

ORGANOELEMENT
CHEMISTRY:
INTEGRATION
OF CHEMISTRY
ON MODERN STAGE

R. A. CHERKASOV

Organoelement chemistry was originated on the meeting point of traditional branches of chemistry – organic and inorganic. It determines the integration of chemistry on the new stage and defines the progress of chemical science in whole. The article gives a short description of scientific ground of this comparatively new chemistry branch.

Элементоорганическая химия, зародившаяся на стыке традиционных ветвей химии: неорганической и органической, знаменует собой интеграцию химии на современном этапе и определяет прогресс химической науки в целом. Дано краткое описание научных основ этой сравнительно новой области химии.

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ: ИНТЕГРАЦИЯ ХИМИИ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ

Р. А. ЧЕРКАСОВ

Казанский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

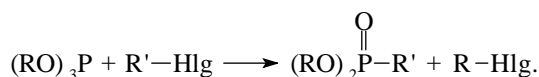
С момента своего возникновения как науки до середины нынешнего века химия разделялась на неорганическую и органическую, две ветви, в значительной степени обособленные друг от друга. На их стыке зародилась и сейчас бурно развивается новая пограничная область химии, которая представляет собой как бы “третью” химию – химию соединений, включающих в себя непосредственно связанные между собой атомы углерода и других элементов Периодической системы, за исключением соединений углерода с водородом, кислородом, азотом, серой, хлором, бромом и иодом. Последние, как известно, называют элементами-органогенами.

Хотя первые элементоорганические соединения стали известны уже более 150 лет назад, в современном виде эта область химии сформировалась в последние 40–50 лет в значительной степени усилиями российских химиков. Особенно велики заслуги академика А.Н. Несмеянова, предложившего термин “элементоорганическая химия” и создавшего первый в мире Институт элементоорганических соединений (ИНЭОС) Российской Академии наук. А.Н. Несмеянов стал основоположником крупнейшей школы химиков-элементооргаников в Москве. В те же годы сложились и в настоящее время успешно работают крупнейшие школы элементооргаников и в других научных центрах России. Широкое развитие эта область химической науки и промышленности получила практически во всех развитых странах.

ЧТО ТАКОЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

К элементоорганическим соединениям (ЭОС) принято относить органические производные элементов Периодической системы, не являющиеся органогенами и содержащие связь элемент–углерод. Следует иметь в виду, что к ЭОС в некоторых случаях относят органические производные некоторых элементов, в которых атом углерода отделен от элемента каким-то другим атомом (чаще всего кислорода, серы, азота). Эти два типа веществ часто в процессе химических превращений переходят друг в друга, как, например, в реакции Арбузова. При

взаимодействии с алкилгалогенидами эфиры фосфористой кислоты образуют диалкилалкилфосфонаты, то есть соединения со связями P—O—C переходят в продукты, содержащие непосредственно связанные атомы углерода и фосфора:



Сочетая черты органических и неорганических веществ, ЭОС не просто суммируют или иным образом комбинируют их свойства: они представляют собой новый, качественно иной тип химических систем, характеризующихся специфическим типом химической структуры и зачастую особым, не имеющим аналогии в классической химической молекуле характером химической связи. Сама химия ЭОС, естественно, впитывая достижения, методы и понятия смежных ветвей химической науки, с первых же этапов своего развития стала оказывать на них заметное влияние. Без преувеличения можно утверждать, что все крупнейшие достижения химии последних десятилетий в основном связаны с химией элементоорганических соединений.

Соединения углерода с другими элементами, в том числе и с теми, которые принадлежат, казалось бы, к неорганическому миру минералов, например металлами, были синтезированы еще в начале XIX века. Однако если природа одних из этих веществ, их строение и характер связи в них еще как-то были понятны, привычны для химиков, например первых органических соединений фосфора (Л. Тенар), мышьяка (Р. Бунзен), цинка (Э. Франкланд), то сущность других не была и не могла быть понята из-за отсутствия в те времена электронной теории химической связи. Так, в комплексе платины с этиленом $\text{K}^+[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученном Цейзе в 1827 году, был совершенно непонятен способ, которым этилен соединен с атомом металла. Лишь в середине нашего века стало ясно, что речь идет о донорно-акцепторной связи, которая образуется путем передачи π -электронов двойной связи этилена на вакантную d -орбиталь платины.

Получение соли Цейзе, так же как и синтез мочевины (Ф. Велер), сыграло важную роль при преодолении виталистических (от лат. *vita* — жизнь) представлений, согласно которым органические вещества образуются под влиянием особой жизненной силы. Эти идеалистические взгляды были опрокинуты также и в результате успешного использования Э. Франкландом в 1849 году металлического цинка для синтеза летучих алкильных производных этого металла



Летучие соединения других металлов, которые можно получить таким способом, позволили уточнить атомные веса многих металлов, и это сыграло важную роль при открытии Д.И. Менделеевым Периодического закона.

Цинкорганические соединения использованы А.М. Бутлеровым в серии органических синтезов, которые послужили ему основой для создания и развития структурной теории химического строения органических соединений. В последующие десятилетия ЭОС выполняли в основном эти две важные задачи: использование в целях органического синтеза и развитие теории химии, прежде всего вопросов природы связи и зависимости свойств вещества от их строения. В качестве одного из примеров можно упомянуть магнийорганические соединения, открытые в первые годы нашего века французским химиком Ф. Гриньяром. Диалкильные R_2Mg и особенно алкил-галогенидные соединения магния RMgHlg сыграли выдающуюся роль в развитии методов синтеза органических соединений, главным образом при создании новой связи углерод—углерод.

Основной движущей силой развития химии ЭОС, безусловно, стала выявившаяся с первых шагов этой новой научной дисциплины возможность практического использования новых соединений. Оно началось с медицины. Успешное применение одного из мышьякорганических препаратов послужило сигналом для синтеза и испытания на биологическую активность других ЭОС: были найдены органические производные ртути и олова с бактерицидными и фунгицидными (противогрибковыми) свойствами. До настоящего времени для борьбы с явлением стука в двигателях внутреннего сгорания используется тетраэтилсвинец $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$. Более 100 лет назад такое уникальное свойство этого соединения было установлено американским исследователем Р. Мидгли.

В начале XX века получило развитие исследование органических производных золота и элементов платиновой группы. С 30–40-х годов пристальное внимание стали привлекать фосфорорганические соединения, многие из которых проявили высокую биологическую активность. Были получены первые органические производные кремния, фтора, алюминия и других элементов, нашедшие впоследствии широкое практическое использование.

Однако качественно новый этап в химии ЭОС обозначился с открытием в 1951 году ферроцена — бис(циклопентадиенил)железа, соединения, в котором органические циклопентадиенильные группировки связаны с атомом железа особым, ранее неизвестным химикам способом. Да и сама структура соединения не имела аналогии среди органических или неорганических веществ. Стало ясно, что открылась дверь в новый безбрежный континент “третьей” химии, в мир веществ с неизвестным ранее способом химического связывания элементов и необычной, подчас фантастической по красоте и сложности структурой. Коротко охарактеризуем особенности связи элемент—углерод (Э—С) в соединениях различных элементов, а также особенности структуры ЭОС, которая и определяется в первую очередь типом химической связи в них, покажем

место элементоорганической химии в системе химических знаний.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ УГЛЕРОД–ЭЛЕМЕНТ

Практически все элементы, включая инертные газы, способны образовывать с атомами углерода химические связи Э–С, характер которых зависит в первую очередь от положения элемента в Периодической системе. За синтез органических производных инертных газов, таких, например, как Xe(CF₃)₂ и его аналогов, Р. Лагов удостоен Нобелевской премии.

Любая химическая связь характеризуется совокупностью свойств: прочностью (энергией), длиной, полярностью, кратностью и т.д.

В классической теории валентности (теории валентных связей) каждой химической связи между атомами соответствует одна обобществленная пара электронов. В зависимости от способа образования химической связи в ЭОС выделяют ковалентную связь, образованную с участием электронов, представляемых обоими атомами, и координационную связь, в которой пара электронов принадлежала одному из атомов (донору); его партнер (акцептор) предоставляет для образования связи вакантную орбиталь.

По степени смещения центра тяжести связующего электронного облака химические связи делят на неполярные и полярные. Крайним случаем последних являются ионные связи, в которых электронная пара полностью принадлежит одному из атомов. По числу электронных пар, образующих химическую связь, ковалентные и координационные связи разделены на простые (ординарные) и кратные.

Классификация химических связей в классической теории

Способ образования	Ковалентные А : В Координационные А: —>В
Степень смещения электронной пары	Неполярные А : В Полярные А ^{δ+} : В ^{δ-} Ионные А ⁺ В ⁻ :
Число связывающих электронных пар	Простые (σ) Кратные (σ + π)

При рассмотрении химических связей с квантовохимических позиций понятие двухцентровой двухэлектронной связи не имеет прямого эквивалента вследствие делокализации электронных орбиталей по всем атомам молекулы. Переход к локализованным орбиталам часто позволяет анализировать химические связи в рамках классических представлений. Однако в тех случаях, когда процедура локализации не дает возможности выделить в молекуле локализованные двухцентровые орбитали, реализующиеся связи относят к многоцентровым двух-

или многоэлектронным (примеры будут рассмотрены ниже). Такие связи присущи электронодефицитным молекулам и ненасыщенным соединениям с сопряженными связями.

Все ЭОС по характеру связи Э–С можно условно разделить на три типа:

- 1) преимущественно ионные, образованные элементами главных подгрупп I (Li–Fr) и II (Be–Ba) групп;
- 2) преимущественно ковалентные, образованные элементами главных подгрупп III (B–Tl), IV (Si–Pb) и V (P–Bi) групп и подгрупп Cu и Zn;
- 3) преимущественно с участием *d*-орбиталей (ЭОС переходных металлов): Sc–Ni, Y–Pd, La–Pt.

Первые два типа ЭОС образованы так называемыми типичными элементами, то есть элементами с заполненными внутренними электронными слоями и имеющими на внешнем *n*-слое от ns^1 до ns^2np^5 электронов. Переходные элементы характеризуются наличием незаполненной предвнешней *d*-орбитали $(n-1)d^{1-9}$.

Остановимся в первую очередь на соединениях, образованных типичными элементами. Соединения переходных элементов в силу их специфики рассмотрим отдельно.

ПРОСТЫЕ СВЯЗИ Э–С

Все типичные элементы могут образовывать простые σ-связи Э–С с участием негибризованных *s*-орбиталей (элементы I группы) и гибридных *sp*-, *sp*²-, *sp*³-орбиталей (элементы II, III, IV и V групп). Партнеры связи углерод и элемент различаются по способности притягивать к себе электроны – по электроотрицательности (χ). Это понятие ввел в 1932 году Л. Полинг. Ниже приведены примеры электроотрицательности некоторых элементов (шкала Полинга):

Na	Mg	Al	Sn	Si	B	P	J	C	S	Br	Cl	N	O	F
0,9	1,2	1,5	1,7	1,8	2,0	2,1	2,4	2,5	2,5	2,5	3,0	3,0	3,5	4,0

Нетрудно видеть, что углерод в этом ряду занимает промежуточное положение среди наиболее распространенных элементов. Следует, однако, отметить, что элементы-органогены в основном более электроотрицательны, чем углерод, и их связь с ним поляризована так, что углерод несет некоторый (эффективный) положительный заряд $C^{\delta+} \rightarrow \delta^-$. Напротив, связь с типичными элементами, менее электроотрицательными (более электроположительными), чем углерод, поляризована противоположным образом: $C^{\delta-} \leftarrow \delta^+$. Это существенно сказывается на характере химического реагирования чисто органических и элементоорганических молекул: в первом случае ионный (гетеролитический) разрыв связи дает частицу с положительно заряженным

углеродом (карбокатион) >C^+ , во втором — с отрицательно заряженным (карбанион) >C^- .

Степень ионности связи Э—С определяется соотношением электроотрицательности обоих атомов ($\chi_{\text{Э}}$ и $\chi_{\text{С}}$). Процент ионности связи

$$\text{Э—С} = 100[1 - e^{-1/4}(\chi_{\text{Э}} - \chi_{\text{С}})^2].$$

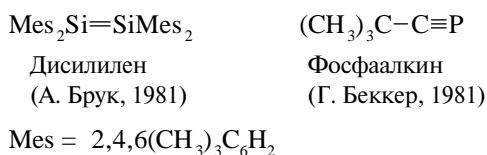
Из этого уравнения легко установить, что связь Э—С на 50% и более ионная, если разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$) $\geq 1,7$. Примеры различных по ионности связей С—Э приведены ниже.

$\Delta\chi$	0,5	0,7	0,8	0,9	1,0
Процент ионности	6	12	15	18	22
Связь	C—As	C—Si	C—Sn	C—Ti	C—Al
$\Delta\chi$	1,2	1,3	1,5	1,6	1,8
Процент ионности	30	34	43	47	57
Связь	C—Sc	C—Mg	C—Li	C—Na	C—Cs

В общем случае полярность связи С—Э с участием типичных элементов возрастает в главных подгруппах Периодической системы сверху вниз: растет эффективный отрицательный заряд на атоме углерода и снижается стабильность веществ. Так, тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (Т кипения $26,5^\circ\text{C}$) — достаточно инертное вещество, в то время как тетраметилсвинец $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ (Т кипения 110°C) легко разлагается на свету. В пределах периода полярность связи уменьшается слева направо; в этой же последовательности растет устойчивость ЭОС. Например, метилсеребро CH_3Ag разлагается при -40°C , а тетраметилолово $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ кипит без разложения при 78°C .

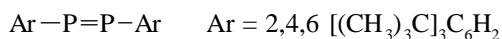
КРАТНЫЕ СВЯЗИ С=Э И Э=Э

До 60-х годов считали, что элементы третьего и более высоких периодов неспособны образовывать кратные связи между собой и атомом углерода (гипотеза Малликена—Пицера). Неоднократные попытки синтезировать фосфорные, кремниевые и другие аналоги этилена и ацетиленов были безуспешными, однако (начиная с 1961 года) при низких температурах были зафиксированы спектральными методами некоторые фосфор- и кремнийорганические непердельные вещества (например, $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{P}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{P}$). Позднее были синтезированы вполне устойчивые элементоорганические аналоги алкенов, ацетиленов, пиридина и многие другие.



Э = P, As, Bi, Sb

Фосфабензол и его аналоги
(А. Аши, 1970)



Дифосфен
(М. Йошифуи, 1981)

В этих соединениях кратные связи представляют собой классические $p_\pi-p_\pi$ -связи, мало отличающиеся по способу образования от π -связей в соединениях углерода. Конечно, π -связи С—Э менее прочны, и для стабилизации таких соединений прибегают к особым приемам: вводят объемные, заслоняющие кратную связь заместители (кинетическая стабилизация) или конструируют высокооспряженную систему, как в молекулах элементабензолов (термодинамическая стабилизация).

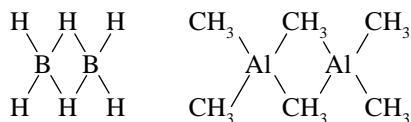
Сравнительно недавно (Т. Фридлерг и др., 1982) был описан необычный тип связи в оловоорганических аналогах этилена — так называемые трансскошенные (trans-folded) связи элемент—элемент. В молекуле замещенного дистаннилена $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}\cdots\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ длина связи Sn—Sn (формально двойной) равна $2,76 \text{ \AA}$, то есть почти такая же, как в молекуле $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($2,77 \text{ \AA}$). Угол между Sn—Sn-связью и SnC_2 -плоскостью каждой половинки молекулы составляет 41° . π -Связь между атомами олова образуется слабым перекрытием p -орбиталей олова, как бы скошенных друг относительно друга. Таким образом, мы сталкиваемся с резким различием между кратной связью С=С в этиленовых производных или связью Si=Si в представленной выше структуре дисилилена и приведенным здесь типом связи олово—олово.

До сих пор описывали такой способ химического связывания в ЭОС, который характерен и для обычных органических молекул (с некоторыми исключениями). Однако существуют ЭОС типичных элементов, которые не поддаются описанию в рамках классических представлений о локализованных двухцентровых двухэлектронных связях. Это так называемые электронодефицитные молекулы, в которых число валентных электронов меньше $2(n-1)$, (n — число атомов в молекуле). Такие ЭОС образуют элементы подгруппы бериллия и бора.

Рассмотрим этот случай на примере простейших соединений — гидридов бора и диалкилборанов, которые существуют в виде димеров B_2H_6 и $\text{R}_4\text{B}_2\text{H}_2$. Попытки описать их электронную структуру в предположении существования связи В—В ни к чему не приводят, так как для этого требуется минимум 14 валентных электронов, а два атома бора и шесть атомов водорода (или два атома бора, два водорода и четыре углерода) имеют всего 12 электронов.

Оказывается, эти соединения существуют в виде мостиковых структур, в которых связывание в

мостиковом фрагменте В–Н–В осуществляется посредством трехцентровой двухэлектронной связи. Можно также представить себе, что связь в четырехцентровом узле B_2H_2 осуществляется четырьмя электронами, обслуживающими эти четыре центра:



В качестве мостикового может служить и атом углерода, как в димере триметилалюминия или полимере диметилбериллия.

Аналогичным образом описывают циклические производные кремния и германия, так называемые сил- и герматраны, в которых установлено наличие так называемой трансаннулярной донорно-акцепторной связи $N \rightarrow \Delta$ (рис. 1).

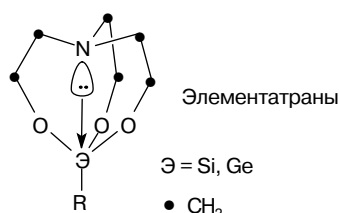


Рис. 1

Одна из точек зрения предполагает перенос неподеленной пары электронов азота на вакантную d -орбиталь атома Δ . Однако современные квантовые расчеты отдают предпочтение трехцентровой ($N-\Delta-R$) четырехэлектронной связи (неподеленная пара электронов азота и электроны связи $\Delta-C$). В этих соединениях типичные элементы обладают как бы повышенной валентностью (гипервалентные соединения).

СВЯЗЬ УГЛЕРОД – ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ

Как и типичные элементы, переходные металлы (ПМ) образуют с углеродом ординарную двухэлектронную двухцентровую связь. Такая связь сильно поляризована, и устойчивыми являются далеко не все алкильные или арильные производные металлов. Органические группы в этих соединениях (σ -комплексах) предоставляют для образования связи $\Delta-C$ один электрон и относятся, таким образом, к типу одноэлектронных лигандов.

Однако самая характерная особенность ПМ заключается в их способности образовывать координационные соединения с неопредельными лигандами (см. также статьи: *Харитонов Ю.Я.* Комплексные соединения // *Соросовский Образовательный Журнал*. 1996. № 1. С. 48–56; *Темкин О.Н.* Каталитическая химия // Там же. С. 57–65). Полное описание связи металла с олефином, впервые разработанное Чаттом, Дьюаром и Дункенсоном, предполагает образование σ - и π -связывания металла с двойной уг-

лерод-углеродной связью лиганда: π -электроны связи $C=C$ предоставляются для образования координационной σ -связи; ПМ при этом использует свои вакантные p - или d -орбитали. Вместе с тем осуществляется и обратная передача электронов с заполненной d -орбитали металла на разрыхляющую орбиталь олефина. По своей природе эта обратная связь (ее называют дативной) является π -связью. Наличие дативных связей обуславливает кратный характер связывания $C-ПМ$ и отличает ЭОС ПМ от соединений углерода с типичными элементами и органогенами.

Следует отметить, что здесь приведено весьма упрощенное описание связи $C-ПМ$, более глубокое понимание природы этой связи трудно осуществить в рамках классических позиций (как, впрочем, и образование многоцентровых многоэлектронных связей). В этих случаях необходим молекулярно-орбитальный подход, однако он требует специальной подготовки и находится за пределами тематики статьи.

Естественно возникает вопрос, сколько неопредельных лигандов может быть связано одновременно с атомом ПМ в его π -комплексах. Это определяется правилом 18 электронов: атом ПМ стремится образовать электронную оболочку соответствующего инертного газа. В то же время неопредельный лиганд способен донировать атому ПМ различное число π -электронов – существуют двух-, трех-, четырех-, пяти- и шестиэлектронные лиганды. Характером лигандов, окружающих центральный атом, определяется и структура соответствующего органического производного металла. Эти и другие вопросы, связанные с химией ЭОС ПМ, будут рассмотрены в следующей статье.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Охлобыстин О.Ю.* “Третья” химия: (Элементоорганические соединения). М.: Наука, 1965. 199 с.
2. *Ольдеков Ю.А., Майер Н.А.* Введение в элементоорганическую химию. Минск: Наука и техника, 1973. 240 с.
3. Химия элементоорганических соединений / Под ред. Р.А. Черкасова. Казань: Казан. ун-т, 1992. Ч. 1. 130 с.; 1993. Ч. 2. 81 с.
4. *Дей К., Селбин Л.* Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976. 568 с.
5. *Колмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Фимпе Р.* Металлоорганическая химия переходных металлов. М.: Мир, 1989. Ч. 1. 504 с.; Ч. 2. 396 с.
6. *Шусторович Е.М.* Химическая связь в координационных соединениях. М.: Знание, 1975. 112 с.

* * *

Рафаэль Асхатович Черкасов, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой высокомолекулярных и элементоорганических соединений Казанского государственного университета. Область научных интересов: синтез, структура и реакционная способность элементоорганических соединений. Автор около 500 научных публикаций в зарубежной и отечественной печати.