Связь	Значения компонент связи								
	C_K		C_M		C_K		C_M		C_{Si}
	С использованием компьютерного 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 C_M [55, 142]	C_K	C_M	C_K	C_M	C_{Si}
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 C_K 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 Li_2O . 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 Li_2O учет второго типа взаимодействий не имеет смысла.

Квантово-химические расчеты, проведен-

ные 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-) – дальтониной природе в отличие от немолькулярной – бертоллидной природы преимущественно ионных оксидных соединений типа Li_2O .

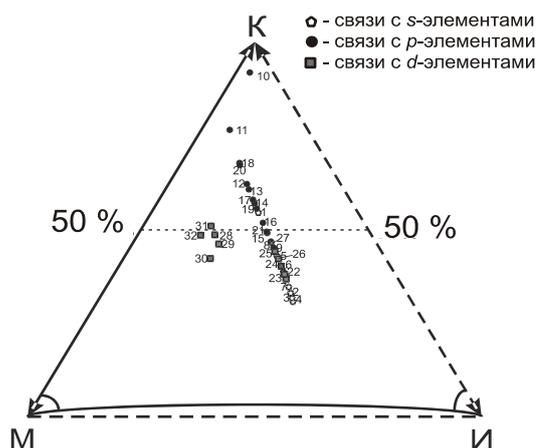


Рис. 1 - Расположение в СХСС («ХТ») [8-10] связей кислорода с некоторыми элементами. Цифрами на рисунке обозначены следующие связи: 1. H-O; 2. Li-O; 3. K-O; 4. Cs-O; 5. Be-O; 6. Mg-O; 7. Ca-O; 8. Tl-O; 9. Al-O; 10. F-O; 11. Cl-O; 12. Br-O; 13. I-O; 14. At-O; 15. Bi-O; 16. Si-O; 17. P-O; 18. S-O; 19. As-O; 20. Se-O; 21. Sn-O; 22. Sc-O; 23. La-O; 24. Ti-O; 25. V-O; 26. W-O; 27. Fe-O; 28. Co-O; 29. In-O; 30. Pt-O; 31. Cu-O; 32. Zn-O

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 p-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 C_K 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.

Литература

1. Коршак В.В. Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1965. - 414 с.
2. Ray N.H. Inorganic Polymers. London. - N.Y. - San. Fran.: Academic Press, 1978. - 174 pp.
3. Inorganic and organometallic polymers / Caraher Charles E., Zeldin Martel, Sheats John, Currel Brian, Pittman Charles U. // Polym. News. - 1990. - V. 15. - № 12. - P. 380-387.
4. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: АН СССР, 1962. - 106 с.
5. Gimblett F.G.R. Inorganic Polymers Chemistry. London: Butterworths, 1963. - 452 pp.
6. Сироткин О.С. Неорганические полимерные вещества и материалы (Безуглеродные макромолекулы и полимеры). – Казань: КГЭУ, 2002. – 288 с.
7. Физическая химия силикатов / Под ред. А.А. Пашенко. М.: Высшая школа, 1986. - 368 с.
8. Сироткин, О. С. Начала единой химии (Унитарность как основа формирования индивидуальности, раскрытия уникальности и фундаментальности химической науки) / О. С. Сироткин. – Казань: изд. АН РТ «Фэн», 2003. – 252 с.
9. Сироткин О.С. Система химических соединений (фундаментальные основы современной химии и единой теории строения химических веществ) // Вестник Казанского технологического университета. 2000. № 1-2, С. 190-198.
10. Sirotkin O.S., Sirotkin R.O. Unified model of chemical bonds and system, which unites them, as fundamental basis for new stage of development of A.M. Butlerov's theory chemical structure of substance. // International Congress on organic chemistry. Kazan, 2011. Book of Abstracts, P. 73.
11. Сироткин О.С. Эволюция теории строения химического вещества А.М. Бутлерова в унитарную теорию строения химических соединений. - М.: ИНФРА-М, 2013. - 271 с.
12. Сироткин О. С. Характеристики гомо- и гетероядерных связей тонкой электронно-ядерной структуры и их влияние на свойства металлических и неметаллических материалов / О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин, А. М. Трубачева – Казань: КГЭУ, 2009. – 304 с.
13. Белашенко Д.К., Островский О.И. Компьютерное моделирование малых кластеров некристаллического кремнезема // Неорганические материалы. 2002. Т. 38, № 9. С. 1091–1096.
14. Белашенко Д.К., Островский О.И. Компьютерное моделирование некристаллических оксидов системы P_2O_5 с ионно-ковалентной связью. // Неорганические материалы. 2002. Т.38, №1. С. 58–66.
15. Сироткин О.С., Трубачёва А.М., Глухов Д.В., Сироткин Р.О. О возможности создания универсальной методики соотношения основных компонентов гомо- и гетероядерного химического взаимодействия // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей / Т. 2. Вып IX. – Уфа, 2002. – С. 132–136.
16. Сироткин О.С. Химия и жизнь. 2003. № 5, С. 26–29.
17. Сироткин О.С, Сироткин Р.О., Шибает П.Б. Известия вузов. Химия и хим. технология. 2006, Т. 49, № 12, С. 30-34.
18. Сироткин О.С, Сироткин Р.О., Иванова С.Н. Известия вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49, № 6. С. 11-14.
19. Сироткин О.С., Павлов Д.Ю., Трубачева А.М. Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 10. С. 22-29.
20. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Шибает П.Б. Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 1. С. 22-32.

© **О. С. Сироткин** – д-р техн. наук, проф., академик Российской Академии Естественных наук, зав. каф. «Материаловедение и технологии материалов» Казанского государственного энергетического университета, oleg_sirotkin@front.ru; **Р. О. Сироткин** – канд. хим. наук, д-р философии (в области науки о полимерах), доц. каф. «Химия» Казанского государственного энергетического университета, доц. каф. «Технология пластических масс» КНИТУ, rsir@mail.ru; **А. М. Павлова** – канд. техн. наук, доц. каф. «Материаловедение и технологии материалов» Казанского государственного энергетического университета, lisatrub@mail.ru.

© **O. S. Sirotkin**, doctor of technical sciences, professor, head of School of Materials Science and Engineering, Institute of Electrical Power Engineering and Electronics, Kazan State Power Engineering University, oleg_sirotkin@front.ru; **R. O. Sirotkin**, candidate of chemical sciences, Doctor of Philosophy (polymer science), associate professor, School of Chemistry, Institute of Thermal Power Engineering, Kazan State Power Engineering University; associate professor, School of Plastics Technology, Kazan National Research Technological University, rsir@mail.ru; **A. M. Pavlova**, candidate of technical sciences, associate professor, School of Materials Science and Engineering, Institute of Electrical Power Engineering and Electronics, Kazan State Power Engineering University, lisatrub@mail.ru.