

NEW TYPES  
OF CHEMICAL  
COMPOUNDS –  
ELEMENTAALKENES  
AND -ALKYNES

R. A. CHERKASOV

*The review on a new type of unsaturated compounds – elementaalkenes and -alkynes, which are organoelement analogs of olefines and acetylenes is presented. The factors that stabilize the molecules with  $(p-p)_\pi$ -multiple bonds  $C=E$ ,  $E=E$  (where  $E$  are elements of main subgroups of IV and V groups of Periodic System) and  $C\equiv E$  (where  $E = P$  or  $As$ ) are discussed.*

*Приводятся сведения о новом типе непредельных соединений – элементаралкенах и -алкинах, представляющих собой элементарорганические аналоги олефинов и ацетиленов. Обсуждаются факторы, стабилизирующие молекулы с  $(p-p)_\pi$ -кратными связями  $C=\mathcal{E}$  и  $\mathcal{E}=\mathcal{E}$ , где  $\mathcal{E}$  – элементы главных подгрупп IV и V групп Периодической системы и  $C\equiv\mathcal{E}$  ( $\mathcal{E} = P$  или  $As$ ).*

© Черкасов Р.А., 1998

## НОВЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ – ЭЛЕМЕНТААЛКЕНЫ И -АЛКИНЫ

Р. А. ЧЕРКАСОВ

Казанский государственный университет

Полнота и многообразие органической химии в значительной степени базируются на способности атома углерода образовывать ненасыщенные (непредельные) соединения, содержащие в своем составе кратные связи: двойные и тройные. Это могут быть связи между атомами углерода  $C=C$  (алкены, арены) и  $C\equiv C$  (алкины, ацетилены) или гетероатомные кратные связи  $C=O$  (карбонильные соединения),  $C=N$  (имины),  $C\equiv N$  (нитрилы),  $N=N$  (азо-, диазо- и аналогичные им вещества) и некоторые другие. Однако во всех перечисленных случаях речь идет о гомо- или гетероатомных кратных связях, образованных элементами второго периода Периодической системы.

Естественно, химиков не могли не интересовать ненасыщенные системы, в которых кратной связью были бы связаны атом углерода и атом тяжелого элемента ( $\mathcal{E}$ ) третьего или более высоких периодов –  $C=\mathcal{E}$ ,  $C\equiv\mathcal{E}$  или тяжелыми элементами между собой  $\mathcal{E}=\mathcal{E}$  или  $\mathcal{E}\equiv\mathcal{E}$ . Однако многочисленные попытки синтезировать устойчивые вещества, включающие такие связи, до середины 60-х годов XX века оставались безуспешными.

Более того, в 40–50-е годы было сформулировано правило Малликена–Питцера (правило двойных связей), в соответствии с которым существование кратных связей  $(p-p)_\pi$  между углеродом и тяжелым атомом или последних между собой невозможно, поскольку, как считалось, перекрывание  $(2p-3p)_\pi$ ,  $(3p-3p)_\pi$  и т.д. невелико из-за диффузности внешних орбиталей, а также отталкивания заполненных внутренних электронных оболочек тяжелых элементов.

Правило двойных связей заметно затормозило развитие исследований в этой области, однако совершенствование экспериментальной техники сделало возможными генерирование и улавливание короткоживущих соединений, которые при обычных температуре и давлении крайне нестабильны. Прорыв в этой области был сделан в 1961 году, когда удалось идентифицировать фосфорсодержащий аналог синильной кислоты  $H-C\equiv P$  (фосфазтин). Соединение было зафиксировано в аргоновой матрице и оказалось устойчивым до температуры  $-124^\circ\text{C}$  при пониженном давлении. Структура фосфазтина была установлена методами спектроскопии, и его обнаружение имело принципиальное

значение, поскольку опровергало правило двойных связей. Интересно отметить, что молекулы HCP были впоследствии обнаружены в межзвездном пространстве.

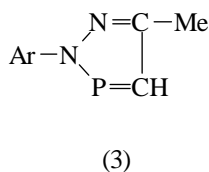
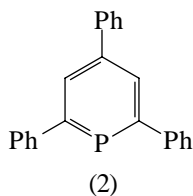
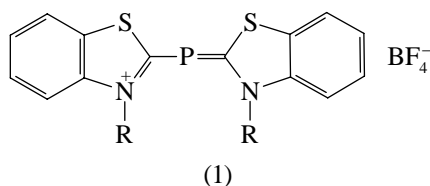
С того момента начались интенсивные поиски методов синтеза и способов стабилизации элементарных алкенов и -алкинов, которые принято называть соединениями низкокоординированных элементов Э<sup>I</sup> и Э<sup>II</sup>, где Э = P, As, Si, Ge, Sn и многие другие в основном непереходные элементы<sup>1</sup> IV и V групп Периодической системы.

### СТАБИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИЗКОКООДИНИРОВАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ

Рассмотрение химии элементарных алкенов и -алкинов начнем с производных элементов главной подгруппы V группы, поскольку только для них, а точнее, для фосфора получены и широко исследованы оба типа веществ: фосфаалкены R<sub>2</sub>C=PR, в которых атом фосфора имеет координационное число, равное двум (обозначается P<sup>II</sup>), и фосфаалкины RC≡P с однокоординированным атомом P<sup>I</sup> [1, 2]. Аналогичных соединений мышьяка известно значительно меньше, а арсаалкины представлены лишь одним примером [3]. В последние годы получены и олефиновые аналоги других элементов V группы.

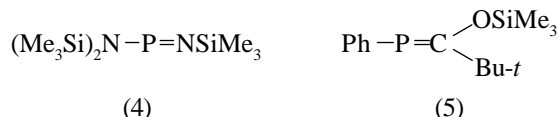
#### Фосфаалкены

Синтез первых устойчивых соединений двухкоординированного фосфора был осуществлен в середине 60-х годов. Сначала К. Димрот и П. Гофман синтезировали стабильное в обычных условиях производное P<sup>II</sup> – молекулу фосфаметинцианина (1), затем Г. Мэркль и Н.Н. Мельников с сотрудниками получили замещенный фосфабензол (2) и диазфосфолы (3) соответственно:

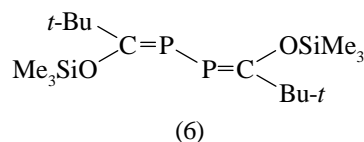


<sup>1</sup> Укажем, что возможность образования кратных связей металл–металл между атомами переходных элементов (даже четверных) также давно известна, но соединения, содержащие такие связи, не относят к классу элементарных алкенов и -алкинов.

В этих трех структурах P<sup>II</sup> атом включен в сопряженную систему кратных связей соответствующих гетероциклов. Позднее усилиями Э. Никке, О. Шерера, Г. Беккера и их сотрудников были созданы ациклические, линейные производные P<sup>II</sup>, в которых двойная связь P=N (4) или P=C (5) как бы заслонена объемными заместителями типа триметилсилильной (Me<sub>3</sub>Si) или *трет*-бутильной групп (*t*-Bu) групп, что увеличивает устойчивость таких структур:

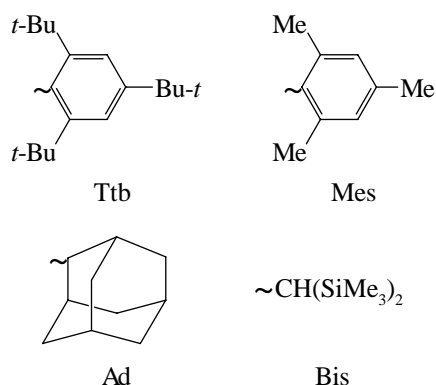


Экспериментальным достижениям в области создания новых элементоорганических аналогов олефинов способствовали две идеи стабилизации этих ранее недоступных структур. Одна из них предполагает термодинамическую стабилизацию ненасыщенной молекулы и состоит во включении (*p*-*p*)<sub>π</sub>-связи в сопряженную систему. Этим достигается делокализация электронной плотности вдоль сопряженной системы кратных связей, включающей и π-связь углерод–элемент. Хорошо известно, что делокализация электронов повышает устойчивость сопряженной молекулы и представленные выше резонансно-стабилизированные структуры циклических молекул (1)–(3) или ациклической (линейной) структуры (6) представляют собой пример такого способа повышения устойчивости элементарных алкенов и -аренов:



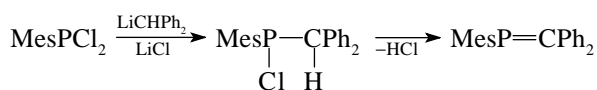
Второй подход к стабилизации молекул с кратными связями углерод–элемент и элемент–элемент, который используется чаще всего, основан на пространственном экранировании кратной связи объемными органическими и элементоорганическими группировками, которые закрывают, заслоняют двойную связь, препятствуя подходу какого-либо реагента к ней и делая тем самым вещество химически более инертным (принцип кинетической стабилизации). Вводя все более и более пространственно-загруженные группы, химики-исследователи добиваются создания большого разнообразия типов элементарных алкенов и -алкинов. В молекулах (4)–(6) такими экранирующими группами служат *трет*-бутильная и триметилсилильная. Кроме них, при создании новых молекул используют и многие другие объемные группировки, такие, как 2,4,6-*трис*-(*трет*-бутил)фенильная (Ttb), 2,4,6-триметилфенильная (меситильная, Mes), адамантильная (Ad), *бис*-(триметилсил)–метильная (Bis) и др. (Для удобства написания химических формул принято

использовать указанные здесь сокращенные обозначения этих громоздких химических систем.)

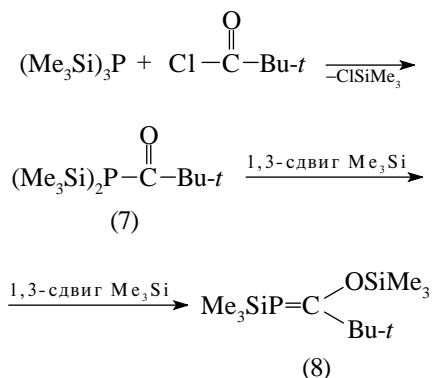


Применяя эти два принципа стабилизации, химики-исследователи синтезировали в последние годы молекулы со связями P=C, P=N, P=P, P=As, P=Sb, P=Si, P=Ge, P=Sn, Si=C, Si=Si, Ge=C, Ge=Ge, Sn=Sn и некоторые другие. Была создана новая область органической и элементоорганической химии – элементных аналогов непредельных соединений.

Разработано множество методов синтеза фосфаалкенов, однако наибольшее распространение получили метод 1,2-элиминирования (отщепления), например, хлористого водорода



(здесь Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) и миграции групп от атома фосфора к другому, электроноизбыточному центру молекулы. Так, триметилсилильная группа может испытывать 1,3-сдвиг от фосфора к кислороду в силилфосфине (7), приводя к фосфаалкenu (8):

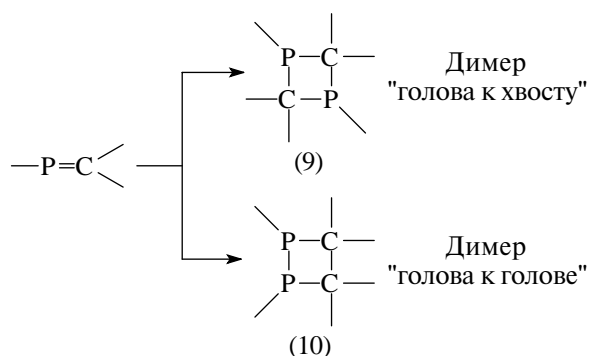


Геометрия молекул фосфаалкенов в общем напоминает аналогичную структуру алкенов: в обоих случаях атом углерода имеет плоскотригональную конфигурацию, что хорошо согласуется с представлениями о (3*p*–2*p*)<sub>π</sub>-связывании атомов фосфора и углерода. Однако в отличие от этиленовых аналогов фосфаалкены характеризуются важной особенностью: атом фосфора обладает неподеленной элек-

тронной парой, которая для своего размещения требует определенного участка пространства. Это приводит к тому, что валентные углы при атоме P<sup>III</sup> (95,5°–116,5°) уменьшены по сравнению с углеродом, находящимся в *sp*<sub>2</sub>-гибридизации (120°). Как и во всех олефинах, двойная связь C=Э примерно на 0,2 Å короче, чем простая связь C–Э. Следует также иметь в виду, что искажение олефиновой структуры может происходить и по причине взаимного отталкивания объемных заместителей при ненасыщенной группировке. Поскольку перекрывание 3*p*-орбиталей фосфора и 2*p*-орбиталей углерода менее эффективно, нежели (2*p*–2*p*)<sub>π</sub> в этиленовых производных, то энергия связи P=C заметно ниже, чем C=C. Вследствие этого фосфаалкены намного более активны в химических процессах, чем их углеродные аналоги. Это, кстати, справедливо для всех элементарных алкенов и -алкинов, свойства которых обсуждаются в настоящей статье.

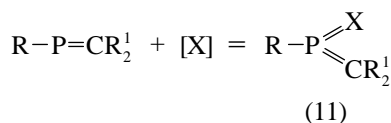
Химические свойства фосфаалкенов весьма разнообразны. С одной стороны, им присущи те же химические реакции, которые характерны для классических π-систем олефинов, диенов, циклоалкенов и т.п. С другой – наличие в их молекулах кратносвязанного атома фосфора определяет не только высокую активность этих молекул, но и качественным образом изменяет их химическое поведение: фосфаалкены вступают в такие химические процессы, которые невозможны для обычных олефинов.

Наиболее характерным типом превращения элементарных алкенов является их склонность к циклодимеризации, а также к образованию более сложных олигомерных образований: три-, тетра- и полимеров. Димеризация фосфаалкенов может происходить по типу “голова к хвосту” с образованием 1,3-дифосфетанов (9) или по типу “голова к голове”, приводя к 1,2-дифосфетанам (10):



Этот тип легко протекающей циклодимеризации имеет аналогию и в чисто углеродных системах (так называемые реакции циклоприсоединения), тогда как другая характерная реакция фосфаалкенов – окисления или сульфирования определяется именно наличием атома фосфора, обладающего неподеленной парой электронов. Она приводит к

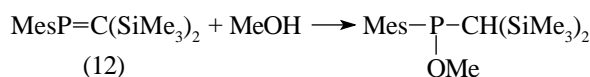
ранее практически не исследованному классу веществ – метилен(тио- или оксо-)-фосфоранам (11).



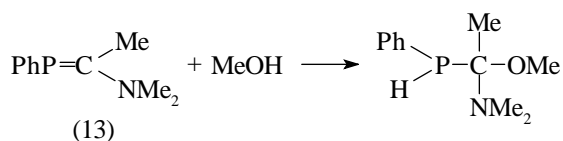
X = S или O

В этой реакции в качестве окисляющих или сульфорирующих реагентов [X] могут выступать молекулы O<sub>2</sub> и S<sub>8</sub> или многие другие обладающие подобными свойствами вещества.

Как и для чисто углеродных аналогов, для фосфаалкенов характерны реакции присоединения полярных реагентов. Так, фосфаалкен (12) легко при 20°C реагирует с метанолом, при этом протонирование осуществляется по атому углерода связи P=C:

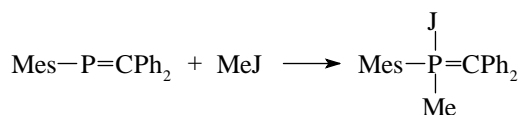


Однако в других случаях возможна противоположная ориентация метоксильной группы и протона: аминозамещенный фосфаалкен (13) присоединяет метанол таким образом, что протон оказывается связанным с атомом фосфора:

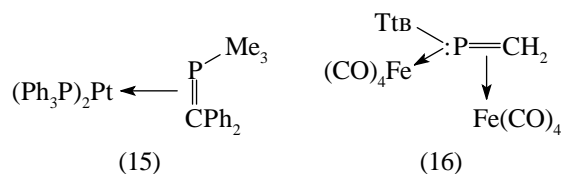
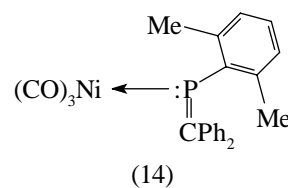


Характер присоединения метанола (и других полярных реагентов) по связи P=C фосфаалкенов, следовательно, зависит от природы заместителей при атомах, связанных кратной связью.

Специфической особенностью фосфаалкенов, отличающих их от олифинов, является их склонность вступать в реакции присоединения, в которых обе части присоединяющейся молекулы ориентируются к одному и тому же центру – атому фосфора. Так, взаимодействие уже знакомого нам фосфаалкена (12) с иодистым метилом идет с сохранением двойной связи P=C, но координационное число фосфора возрастает от двух до четырех:



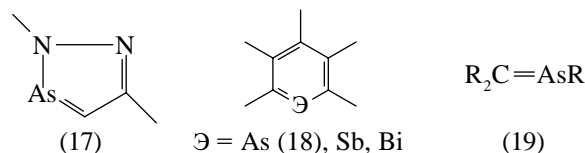
Сочетая в себе черты фосфинов, с одной стороны, и типичных π-систем – с другой, фосфаалкены образуют комплексы с переходными металлами. В одних из них (14) атом фосфора с неподеленной парой выступает в качестве n-донора.



Такой тип координации характерен для производных трехкоординированного фосфора, например фосфинов. В комплексах (15) проявляются π-донорные свойства кратной связи фосфор–углерод, которые обнаруживают и обычные олефины. Наконец, в биметаллических комплексах (16) используются обе эти электронодонорные группировки фосфаалкенов. Более подробная характеристика фосфаалкенов и -алкинов дана в [4].

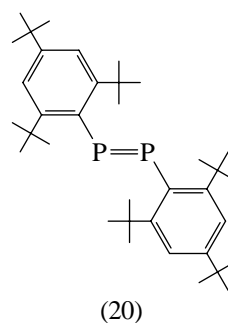
#### Другие элементарные алкены – производные элементов V группы

Мышьякорганические алкены изучены в значительно меньшей степени; в общем случае циклические, особенно ароматические производные мышьяка – арсолы, например диазаарсол (17) и арсабензол (18), более устойчивы, чем арсаалкены (19), и поэтому исследованы полнее.



Синтезированы все элементарные бензолы, включающие элементы подгруппы азота: фосфа-, арса-, стиба- и висмабензолы.

Для арсаалкенов характерны те же реакции, что и для их фосфорных аналогов, однако соединения мышьяка более активны. Подробнее об этом типе элементарных алкенов можно узнать из обзора [3].

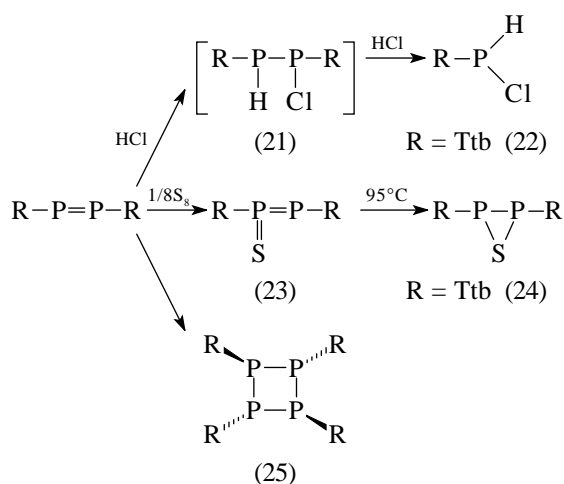


Элементоорганические аналоги олефинов со связями Э=Э представлены лишь немногими примерами. Синтезированы вещества, в которых двойной связью связаны одинаковые или различающиеся атомы элементов IV и V групп Периодической системы. Наиболее подробно изучен относительно многочисленный (несколько десятков примеров) тип соединений фосфора и мышьяка, содержащих связи P=P (дифосфены) и As=As (диарсены).

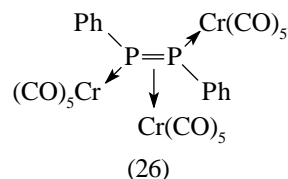
Первый кинетически стабилизированный фосфорный аналог стильбена – бис(2,4,6-трис-третбутилфенил)дифосфен (20) получен в 1981 году М. Йошифуи с сотрудниками.

Наблюдается значительная аналогия в химических свойствах фосфалкенов и дифосфенов, однако последние обладают специфическими свойствами, обусловленными низкой полярностью и относительно малой прочностью связи фосфор–фосфор. Так, взаимодействие с хлористым водородом не останавливается на стадии присоединения по связи P=P, а проходит с разрывом этой связи до хлорфосфина (22).

Присоединение серы сопровождается образованием моносульфида (23), который при нагревании переходит в тиадифосфиран (24). Дифосфены с не слишком объемными заместителями, как и фосфалкены, подвержены циклодимеризации, при этом получают циклотетрафосфины (25).



Синтезированы также многочисленные *n*-, *π*- и *n,π*-комплексы дифосфенов, аналогичные соединениям (14)–(16). В комплексе (26) использованы все координационные возможности дифосфена: атомы фосфора с их неподеленными электронными парами и *π*-система непредельного фрагмента образуют донорно-акцепторные связи с хромкарбонильными группировками.

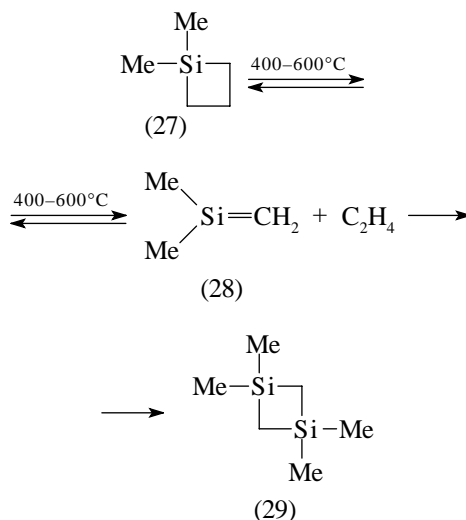


## ЭЛЕМЕНТААЛКЕНЫ – ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

За последние два десятилетия были синтезированы органические производные кремния, германия и олова, содержащие связи Si=C, Si=Si, Ge=C, Ge=Ge, Si=N, Ge=N, Ge=P, Sn=C, Sn=P, из которых наиболее стабильны дисилены R<sub>2</sub>Si=SiR<sub>2</sub> и дигермены R<sub>2</sub>Ge=GeR<sub>2</sub>. Другие типы соединений этой группы представлены лишь отдельными примерами, и их свойства изучены мало.

### Силены и гермены

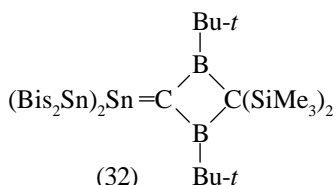
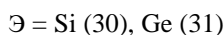
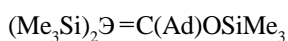
Впервые эти соединения со связями Si=C и Ge=C соответственно были получены при высокотемпературном разложении циклических соединений в виде крайне неустойчивых промежуточных веществ, которые, димеризуясь, образуют стабильные четырехчленные дисила- и дигермациклобутаны. Так, в результате пиролиза силациклобутана (27) получен четырехчленный циклический дисилан (29), который не может образоваться иначе как путем циклодимеризации промежуточно возникающего силена (28).



Аналогичным образом были получены доказательства возможности образования нестабильного гермена в результате пиролиза соответствующих соединений германия.

Что касается устойчивых при комнатной температуре элементаалкенов с атомами IV группы, то лишь в последние годы были синтезированы

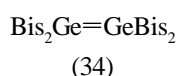
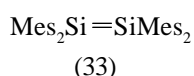
относительно стабильные сила- (30), герма- (31) и станнаалкены (32).



Устойчивость таких неопределенных производных IV группы достигалась путем кинетической стабилизации за счет введения к двойной связи весьма объемных заместителей. Химические свойства этих соединений практически не изучены.

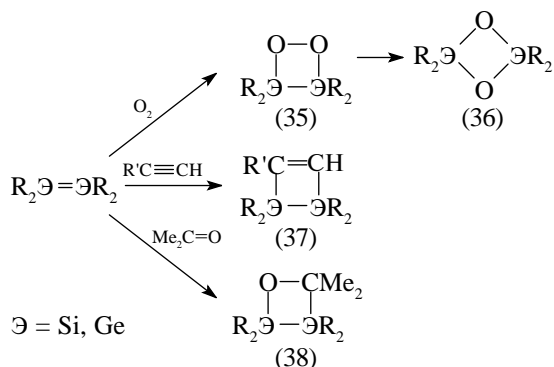
### Дисилены и дигермены

В отличие от элементарных алкенов их диэлементарные аналоги со связями Si=Si – дисилены и Ge=Ge – дигермены получены в виде как короткоживущих промежуточных соединений (интермедиатов), так и стабильных веществ, что позволило подробно изучить их свойства. Первый стабильный дисилен (33) получен Р. Вестом в 1981 году в виде желтых кристаллов.



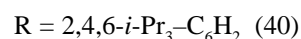
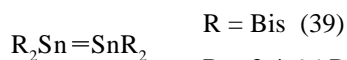
Дигермен (34) синтезирован в 1984 году П. Хичкоком с сотрудниками. Вслед за этими первыми примерами термически стабильных, хотя и весьма чувствительных к кислороду и влаге воздуха диэлементарных алкенов описаны их многочисленные аналоги с объемными группировками у фрагмента Э=Э.

Как и все элементарные алкены, дисилены и дигермены весьма реакционноспособны и легко вступают в многочисленные реакции присоединения. Однако, обладая относительно непрочной кратной связью элемент–элемент, они способны реагировать весьма необычным образом. Так, окисление кислородом позволяет получить 1,2-диоксетаны (35), которые далее изомеризуются в симметричные диоксиды (36).



Замещенные ацетилены путем реакции циклоприсоединения переводят их в диэлементарные алкены (37), а ацетон, который обычно инертен в реакциях циклоприсоединения, легко образует дигерма- и дисилаоксетаны (38).

Получены также дистаннены, устойчивость которых сильно зависит от структуры заместителя R. Если кремнийзамещенный дистаннен (39) устойчив лишь в твердом состоянии, то его арильный аналог (40) стабилен также и в растворах.

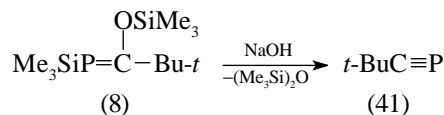


Более подробные сведения о диэлементарных алкенах можно почерпнуть в обзорах [5, 6].

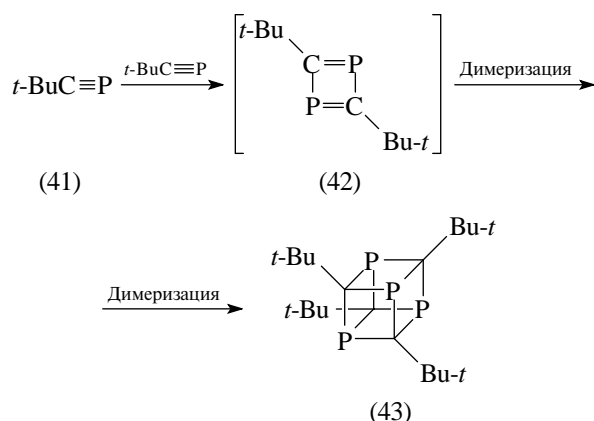
### ЭЛЕМЕНТААЛКИНЫ

Элементарные аналоги ацетилена, включающие тройную связь с участием элементов IV группы, неизвестны. Получен лишь один арсаалкин  $\text{TbC}\equiv\text{As}$  [3], тогда как химия фосфаалкинов  $\text{RC}\equiv\text{P}$  в последнее десятилетие развивается достаточно интенсивно.

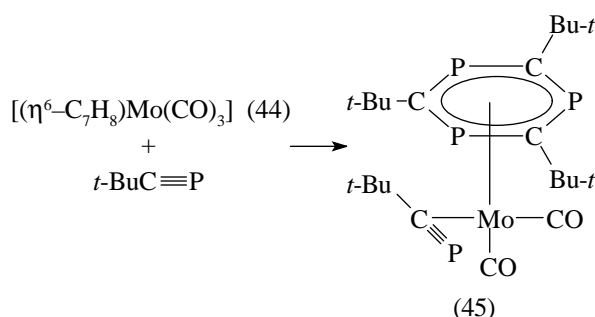
С тех пор как в 1981 году Г. Беккер, используя реакцию элиминирования гексаметилдисилоксана  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  при щелочном термическом разложении фосфаалкена (8), получил первый стабильный фосфаалкин – *трет*-бутилфосфаэтин (41) (бесцветная жидкость с  $T_{\text{кип}} = 61^\circ\text{C}$ ), круг стабильных фосфаалкинов был существенно расширен за счет использования разнообразных объемных заместителей у атома *sp*-гибридного углерода.



К настоящему времени число идентифицированных фосфаалкинов превышает три десятка, однако для изучения химических и физико-химических свойств этих веществ чаще всего используют именно фосфаацетилен (41). В обзоре [2], в котором приводятся многочисленные сведения об этом типе веществ, фосфаалкины названы новыми строительными блоками в синтетической химии. Действительно, будучи весьма химически активными, фосфаалкины вступают в многочисленные, подчас весьма необычные реакции, из которых важнейшими следует признать реакции циклоприсоединения. Круг таких превращений довольно широк. В качестве примера приведем их реакции цикломеризации и циклотримеризации. Димеризация фосфаацетилена по схеме “голова к хвосту” приводит к неустойчивому четырехчленному фосфорорганическому диену (42), который, в свою очередь, димеризуясь, образует необычную циклическую структуру – тетрафосфакубан (43) – тетрамер исходного “строительного блока” – фосфаацетилена (41).



Интересные результаты получены при исследовании тримеризации  $t\text{-BuC}\equiv\text{P}$  в координационной сфере переходных металлов [4]. Взаимодействие молибденового комплекса (44) с фосфаацетиленом происходит с образованием фосфорорганического аналога бензола, который координирован с центральным атомом металла в комплексе (45).



При этом еще одна молекула исходного непредельного вещества, будучи связанной координационной связью с атомом молибдена, как бы готова к использованию в качестве строительного блока. Таким образом, в координационной сфере металла происходит своеобразная внутрикомплексная сборка необычных сложных циклических молекул.

Химия элементарных алкенов и алкинов – сравнительно молодая область химии, но она удивляет своими необычными, уникальными возможностями. Особенно интересны и перспективны ее синтетические аспекты: обладая исключительно высокой реакционной способностью, эти вещества способны превращаться в новые, ранее неизвестные молекулы с непривычной, часто не имеющей аналогов в классической химии структурой. Мы еще не знаем, какими новыми, пока неизвестными свойствами будут обладать материалы, которые когда-нибудь будут из них получены. Ведь и тогда, когда были получены первые полимеры, никто не мог даже предположить, к каким удивительным последствиям это приведет, как изменит человеческую цивилизацию.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Марковский Л.Н., Романенко В.Д., Рубан А.В. Химия ациклических соединений двухкоординированного фосфора. Киев: Наук. думка, 1988. 270 с.
2. Regitz M. // Chem. Rev. 1990. Vol. 90, № 1. P. 169–190.
3. Дианова Э.Н., Заботина Е.Я. // Успехи химии. 1991. Т. 60, вып. 2. С. 317–338.
4. Черкасов Р.А. // Металлоорганическая химия. 1989. Т. 2, № 1. С. 13–25.
5. Barrau J., Escudie J., Satge J. // Chem. Rev. 1990. Vol. 90, № 1. P. 283–319.
6. West R. // Angew. Chem. 1987. Bd. 99, № 12. S. 1231–1241.

\* \* \*

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 600 научных публикаций в зарубежной и отечественной печати.