

THE NOVEL METALCONTAINING COMPOUNDS AND MATERIALS

D. A. LEMENOVSKII

The novel data regarding the structure of metal molecules in gas phase as well as the data on the structure of metal cations complexes with crown-ethers and metal atoms complexes with unsaturated hydrocarbons are presented.

Представлены малоизвестные данные о строении молекул металлов в газовой фазе, а также о некоторых необычных комплексах металлов с краун-эфирами и атомов металлов с ненасыщенными органическими лигандами.

НОВЫЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ

Д. А. ЛЕМЕНОВСКИЙ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Металлы – переходные, непереходные, лантаниды и актиниды – занимают большую часть Периодической системы элементов, составляя около 80% общего числа известных сегодня элементов, и число их будет возрастать и далее, в то время как число неметаллов уже исчерпано. Характерной чертой металлов является их способность легко отдавать свои электроны. Спускаясь вниз по группам типично неметаллических элементов, мы у самых тяжелых представителей этих групп обнаруживаем эту же способность, а значит, и проявление этими элементами металлических свойств.

Но, отдав электроны, металлы становятся заряженными частицами – катионами. Свойства же последних и солей на их основе, как известно, не имеют ничего общего со свойствами металлов как таковых. Для чего же мы, говоря о солях, повсеместно используем словосочетание “катионы металлов”, а не просто “катионы”? В принципе только для того, чтобы сохранить удобную для нас иерархию классификационных понятий. Но всегда ли в молекуле или материале возможно обнаружить катионы? В некоторых случаях это очень просто. Например, соединение NaCl легко диссоциирует на катион Na^+ и анион Cl^- и эти ионы как самостоятельные частицы идентифицируются различными методами в растворе. В других же случаях, например, в случае Al_2O_3 или Ta_2O_5 , никакими силами нельзя оторвать разноименные атомы друг от друга. А раз так, то не ясно, почему металл, присутствующий в соединении, следует рассматривать как находящийся в катионном состоянии. Для того чтобы в этих (Al_2O_3 и Ta_2O_5) сравнительно простых и многих более сложных соединениях увидеть катионы металлов, приходится пользоваться сложной совокупностью абстрактных представлений, помноженных на большую тренированность исследователя в проведении умозрительной процедуры по вычленению свободного катиона там, где его как такового нет.

Отрицательной стороной свободного овладения этими представлениями оказывается то, что они канонизируются в мозгу, начинают казаться непререкаемыми и затрудняют исследование и изучение химии, причем абсолютно во всех ее составляющих, которые не вписываются в рамки этих представлений.

Задача настоящей статьи состоит в том, чтобы в наиболее доступной форме рассказать о строении и

свойствах некоторых малоизвестных соединений металлов. Начнем с неметаллов, чтобы лучше понять, чем от них отличаются металлы.

ВАЖНЕЙШИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ НЕМЕТАЛЛОВ

Самые неметаллические элементы – это инертные газы. В твердом состоянии, например при глубоком охлаждении, они образуют кристаллы, построенные как бы из твердых шариков. В валентном отношении этим атомам ничего не надо, их электронные оболочки насыщены, замкнуты, они очень слабо взаимодействуют друг с другом. Можно сказать, что эти атомы почти не ощущают друг друга.

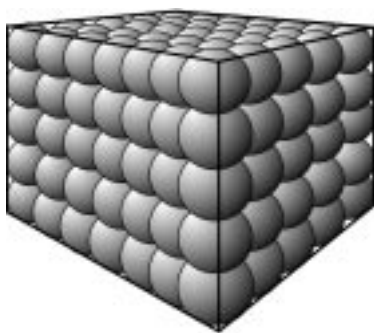


Рис. 1. Модель инертных газов в кристаллическом состоянии.

Ряд атомов других элементов-неметаллов, претерпев минимальные химические взаимодействия, входит в состав простейших молекул, образуя при этом у каждого атома замкнутую электронную оболочку. Такие молекулы начинают напоминать атомы инертных газов, правда, геометрически более сложные. Таковы, например, молекулы галогенов F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . В твердом состоянии кристаллы этих молекул

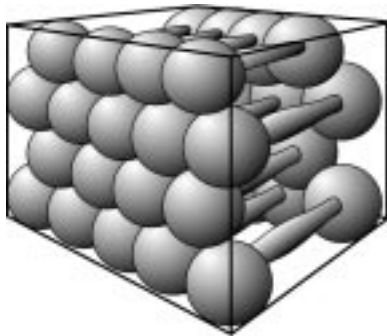


Рис. 2. Модель кристаллов двухатомных молекул.

кул напоминают ящик с гантелями. Таковы же кристаллы, построенные из молекул O_2 , N_2 , и другие.

Если мы найдем как ученые или выучим как ученики рецепт, как из комбинации атомов строить все более геометрически сложные молекулы (например, H_2O , NH_3 , C_2H_5OH , C_6H_6), такие, чтобы у каждого атома молекулы обнаруживалась бы замкнутая насыщенная электронная оболочка, напоминающая оболочку инертного газа, то узнаем, как полчать так называемые молекулярные вещества. Молекулярными веществами называются такие вещества, в которых химические взаимодействия внутри молекулы принципиально более сильные, чем между молекулами. В кристаллическом состоянии такие вещества всегда будут напоминать ящик с какими-нибудь экзотическими (разнообразными по форме) фруктами или предметами [1, 2].

Все успехи органической химии, биохимии, да и самой живой природы связаны с освоением приемов, позволяющих конструировать такие молекулы, иногда очень большие. Но следует обратить внимание на то, что людьми и природой при этом используется очень ограниченный набор атомов и очень ограниченным оказывается набор реализуемых типов связей. Почти все типы известных ковалентных химических связей упоминаются уже в школьном учебнике. Легко выясняется, что для подавляющего большинства металлов конструирование подобных обособленных молекул оказывается труднореализуемой задачей. Причем не только для современной химии, возможности которой, конечно, сильно ограничены, но, что более важно, для самой природы. Так, в условиях Земли соединения металлов, построенные из обособленных молекул, почти не встречаются. Почему это так? Где металлы переходят в неметаллы и что действительно нового можно обнаружить в современной химии металлов, мы сейчас увидим.

МЕТАЛЛЫ В МОЛЕКУЛЯРНОМ СОСТОЯНИИ

Попробуем понять, что же все-таки отличает металлы. Во-первых, их электронные оболочки крайне далеки от завершения. Слово “крайне” требует пояснения. Так, нехватка двух электронов до оболочки инертного газа – это уже много. Добавить атому два лишних электрона удастся только для очень электроотрицательных элементов. И второе, что еще более важно, – это то, что электронные оболочки легко деформируются (иными словами, легко поляризуются). Электронные оболочки атомов тяжелых элементов более поляризуемы. Поэтому металлические свойства нарастают сверху вниз по Периодической системе. Структура кристаллического металла в таком случае начинает напоминать сильно сдавленные, плотно упакованные шарики. При “бытовом” модельном представлении эта ситуация будет напоминать ящик с сильно сдавленными и уже частично вытекшими помидорами.

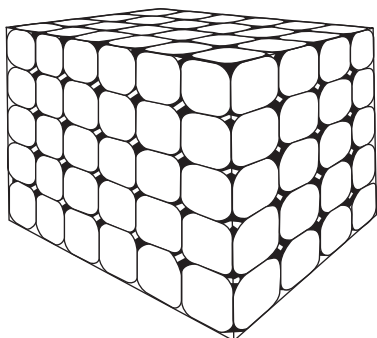
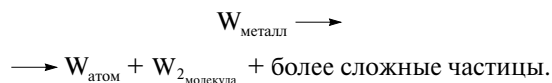


Рис. 3. Модель металлов в кристаллическом состоянии.

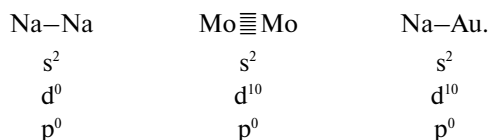
В таком случае выдавленная наружу томатная паста выполняет роль клея. Ту же роль в металле играет электронный газ, который удерживает, стягивает своим делокализованным отрицательным зарядом частично лишенные электронов катионы металла.

И тут выясняется, что “мягких” атомов, готовых легко отдать часть (небольшую) своих электронов, в природе очень много. Эти “мягкие” атомы готовы взаимодействовать с чем угодно, в том числе и с другими такими же атомами. Связи между ионами металла, которые обеспечивает “электронный газ”, оказываются ненаправленными, делокализованными. Таких атомов несравнимо больше, чем атомов, готовых образовать жесткие, сильно обособленные от окружающего взаимодействия геометрические каркасы, именуемые молекулами [3, 4].

Можно ли заставить атомы металла образовать строго направленные связи? Например, поможем ему разрушить многочисленные межметаллические связи, испарив его, как мы испаряем воду. Правда, для металлов требуется значительно более высокая температура. И тут неожиданно выясняется, что очень многие металлы испаряются в виде димерных молекул:



Так, например, в газовой фазе обнаруживаются молекулы Li_2 , Na_2 , Mo_2 , W_2 , Na-Au и многие другие. Анализ их электронного строения показал, что связи в таких молекулах могут быть как ординарными, так и кратными, как неполярными, так и полярными [3, 5].



Оказалось, что кратность связи может достигать шести, что было неизвестно для неметаллических

атомов. Сравним эти молекулы с молекулами Cl_2 , N_2 , HCl :



Обратим также внимание на то, что в новых для нас молекулах металлов реализуются завершённые электронные подоболочки, и это понятно и логично, так как каждая подоболочка, имеет свою энергию. Правда, “завершается” лишь подоболочка, а не оболочка, как в молекулах неметаллов. Молекулы металлов уже сильно напоминают молекулы типичных неметаллов, однако сохраняют ярко выраженную готовность при приближении любого реагента проявить свои металлические свойства, предоставив для взаимодействия свои электроны (в первую очередь s -электроны) и электронные вакансии (p^0).

Таким образом, перед нами некоторое новое знание о поведении атомов металлов в так называемом нульвалентном состоянии (то есть не катионном и анионном).

НОВЫЕ ТИПЫ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ. ЭЛЕКТРИДЫ

Перейдем к катионному состоянию металлов. Поскольку катионное состояние наиболее характерно для самых электроположительных металлов (щелочных и щелочноземельных) и именно у них проявляется в наиболее чистом виде, то будем говорить именно о них.

Хорошо известно, что энергия кристаллических решеток типично ионных соединений очень высока. Это самые прочные из всех существующих химических связей. Однако, как известно, многие ионные соединения легко растворяются в полярных растворителях. Основной энергетический фактор, обуславливающий переход ионных соединений в раствор, — это энергия сольватации соответствующих ионов: катионов и анионов, то есть кулоновское взаимодействие катиона и аниона между собой заменяется кулоновским взаимодействием катиона и аниона с полярным растворителем. Понятно, что для того, чтобы растворение вообще происходило, энергия сольватации должна компенсировать энергию кристаллической решетки. Мы не будем сейчас заниматься точным определением энергетического баланса этих двух взаимодействий, покажем только в качестве примера, что энергии (теплоты) гидратации простейших катионов — это очень большие величины:

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	NH_4^+
кДж/моль	520	400	325	300	300

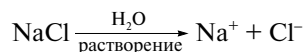
Сравним эти величины с энергиями некоторых простейших ковалентных связей:

	CH_3-CH_3	F-F	Cl-Cl	H-OH
кДж/моль	347	243	157	463

Почему же при таких больших величинах энергий сольватации мы не изображаем в реакционных схемах сольватирующие молекулы, а в лучшем случае уравнение растворения записываем так:

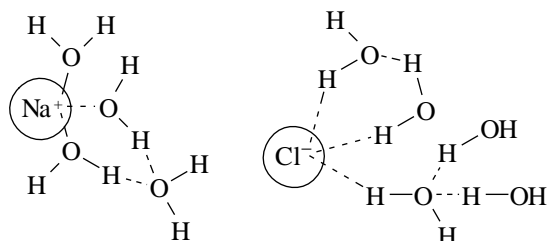


или еще проще:

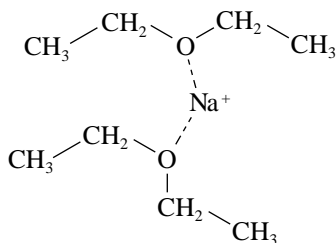


Да потому, что, во-первых, в каждый конкретный момент мы не знаем, сколько молекул воды находится вокруг соответствующего иона, а во-вторых, эти сольватирующие молекулы все время обмениваются своими позициями со свободными молекулами растворителя. Поэтому, запомнив, что ионы должны быть очень эффективно сольватированы в растворе, нам проще вообще не изображать сольватирующие молекулы [2, 4].

Понятно, что в каждом растворителе энергии сольватации будут различными. Очень хороша вода, так как в ней добавляются еще энергии водородных связей и вода очень хорошо сольватирует не только катионы, но и анионы (пунктиром показаны водородные связи):

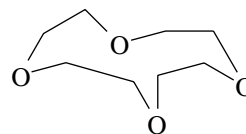


Органические растворители, например простые эфиры R-O-R, сольватируют катионы и анионы значительно хуже воды, поскольку: а) у них нет удобных для взаимодействия с анионом атомов водорода с достаточно большим положительным зарядом и б) при сольватации катионов атомами кислорода органические хвосты эфирных молекул сильно мешают друг другу:



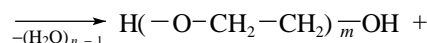
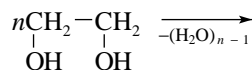
Однако были найдены удивительно красивые полиэфирные соединения, названные краун-эфирами, сольватирующая (комплексобразующая) способность которых оказалась намного выше, чем у простых эфиров. Свое название они получили от

английского слова crown – корона (они действительно похожи на корону):

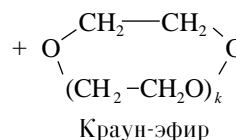


В этих эфирах органические фрагменты уже не мешают друг другу, а, наоборот, помогают разместить атомы кислорода в позициях, очень удобных для дальнейшего присоединения к катиону металла, то есть в энергетическом плане органические фрагменты краун-эфиров не только не дестабилизируют сольватационное комплексобразующее взаимодействие кислорода с металлом, а даже способствуют тому, чтобы оно стало как можно более эффективным.

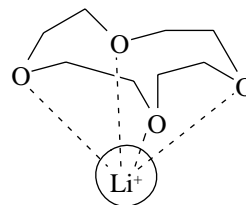
Проще всего краун-эфиры получают из этиленгликоля:



Полимер



По числу атомов кислорода краун-эфиры обозначаются как краун-4, краун-5 и т.д. Но различаясь геометрическими размерами, краун-эфиры оказываются специфическими комплексобразующими молекулами для катионов различного размера. Так, краун-4 хорош для Li^+ , краун-5 – для Na^+ , краун-6 – для K^+ . Причем каждый краун-эфир очень хорошо “узнает” катион соответствующего ему размера и довольно прочно присоединяется к нему [2, 6]:



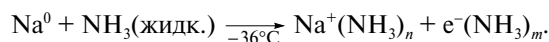
Два исключительно важных практических результата являются следствием этого сильного и специфического взаимодействия между краун-эфиром и соответствующими им катионами. Во-первых, сугубо неорганические соли стало возможным переводить в раствор органического растворителя, то

есть удалось нарушить фундаментальный принцип химии: подобное растворяется в подобном. И, во-вторых, стало возможным получать принципиально новые вещества и материалы.

Действительно, катион, внедрившийся в середину краун-эфира, по отношению к внешним молекулам органического растворителя предстает уже не как неорганический ион, а как некоторый новый углеводород. Это на самом деле так, поскольку наружу “торчат” в основном атомы водорода метиленовых групп. Так, в присутствии краун-эфира оказывается возможным растворять в органическом растворителе, например, KMnO_4 и проводить многие тонкие органические реакции с этим ионным неорганическим окислителем, что до открытия краун-эфиров было невозможно.

Сольватация аниона в данном случае не очень важна, так как анион MnO_4^- достаточно велик по размеру, заряд в нем в значительной степени делокализован и энергия его сольватации много меньше, чем энергия сольватации катиона.

Теперь поговорим о новых материалах, содержащих ионы металлов. Приблизительно 15 лет назад были впервые получены новые ионнопостроенные вещества и материалы – электриды. Известно, что щелочные металлы легко растворяются в чистом жидком аммиаке (т. кип. = -36°C), давая яркоокрашенные синие растворы.



При этом в растворе оказываются сольватированные катионы $\text{Na}^+(\text{NH}_3)_n$ и сольватированные электроны $e^-(\text{NH}_3)_m$. Если попробовать упарить такой раствор, то весь аммиак улетит, а электрон вернется к натрию. Единственным результатом окажется то, что вместо куска металлического натрия мы получим порошок. Эксперимент можно изменить, добавив в раствор подходящий краун-эфир в количестве, точно соответствующем числу катионов Na^+ , и затем испарить аммиак. Выясняется, что и при этом удастся испарить весь аммиак. Однако в этом случае электрону не удастся вернуться к катиону Na^+ , защищенному комплексообразованием с краун-эфиром. В результате получается новый ионнопостроенный материал – электрид [7]. В кристаллической решетке этого материала обнаруживаются катионы натрия, включенные в скорлупу краун-эфира, и как будто больше ничего. Но при более внимательном анализе выявляются систематически расположенные пустоты, в каждой из которых локализован электрон, так что зарядовый баланс материала сохраняется.

Полученный материал по своей кристаллической структуре напоминает решетку типичных ионных соединений. И в то же время он обладает достаточно высокой электропроводностью (как типичный металл), так как электрон имеет возможность практически свободно перемещаться внутри этой решетки.

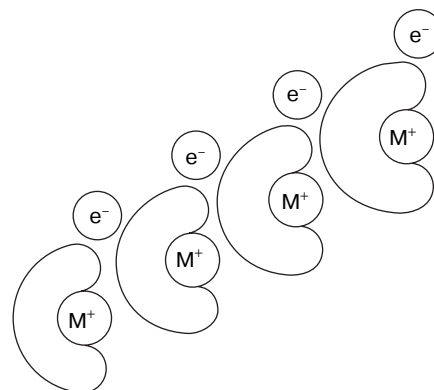


Рис. 4. Электрид состава $[(\text{краун})\text{M}^+][e^-]$.

Еще один новый ионнопостроенный материал получается, если мы в описанном выше эксперименте, протекающем с использованием щелочного металла, жидкого аммиака и краун-эфира, возьмем иное соотношение щелочной металл : краун-эфир, а именно 2 : 1, то есть щелочного металла возьмем вдвое больше, чем краун-эфира. В этом случае в кристаллической решетке образующегося материала вместо пустот, заполненных электронами, обнаруживаются настоящие анионы, и это – анионы щелочного металла [7]!

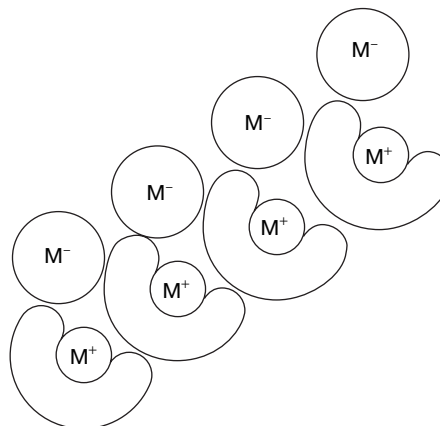
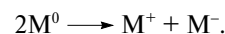
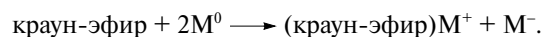


Рис. 5. Электрид состава $[(\text{краун})\text{M}^+][\text{M}^-]$.

Суть данного химического процесса – реакция диспропорционирования

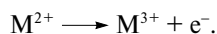


Движущая сила этой реакции – энергетический выигрыш, обусловленный комплексообразованием соответствующего краун-эфира с катионом щелочного металла:



Причем этот выигрыш столь велик, что с лихвой компенсирует невыгодность образования необычного аниона M^- . По сути дела, этот дополнительный электрон насильственно внедряется в атом щелочного металла. Правда, справедливости ради нужно заметить, что нахождение дополнительного электрона на атоме щелочного металла все-таки энергетически выгоднее, чем его нахождение в “свободном” состоянии в решетке классического электроида. Отчасти это связано с тем, что в анионе M^- реализуется заполненная электронная оболочка s^2 . В целом же анион M^- , конечно, удерживает электрон крайне слабо, и поэтому новое кристаллическое ионное вещество проявляет практически металлическую электропроводность. Таким образом, в этом материале наблюдается необычное сочетание свойств: ионная кристаллическая структура и металлическая электропроводность.

Анализ соответствующей литературы, однако, показывает, что такое сочетание свойств не столь уж необычно. Так, иодиды церия и лантана CeJ_2 и LaJ_2 в твердом состоянии также имеют ионную кристаллическую решетку и одновременно обладают и металлической проводимостью. Последняя обусловлена переходом части двухвалентных катионов в трехвалентные по схеме

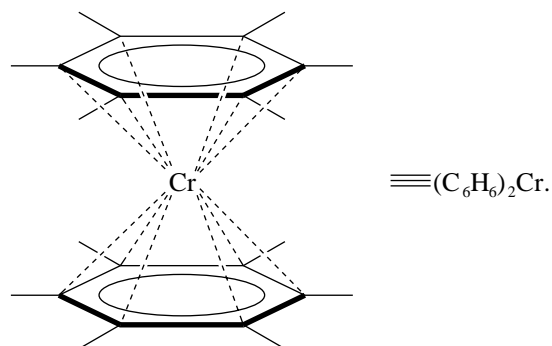


Таким образом, из вышеизложенного можно сделать вывод, что и атомы металлов, и катионы металлов не желают находиться в изолированном состоянии, они соединяются друг с другом ковалентными связями или с краун-эфирами кулоновским взаимодействием.

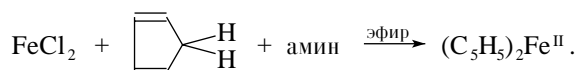
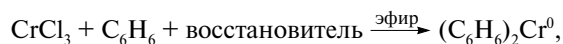
САНДВИЧЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Сформулировав эту обобщающую точку зрения, мы мгновенно получаем в руки новый полезный рецепт для нашей синтетической практики. Обратим внимание на схему, иллюстрирующую процесс испарения металла. Среди частиц, которые образуются при испарении, есть и свободные атомы. Что получится, если этот газ попробовать сконденсировать на какой-либо холодной поверхности? В простейшем случае получается тончайший слой металла. Такая технология находит применение в электронной промышленности в производстве микроэлементов, когда последовательно, послойно осаждаются разные металлы и сложные вещества. Результат кардинально меняется, если одновременно конденсировать атомы металла и какое-либо органическое или неорганическое вещество. Оказывается, что при этом почти обязательно протекают химические реакции и образуются новые соединения. Например, если соконденсировать атомы хрома и бензол (можно использовать и его гомологи — толуол, ксилол, мезитилен и др.), то образуется соединение бисбензолхром. В нем необычно все: во-первых,

структура — атом хрома “запечатан” между двумя плоскими бензольными кольцами; во-вторых, химическая связь — атом хрома связан с двенадцатью равноудаленными атомами углерода, при этом необычно валентное состояние каждого углеродного атома; и, наконец, в-третьих, совершенно своеобразно химическое поведение этого соединения:

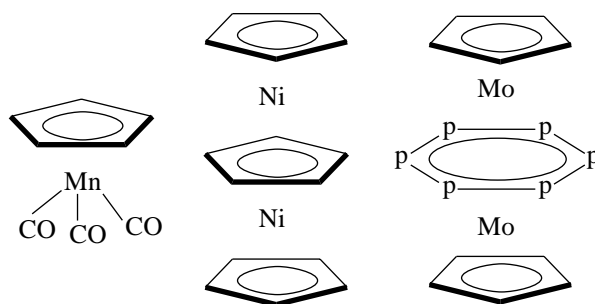


Бисбензолхром относится к так называемому классу сэндвичевых комплексов, которые получили свое название благодаря внешнему сходству с весьма распространенным ныне типом пищевого продукта. Описанный нами метод синтеза бисбензолхрома очень нагляден, но не экономичен, так как установка для одновременного соосаждения разных веществ очень дорога. Для большинства известных сегодня сэндвичевых комплексов были найдены принципиально более дешевые и методически более удобные методы их синтеза. Приведем без комментариев схемы двух таких синтезов, выполняемых в органических растворителях:



Метод же соконденсации используется лишь в некоторых случаях.

В настоящее время известны не только сэндвичевые комплексы металлов, но и полусэндвичи, многопалубные сэндвичи, неорганические сэндвичи и т.д. Всего известно несколько тысяч подобных соединений [1 – 6].

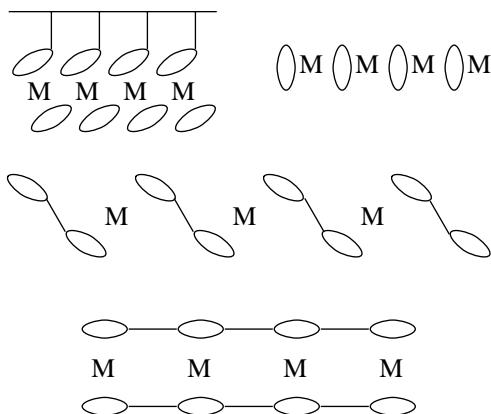


Несмотря на необычность написанных формул, которые действительно ошеломляют, в первую очередь тем, что не соответствуют классическим знаниям о валентности, эти соединения представляют сегодня не только академический интерес. Они находят практическое применение, основанное на особенностях их строения и свойствах:

1) на возможности их полного разложения в удобных для нас условиях с выделением при этом свободного металла, что находит применение, например, в электронной промышленности;

2) на возможности внедрения этих соединений в самые разнообразные современные материалы, привнося в них собственные полезные физические и химические свойства: фото- и радиочувствительность, термостабильность, легкость протекания ред/окс процессов, наличие окраски и магнитного момента;

3) на возможности конструировать на их основе совершенно новые материалы. Например, мы можем легко нарисовать четыре основных типа сэндвичевых полимеров, которые будут различаться взаимным расположением металлических атомов относительно друг друга. Приведем схематически структуры этих полимеров:



Расстояние между металлическими атомами и их взаимодействие совершенно специфичны в каждом конкретном случае и отличны друг от друга. Мы не имеем возможности даже упрощенно обсудить характер взаимного влияния атомов металла друг на друга. Это потребовало бы привлечения представлений и концепций, известных сегодня лишь узким специалистам.

Однако, вернувшись к бисбензолхрому, мы можем на простейшем уровне осознать природу химической связи в этом соединении. Вспомним, как построены, например, ионы NH_4^+ , H_3O^+ , AlCl_4^- . В двух первых электронная вакансия (s-вакантная орбиталь) протона H^+ взаимодействует со свободной парой электронов аммиака или воды. Такая хи-

мическая связь называется донорно-акцепторной и иногда изображается следующим образом:



В анионе AlCl_4^- ситуация аналогична и может быть изображена так:



Теперь посмотрим, что представляет собой атом хрома с точки зрения электронных вакансий. У атома хрома шесть своих электронов и шесть вакантных орбиталей. На рис. 6 схематически приведены вакантные орбитали хрома, а также вакантные орбитали бензола, содержащие электронные пары и образующие донорно-акцепторные химические связи с атомом хрома:

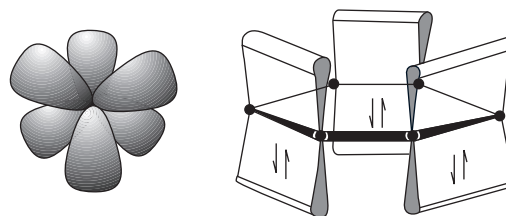


Рис. 6. Схематическое изображение атомных орбиталей хрома и π -орбиталей бензола.

Из приведенного рисунка очевидно, что каждая молекула бензола способна предоставить три пары π -электронов для заполнения ими электронных вакансий хрома. Две молекулы бензола, таким образом, заполняют все электронные вакансии хрома. В результате электронная оболочка хрома становится 18-электронной.

Сейчас известно, что аналогично бензолу к атомам металлов могут присоединяться молекулы этилена, ацетилена, бутадиена, кислорода, азота, водорода, монооксида и диоксида углерода и многие другие, давая комплексы металлов с чрезвычайно важными для химической промышленности свойствами [1 – 6].

Нам хотелось бы, чтобы заинтересованный читатель, прочитав статью, еще раз убедился, что химия как наука таит много неожиданного в самом простом и надо только иметь желание делать смелые шаги на пути познания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shriver D.F., Atkins P.W., Landford C.H. Inorganic Chemistry. Second Edition. Oxford: University Press, England, 1994.

2. *Douglal B., McDaniel D., Alexander J.* Concepts and Models of Inorganic Chemistry. N.Y.: John Wiley and Sons, 1993.
3. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1.
4. Encyclopedia of Inorganic Chemistry. N.Y.: John Wiley and Sons, USA, 1994. V. 8.
5. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987.
6. *Cotton F.A., Wilkinson G., Gans P.L.* Basic Inorganic Chemistry. N.Y.: John Wiley and Sons, Second Edition, 1987.

7. *Dye J.L.* Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61. № 9. P. 1556.

* * *

Дмитрий Анатольевич Леменовский, доктор химических наук, профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Плодотворно работает в области металлоорганической химии переходных металлов. Автор более 125 работ.